# МИР ГОРНОЙ КНИГИ

## ИЗДАНИЕ ОСУЩЕСТВЛЯЕТСЯ ГІРИ СОДЕЙСТВИИ:



Издательства «Горная книга»

Инвестиционного фонда поддержки горного книгоиздания, проект ГИАБ-3449-20

# РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ Горного информационноаналитического бюллетеня

#### Главный редактор

В.Н. ЗАХАРОВ — ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР ГИАБ, доктор технических наук, профессор, директор ИПКОН РАН, председатель ученого и член диссертационного советов ИПКОН РАН, экспертного совета РФФИ, Москва, Россия

#### Члены редколлегии

**В.Л. ШКУРАТНИК** — ЗАМЕСТИТЕЛЬ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА ГИАБ, доктор технических наук, профессор, МГИ НИТУ «МИСиС», Москва, Россия

Н.А. ГОЛУБЦОВ — ЗАМЕСТИТЕЛЬ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА ГИАБ, руководитель рабочей группы ГИАБ, издательство «Горная книга», Москва, Россия

П.Б. АВДЕЕВ — доктор техн. наук, профессор, ЗабГУ

В.Н. АМИНОВ — доктор технических наук, профессор, Петрозаводский ГУ, Петрозаводск, Россия

С.И. АРБУЗОВ — доктор геол.-мин. наук, профессор, Томский ПУ

В.А. АТРУШКЕВИЧ — доктор технических наук, профессор кафедры «Технологии подземной разработки рудных и нерудных месторождений», директор Центра усовершенствования горных инженеров МГИ НИТУ МИСиС, Москва, Россия

**А.А. АБРАМОВ** — доктор технических наук, профессор, МГИ НИТУ «МИСиС», Москва, Россия

А.А. БАРЯХ — академик РАН, доктор технических наук, профессор, директор Горного института УрО РАН, Пермь, Россия

С.П. БАХАЕВА — доктор технических наук, профессор кафедры маркшейдерского дела и геологии Куз ГТУ, Кемерово, Россия А.П. ВЕРЖАНСКИЙ — доктор технических наук, профессор, генеральный директор Некоммерческого партнёрства «Горнопромышленники России». Москва. Россия

С.Д. ВИКТОРОВ — доктор технических наук, профессор, руководитель отдела, заместитель директора по научной работе, ИПКОН РАН, Москва, Россия

**В.А. ВИННИКОВ** — доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой ФизГео НИТУ «МИСиС», Москва, Россия

В.А. ГАЛКИН — доктор техн. наук, профессор, НИИОГР

**В.И. ГАЛКИН** — доктор технических наук, профессор кафедры «Горное оборудование, транспорт и машиностроение» НИТУ «МИСиС», Москва, Россия

**А.Б. ЖАБИН** — доктор техн. наук, профессор кафедры «Геотехнология и геотехника» Тульского ГУ, руководитель Тульского отделения Академии горных наук, Тула, Россия

**Н.В. ЖУРАВЛЁВА** — доктор техн. наук, Западно-Сибирский испытательный центр

**Н.О. КАЛЕДИНА** — доктор технических наук, профессор, МГИ НИТУ «МИСиС», Москва, Россия

**Д.Р. КАПЛУНОВ** — член-корреспондент РАН, доктор технических наук, профессор, ИПКОН РАН, Москва, Россия

Н.М. КАЧУРИН — доктор техн. наук, профессор, Тульский ГУ

И.Л. КРАВЧУК — доктор технических наук, директор Челябинского филиала ИГД УрО РАН, Челябинск, Россия

С.С. КУБРИН — доктор технических наук, профессор, зав. лабораторией «Геотехнологических рисков при освоении газоносных угольных и рудных месторождений», ИПКОН РАН, Москва, Россия

**М.В. КУРЛЕНЯ** — академик РАН, исполняющий обязанности директора Института горного дела им. Н.А. Чинакала СО РАН, Новосибирск, Россия

А.А. ЛАВРИНЕНКО — доктор технических наук, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией Комплексной переработки нетрадиционного минерального сырья, ИПКОН РАН, Москва, Россия

А.В. ЛЯХОМСКИЙ — доктор техн. наук, профессор, МГИ НИТУ «МИСиС», Москва, Россия

Л.А. НАЗАРОВА — доктор физико-математических наук, Институт горного дела им. Н.А. Чинакала СО РАН

А.В. НАСТАВКИН — кандидат геол.-мин. наук, доцент, зав. кафедрой, ЮФУ

В.Н. ОПАРИН — член-корреспондент РАН, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий отделом Института горного дела им. Н.А. Чинакала СО РАН, заведующий кафедрой Геомеханики ГГФ НГУ, Новосибирск, Россия

**С.Н. ПОДОБРАЖИН** — доктор технических наук, ведущий эксперт Отдела по надзору за открытой угледобычей и обогащению угля, «РОСТЕХНАДЗОР», Москва, Россия

**И.Ю. РАССКАЗОВ** — член-корр. РАН, доктор технических наук, профессор Тихоокеанского государственного университета, директор ИГД ДВО РАН, Хабаровск, Россия

В.В. РУДЕНКО — доктор техн. наук, профессор, МГИ НИТУ «МИСиС»

**Г.П. СИДОРОВА** — доктор техн. наук, профессор, ЗабГУ

С.А. СИЛЮТИН — кандидат техн. наук, СУЭК

С.А. ЭПШТЕЙН — доктор технических наук, профессор, МГИ НИТУ «МИСиС», руководитель ЦКП ИОМС, Москва, Россия

Журнал основан в 1992 г.

ISSN 0236-1493

# ГОРНЫЙ

ИНФОРМАЦИОННО-АНАЛИТИЧЕСКИЙ БЮЛЛЕТЕНЬ

(НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ)

# MINING INFORMATIONAL AND ANALYTICAL BULLETIN

(SCIENTIFIC AND TECHNICAL JOURNAL)

# **КАМЧАТКА-10**

СПЕЦИАЛЬНЫЙ ВЫПУСК 46



2020

#### УДК 622 ББК 33 К18

Книга соответствует «Гигиеническим требованиям к изданиям книжным для взрослых» СанПиН 1.2.1253-03, утвержденным Главным государственным санитарным врачом России 30 марта 2003 г. (ОСТ 29.124—94). Санитарно-эпидемиологическое заключение Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека № 77.99.60.953.Д.014367.12.18

Камчатка-10: Горный информационно-аналитический бюлле-К18 тень (научно-технический журнал). — 2020. — № 12 (специальный выпуск 46). — 432 с. — М.: Издательство «Горная книга».

#### ISSN 0236-1493 (в пер.)

Представлены новые результаты комплексных геолого-геофизических исследований в области металлогении никеленосных провинций Дальнего Востока. Дана сравнительная характеристика и освещены особенности химических составов сульфоарсенидов платиноидов из медноколчеданных и сульфидных кобальт-медно-никелевых руд, а также россыпей платиноидов, связанных с мафит-ультрамафитовыми формациями Камчатки и Корякии. Представлены новые данные, полученные с применением электронной микроскопии и рентгеновской порошковой дифрактометрии, по химическому составу и структуре Mq-Fe-Mn амфиболов из рудопроявления Аннабергитовая Шель и амфиболовых перидотитов Кувалорогской интрузии. Приведены сведения о геолого-структурной позиции, строении и составе руд сульфидных медно-никелевых месторождений востока Азиатского континента. Представлена новая глубинная модель для района Авачинской группы вулканов и Толмачевского активного магматического центра, созданная в результате комплексной интерпретации геологических и геофизических данных. Оценены перспективы обнаружения на Юго-Западной Камчатке не только прибрежно-морских россыпей золота, но также россыпей аллювиального и водно-ледникового генезиса.

Приведены данные о бактериально-химическом растворении сульфидных минералов медно-никелевых руд, способах переработки и кинетических моделях процессов в реакторах. Представлен анализ конструкций реакторов с механическим перемешиванием периодического и непрерывного действия, используемых в биовыщелачивании сульфидных руд и охарактеризованы ключевые проблемы, связанные с их эксплуатацией.

Представлены новые результаты извлечения и использования ценных компонентов из гидротермальных растворов современных геотермальных систем, технологии комплексного освоения геотермальных ресурсов Камчатского края, а также тепловых и минеральных ресурсов близповерхностных очагов магматогенных геотермальных систем.

Для научных и инженерно-технических работников горнодобывающей отрасли, аспирантов и студентов горных и геологических специальностей вузов, а также специалистов в области освоения геотермальных систем, разработки геотермальных месторождений и геотермальной энергетики

> УДК 622 ББК 33

ISSN 0236-1493

© Коллектив авторов, 2020 © Издательство «Горная книга», 2020 © Дизайн книги. Издательство «Горная книга», 2020 ГИАБ. Горный информационно-аналитический бюллетень / MIAB. Mining Informational and Analytical Bulletin, 2020;12/46:5–25

УДК 553.411 (571.61)

## В.Е. Кунгурова

## ЗОЛОТОНОСНЫЕ ПРИБРЕЖНО-МОРСКИЕ РОССЫПИ ПОБЕРЕЖИЙ ЮГО-ЗАПАДНОЙ КАМЧАТКИ И ПОЛУОСТРОВА АЛЯСКА

Аннотация: Повышенный интерес к широко распространенным на побережьях и шельфах многих стран россыпям полезных ископаемых предопределяет необходимость систематического обобщения имеющихся по ним материалов с целью освещения условий их формирования и размещения, выявления возможностей введения в эксплуатацию. Приведено описание и дана сравнительная характеристика прибрежно-морским золотоносным россыпям золота, расположенным на югозападном побережье Камчатки и полуострова Аляска (Ном, районы Якатага, Якутат, бухта Литуя). Использованы авторские материалы, а также доступные данные, опубликованные в научной и периодической печати, на интернет-сайтах. Условия формирования золотоносных отложений современного пляжа и мелководной зоны шельфа Юго-Западной Камчатки и залива Аляска очень похожи. Россыпи золота имеют небольшие размеры и прямую связь с промежуточными коллекторами, являясь основой для определения прогнозной перспективности территории шельфа. Это приобретает актуальность в связи с проблемой освоения минеральных ресурсов зон перехода от континента к океану. Наличие в Номском районе значительных площадей с промышленной золотоносностью свидетельствует о перспективности прибрежно-морских образований, сформированных в аналогичной обстановке и возможности обнаружения на побережье Юго-Западной Камчатки не только современных морских россыпей золота на пляже и шельфе, но и россыпей аллювиального и водно-ледникового генезиса.

*Ключевые слова*: Камчатка, залив Аляска, прибрежно-морские россыпи золота, пляж, мелководный шельф.

**Для цитирования**: *Кунгурова В.Е.* Золотоносные прибрежно-морские россыпи побережий Юго-Западной Камчатки и полуострова Аляска // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2020. – № 12 (специальный выпуск 46). – С. 5–25. DOI: 10.25018/0236-1493-2020-12-46-5-25.

#### Введение

Процессы, ведущие к образованию отложений прибрежно-морских россыпей тяжелых минералов, в том числе золота, обычно начинаются далеко от побережья. Исходные золотосодержащие породы подвергаются выветриванию, эрозии и затем транспортируются ручьями, реками, ледниками на значительные расстояния, где и отлагаются

© В.Е. Кунгурова , 2020

в различных прибрежных средах. В результате эффективной работы волн, прибрежных течений, приливов, ветра, активно участвующих в переработке береговых отложений, происходит сортировка минералов на основе различий их удельного веса, размера, что приводит к образованию линзовидных прослоев осадков, обогащенных тяжелыми минералами. Они образуются в определенных местах, где геологические и гидрологические условия благоприятны для их концентрации.

В настоящее время в мире растет экономический интерес и проводятся исследования прибрежно-морских россыпей во многих странах: в Австралии, Канаде, США, Новой Зеландии, Индии, Китае, Южной Африке, Шри-Ланка, на Мадагаскаре и др. Такие тяжелые минералы, как ильменит, рутил, циркон, алмаз, золото образуют россыпи на пляже и шельфе и являются важным источником сырья, особенно титаносодержащие рудные минералы. Комплексность этих россыпей увеличивает их ценность.

Перспективными с точки зрения выявления промышленных россыпей золота на пляже и в мелководной зоне шельфа являются золотоносные образования побережья Юго-Западной Камчатки на Дальнем Востоке России (рис. 1). Условия их формирования очень похожи на те, которые существовали и на побережье залива Аляска (районы Якатага, Якутат, бухта Литуя), а также в Номском районе, где были обнаружены значительные площади с промышленной золотоносностью морских, аллювиальных отложений, залегающих на ледниковых.



Рис. 1. Схема расположения прибрежно-морских россыпей золота побережий Юго-Западной Камчатки и п-ова Аляска (на тектонической основе по [1]): 1 — древние платформы, 2 — складчатые и складчатоглыбовые структуры Тихоокеанского подвижного пояса, 3 — окраинные моря, 4 — котловины океанов, 5 — глубоководные желоба, 6 месторождение Ном (а) и его номер (1); золотоносные образования (б): Юго-Западной Камчатки (2), залива Аляска (3). Повышенный интерес к этому типу россыпей предопределяет необходимость систематического обобщения имеющихся материалов с целью освещения условий, закономерностей их формирования, усовершенствования методов поиска и разведки, выявления возможностей введения их в эксплуатацию.

# Золотоносные прибрежно-морские образования побережья Западной Камчатки

На Дальнем Востоке России недостаточно исследованными, но потенциально перспективными, являются золотоносные прибрежно-морские образования охотоморского побережья Юго-Западной Камчатки. Поставщиками ценных компонентов в россыпи являются рудопроявления, расположенные в пределах Камчатского срединного массива. Проявления рудной минерализации связаны с интрузивами мезозойского и кайнозойского возраста и относятся преимущественно к россыпеобразующим золото-кварц-малосульфидной, кварцсульфидной и, в меньшей степени, сульфидной медно-никелевой формациям. Начиная с плиоцена, происходили колебания уровня Мирового океана, чередование ледниковых и межледниковых эпох на фоне постоянного воздымания питающей провинции [2, 3]. Золотоносный аллювий выносился реками в западном направлении, к охотоморскому побережью Камчатки. В качестве промежуточных коллекторов золота на пути формирования современных прибрежно-морских россыпей служили ледниковые и водно-ледниковые образования, а также осадки плейстоценовых гляциоэвстатических трансгрессий моря, формировавшиеся за счет переработки морен.

Активный гидродинамический режим моря способствовал размыву промежуточных коллекторов золота, обнажающихся в береговых обрывах, подводном береговом склоне и концентрации тяжелых минералов, в т.ч. золота, на благоприятных участках пляжа и мелководного шельфа.

Работы по выяснению общих закономерностей размещения морских россыпей, изучению золотоносности современных пляжевых и террасовых отложений на западном побережье Камчатки начались со второй половины 60-х годов [4, 5, 6]. В 1974—1978 гг. общепоисковые и детально-поисковые работы на пляже и шельфе были продолжены Камчатской партией Тихоокеанской морской экспедиции Приморского территориального геологического управления [2, 7]. Была установлена повсеместная золотоносность отложений прибрежной зоны.

Комплекс работ по разработке методики поисков и оценки россыпей с мелким золотом, оценке перспектив добычи, проводились сотрудниками Центрального научно-исследовательского геологоразведочного института цветных и благородных металлов) в 1968 г., в 1985 г., а затем в 1997 – 1999 гг. Научно-исследовательским геотехнологическим центром ДВО РАН совместно с АмурКНИИ ДВО РАН.

В геологическом отношении район исследований входит в состав Большерецкой впадины, которая в свою очередь, является элементом Западно-Камчатского тылового прогиба.

Современная береговая линия состоит из совокупности береговых аккумулятивных и абразионных форм, подверженных волновому воздействию (рис. 2). Она включает подводный береговой склон, современные береговые аккумулятивные формы, прислоненные пляжи, абразионные обрывы.

Золотоносные пласты, образующиеся на прибрежно-морских участках, имеют мощность 10-150 см и состоят из переслаивания маломощных слойков (0,1—0,3 см) гравия и средне- крупнозернистого песка, обогащенного магнетитом, гранатом, золотом. Они вытянуты вдоль берега на несколько километров, располагаются как на поверхности, так и на глубине до 2,0 м. Размер частиц золота колеблется от < 0,07 до 6 мм.

Выявлены россыпи подводного берегового склона и современные пляжевые россыпи, формирующиеся на современном этапе развития побережья за счет интенсивной абразии золотоносных неоген-четвертичных пород.

Пляжевые россыпи. Золотоносность пляжей зависит от гидродинамической обстановки и находится в постоянном взаимодействии с отложениями прибрежной зоны суши и подводного берегового склона.

Современные пляжевые отложения представлены чередующимися прослоями и линзами разнозернистых песков, гравия, гальки; четвертичные — ледниковыми, водно-ледниковыми валунно-галечно-суглинистыми образованиями, а также озерно-болотными торфяными, аллювиальными отложениями. Из более древних встречены плиоценовые галечники с песчаным заполнителем, а также обнажающиеся на некоторых участках береговых обрывов (под ледниковыми отложениями) плиоценовые аллювиальные пески и конгломераты [2, 8, 9].

Наиболее изученным является район, расположенный между устьями pp. Большая и Утка (рис. 2). Берег здесь является абразионноаккумулятивным образованием, где преобладают абразионные участки с преобладающим развитием пляжей неполного профиля шириной 20-70 м, чередующихся с аккумулятивными.

Золотоносные титаномагнетитовые сублиторальные россыпи на участках абразионного берега состоят из вытянутых параллельно береговой линии нескольких зон (до трех), обогащенных тяжелыми минералами. Ширина этих зон колеблется от первых десятков сантиметров до первых метров, длина — от первых метров до первых километров. Непосредственно на поверхности пляжа выявлены высокие содержания золота (до 7925 мг/м<sup>3</sup>). В тыловых зонах, в поперечном сечении отложений пляжа, на глубине от 1 до 3,5 м, встречены захороненные слойки шлиха мощностью первые сантиметры с содержаниями золота до 1 г/м<sup>3</sup>. При весьма неравномерном распространении полезного компонента повышенные концентрации золота (> 100 мг/м<sup>3</sup>) зафиксированы в подошве современных морских отложений в тыловой зоне пляжей неполного профиля, располагающихся у абразионных уступов, выработанных в ледниковых и водно-ледниковых отложениях. Они прослеживаются с перерывами вдоль всего абразионного берега.

Пляжи, расположенные у этих берегов, в зависимости от ширины, находятся в разных морфодинамических условиях, о чем свидетельствует положение золотоносного пласта в разрезе отложений. Он обнажается, выходя на поверхность у основания абразионного уступа, в пляжах шириной 20 – 30 м, которые испытывают относительный дефицит наносов и, соответственно, минимальную мощность современных отложений. На пляжах шириной 30 – 70 м этот пласт, как правило, перекрыт горизонтом слабозолотоносных отложений.

На узких абразионных пляжах (20 – 30 м), причлененных к пляжу, за счет активной волновой переработки отложений клифа и бенча в тыловой зоне пляжа у основания клифа образуется четко выраженный сине-черный ореол гранат-магнетитового шлиха шириной 2 – 5 м, мощностью до 10 см. Размер золотин от 0,1 до 2 мм. По профилю Л-0 и Л-10 в поверхностном слое, у клифа, встречены содержания золота 1330, 6500 мг/м<sup>3</sup> (рис. 2). Эти зоны, обогащенные тяжелыми минералами, могут эродироваться вместе с материалом пляжа во время штормов и вновь образовываться при их затухании. Формирование промышленно-значимых россыпей маловероятно в связи с размываемостью их штормами. Пляжи характеризуются минимальной мощностью современных морских отложений.

На пляжах шириной 30 — 50 м на участке абразионного берега от мыса Левашова до р. Митога выделяется три зоны (фронтальная, средняя и приклифовая), обогащенные тяжелыми минералами и золотом (рис. 3).

Вытянутые струи гранат-магнетитового шлиха фронтальной зоны имеют длину 10-40 см, ширину -2-5 см, содержания золота обычно составляет 5 мг/м<sup>3</sup>, в отдельных случаях -20-50 мг/м<sup>3</sup>. В средней части пляжа наблюдаются пятна и полосы шириной до 1 м и длиной до 10-15 м; количество золота возрастает здесь до 120-150 мг/м<sup>3</sup>,

составляя в среднем 30 — 60 мг/м<sup>3</sup>. В приклифовой зоне отдельные ореолы достигают ширины 2 — 3 м, протяженности десятки и сотни м, в отдельных случаях до 1800 м; содержание колеблется в пределах 40 — 190 мг/м<sup>3</sup>, достигая 2675 мг/м<sup>3</sup> [7]. Максимальное количество золота встречено в пробах по профилю Л-11 ш5 в нижней части разреза (рис. 3) — 3249 мг/м<sup>3</sup> [3].









Рис. 3. Схематические геологические разрезы южной части района исследований по профилям Л-8 (абразионно-аккумулятивный участок пляжа с маршем), Л-9 (аккумулятивный участок пляжа), Л-11 (абразионный участок пляжа)

В междуречье Митога-Насекина прослежена приплотиковая россыпь длиной около 6000 м. Содержание золота в продуктивном пласте мощностью 0,5 м колеблется от 175 до 37821 мг/м<sup>3</sup>, в среднем 1029 мг/м<sup>3</sup> [7].

В районе устья р. Утка (рис. 2) за счет активной волновой переработки золотоносных береговых отложений мореноподобной толщи, у основания абразионного уступа, с поверхности пляжа из естественного гранат-магнетитового шлиха шириной 2—5 м, мощностью 10 см, встречено золото размером 2—3 мм. Содержания в одной из проб составили 18710 мг/м<sup>3</sup>. В 750 м севернее устья р. Утка из естественного шлиха в двух пробах установлено золото в количестве 378000 мг/ м<sup>3</sup> и 505000 мг/ м<sup>3</sup>, что говорит о наличии единичных локальных гнезд с весьма высоким содержанием золота на фоне рядовых содержаний в шурфах 40—110 мг/м<sup>3</sup> [7].

Абразионно-аккумулятивные пляжи шириной 50—70 м имеют в приклифовой зоне аккумулятивную берму — марш, возвышающийся над пляжем на 0,5—1,0 м. Отложения марша состоят из чередующихся песчано-гравийных слоев и глинистых прослоев; на поверхности последних находятся гранат-магнетитовые шлихи с содержанием золота от 10 до 200 мг/м<sup>3</sup> [6]. По разрезу прослеживается до 9 захороненных слойков гранат-магнетитового золотосодержащего шлиха. В шурфе глубиной 1 м по профилю Л-8 (рис. 3) содержания золота колеблются по разрезу от 240 до 760 мг/м<sup>3</sup> [3, 7]. На участках абразионно-акумулятивных пляжей имеются благоприятные условия для сохранения проаллювиальных россыпей в тыловой части маршей и для создания собственно пляжевых многоярусных россыпей в их фронтальной части [10].

Пляжи полного профиля, которые развиты на участках аккумулятивных берегов, характеризуются продвинутыми в прибрежную низменность песчаными барами высотой до 1,5 м. Шлиховые ореолы разубожены, не имеют четких границ. На пляжах полного профиля, развитых на участках аккумулятивных берегов, повышенные концентрации золота приурочены к зоне заплеска волн в период сильных штормов, при этом наиболее высокие содержания металла (до 295 мг/ м<sup>3</sup>) тяготеют к плотиковой части пляжевых отложений. В целом, в аккумулятивных телах содержание золота колеблется в пределах 10 – 60 мг/ м<sup>3</sup> [3, 10]. На аккумулятивных пляжах трудно ожидать формирования существенных россыпей, так как литодинамические условия на этих пляжах не способствуют концентрированию тяжелых минералов; сказывается удаленность от золотосодержащих водно-ледниковых и палеоаллювиальных отложений береговых террас.

Кроме того, на различных геоморфологических уровнях в аллювии под плейстоцен-голоценовыми отложениями встречены повышенные содержания золота (280 – 460 мг/м<sup>3</sup>) [7]. Это указывает на возможность выявления в прибрежно-морской зоне палеоаллювиальных россыпей.

Россыпи мелководного шельфа. Подводный береговой склон изучен слабо и представляет собой ряд поверхностей террас, выработанных в континентальных отложениях, сформированных в ходе голоценовой трансгрессии. Выделено до 7 геоморфологических уровней, террасовидных поверхностей, характеризующих кратковременные периоды стояния моря. На мелководном шельфе прослеживаются контуры прадолин [2]. Отложения подводного берегового склона представлены галечником, перекрытым разнозернистыми песками.

Повышенные содержания золота (>100 мг/м<sup>3</sup>) обнаружены на береговом склоне от р. Большая до р. Насекина. Здесь выделены обогащенные золотом зоны в виде узких протяженных струй, ориентированные субпараллельно современной береговой линии. Длина их составляет от 1 до 15 км, ширина 0,2 – 1,5 км; содержания золота невысокие, в среднем 22 мг/м<sup>3</sup> на среднюю мощность опробованной массы 0,6 м. В отдельных пробах содержания составляют 186—311 мг/м<sup>3</sup> [7]. Максимальные концентрации золота расположены в пределах древних береговых линий.

В мелководной зоне шельфа на участке побережья рр. Сев. Митога — Утка – Хомутина (рис. 2) выявлена полоса золотоносных отложений шириной 2,5 — 4,0 км протяженностью до 20 км в пределах изобат 5 — 25 м. Ореолы располагаются в форме отрывистых цепочек. Повышенные содержания золота встречаются в пределах глубин –6,2 м (142 мг/м<sup>3</sup>), –23,2 м (650 мг/м<sup>3</sup>), максимальные приурочены к основанию склона (1041 мг/м<sup>3</sup>, 1143 мг/м<sup>3</sup>, 1186 мг/м<sup>3</sup>) [7]. Золото концентрируется в абразионных понижениях, врезах. Распределение его крайне неравномерное. По результатам вибробурения, выполненного на мелководном шельфе, суммарная длина ореолов золота — около 52 км, средняя ширина — 220 м, мощность — 2 м, среднее содержание — 90 мг/м<sup>3</sup>.

Из-за отсутствия технических средств не были оценены перспективы зоны, ограниченной изобатами 0-7,0 м. Недостаточная представительность опробования также не позволила дать объективную оценку золотоносности подводного берегового склона. Наиболее перспективны участки подводного склона, примыкающие к абразионным берегам, сложенных ледниковыми отложениями.

Краткая характеристика золота. Золото прибрежно-морских отложений имеет ярко-желтый, соломенно-желтый цвет. Размеры колеблются от пылеватых до 2 мм; единичные зерна достигают 4 – 5 мм. При этом в одной пробе, как правило, присутствуют выделения всех классов крупности. Форма частиц золота уплощенная, пластинчатая, чешуйчатая, реже это комковатые, стружковидные выделения, с бороздовыми и испещренными штриховыми поверхностями, зеркалами скольжения. Золотины чешуйчатой и хорошо окатанной таблитчатой формы имеют чистую, слабошероховатую, мелкоямчатую поверхность (рис. 4). Тонкое и мелкое золото как правило, с вкрапленниками кварца, других минералов в углублениях и ямках поверхности золотин. Зачастую их поверхность покрыта пленкой гидроокислов железа.

Проба золота в прибрежно-морских россыпях варьирует от 656 до 972 ‰. Высокопробные зерна золота характеризуются зернистым внутренним строением с простыми полисинтетическими двойниками. Для золотин установлено наличие высокопробной оторочки красноватого цвета мощностью 0,01 – 0,07 мм [11]. Отмечаются структуры частичной и полной рекристаллизации в золоте, что может быть связано с переотложением части самородного золота из более древних, чем современный аллювий, отложений.



Рис. 4. Золото пляжевых прибрежно-морских россыпей Юго-Западного побережья Камчатки (увел. x30): хорошо окатанное лепешкообразное, пластинчатое (а), с мелкоямчатой и шероховатой поверхностью; с пленкой гидроокислов железа на поверхности и в углублениях (б), стружковидное, с бороздами (в), комковидное, неправильной формы (г)

## Золотоносные отложения побережья Северной Америки (Аляски)

На побережье Северной Америки выделено множество участков, характеризующихся благоприятными условиями для накопления тяжелых минералов. Всемирно известны современные и древние россыпи южной части п-ова Сьюард (Номский район), прибрежно-морские россыпи золота и платины на побережье залива Аляска: в районе Якатага, Якутат, бухты Литуя-Бэй, о. Кадьяк, на дне залива Кука.

Номский район расположен в южной части полуострова Стьюард, на северном побережье залива Нортон в штате Аляска [12, 13]. Крупнейшие золотоносные россыпи связаны с аллювиальными и прибрежными отложениями плейстоценовых трансгрессий. Коренным источником золота в россыпях Нома служат проявления, расположенные на небольшом удалении от берега в горах Киглуайк. Для многочисленных ручьев и рек, стекающих с гор и несущих свои воды к морю, характерно наличие аллювиальных россыпей благородного металла. Это единственный в мире крупный объект промышленной добычи золота из прибрежноморских россыпей, который эксплуатируется до сих пор [14]. С 1897 по 1962 гг. здесь было добыто золота около 5 миллионов унций [12, 15]. Большая часть этого золота добыта из пляжевых россыпей. Геофизическая, геологическая, геохимическая характеристика суши и прилегающей прибрежной территории подробно изложены в опубликованной литературе [13, 16, 17, 18]. В наибольшей степени пляж золотоносен в районе устьев рек Ном и Снейк. Ширина современного пляжа составляет 75 – 90 м. Прибрежно-морские россыпи представлены отложениями современных пляжей, золотоносными галечниками «Второго», «Третьего», «Промежуточного» пляжей, которые сформировались в результате развития трех трансгрессий (позднеплиоценовой беринговской, нижнеплейстоценовой анвилльской, среднеплейстоценовой пелукской). Отложения затопленных пляжей в интервале глубин 11 – 24 м, тоже золотоносны. Было установлено 12 береговых россыпей, из которых 6 – подводные, 5 – надводные, 1 – на современном пляже (рис. 5, 6). Протяженность по простиранию прибрежно-морских россыпей современного, древнего опущенного и древнего приподнятого побережий около 26 км, в крест простирания – до 18 км. Золото концентрируется в слоях, обогащенных магнетитом, гранатом. Золото в залежах распределено крайне неравномерно.

В россыпях современного побережья золото концентрируется на плотике, сложенном глиной и слюдистыми песками. Золотоносная струя имеет ширину 75 – 90 м, мощность 5 – 45 см. Обогащенные струи расположены в виде прерывистых линз. Золото в них в основном тонкое, хорошо окатанное.

В целом, продуктивные пески и галечники Нома имеют мощность 0,6—1,5 м, содержания золота колеблются от 8 до 150 г/м<sup>3</sup>, золото в основном мелкое. Самые максимальные содержания золота были выявлены в россыпи «Третьего» пляжа — 40930 г/м<sup>3</sup>, хотя большая часть обогащенных струй здесь имела содержание 10 г/м<sup>3</sup> [19]. Здесь же наблюдалась и максимальная мощность — до 3,6 м.

Была разработана и в настоящее время применяется технология геоинформационных систем для анализа данных о запасах золота на морских месторождениях в окрестностях Нома [15]. Оценен общий ресурс россыпного золота — от 113767 (с граничным содержанием 1000 мг/м<sup>3</sup>) до 2309664 унций (с граничным отсечением 0 мг/м<sup>3</sup>); средний уровень содержаний — от 0,233 г/м<sup>3</sup> до 1,929 г/м<sup>3</sup> [15].

Начиная с конца XIX века известны современные и древние прибрежно-морские россыпи золота (с содержанием от 2,5 до 60 г/м<sup>3</sup>) и платины (до 4 г/м<sup>3</sup>) на побережье *залива Аляска* в округах Якатага, Якутат, бухты Литуя [19] (рис. 1); присутствует золото в отложениях западного побережья о. Кадьяк; открыто новое месторождение на дне залива Кука.

В Якатагском районе золото было впервые обнаружено в 1897 г. и его добывали на шестикилометровом участке пляжа к востоку от мыса Якатага [20]. Периодически в небольших объемах добыча продолжается и в настоящее время. В районе Якутата золото впервые было отмечено на пляжах в 1886 г. [21] и добывалось в течение нескольких десятилетий в небольших масштабах. На пляжах в районе залива Литуя



Рис. 5. Схема распространения золотоносных россыпей Нома [19]: 1 — аллювиальные и флювиогляциальные отложения современных долин; 2 — прибрежно-морские пески и галечники «Второго пляжа»; 3 — ледниковые образования; 4 — илы и пески эстуариев; 5 — домезозойские осадочнометаморфизованные породы; 6 — граниты; 7 — конус выноса р. Ном; 8 — граница распространения ледниковых образований на дне моря; 9 — россыпи: а — пляжевые в пределах прибрежной равнины, 6 — подводного

берегового склона, в — аллювиальные. Цифры на карте — номера пляжей





образования иллинойского оледенения; 3 — более древние ледниковые;

4 — стратифицированные породы неясного возраста; 5 — сланцы палеозоя;
6 — морские илы и глины; 7 — отложения пляжей

Цифрами на разрезе обозначены пляжи: 1 — современный, 2 — «Второй», 3 — «Третий», 4 — «Четвертый», 5 — «Внешний подводный», 6 —

«Внутренний подводный», 7 — «Промежуточный», 8 — монревилский, 9 — плиоценовый, 10 — 11-метровый, 11 — 21-метровый, 12 — 24-метровый

золото добывалось периодически, начиная с 1867 г. Район Якатага является наиболее перспективным. Здесь из отложений пляжа добывалось золота больше, чем в других местах на побережье залива Аляска. Поисково-разведочные работы на геологические исследования континентального шельфа Юго-Восточной Аляски проводились Геологической службой США и Аляскинским университетом. К сожалению, информация об условиях формирования золота, платины в прибрежной части Аляски скудна.

Рассматриваемый район относится к россыпной мегапровинции Северо-Американских Кордильер [18]. Первичными источниками россыпного золота на пляжах Аляскинского залива являются расположенные по берегам юрско-меловые гранитоиды, с которыми связано россыпеобразующее оруденение золото-кварцевой формации; ультрабазиты и зоны офиолитового меланжа средне-юрского возраста; вулканогенно-плутогенные меловые и преимущественно эффузивные палеоген-неогеновые формации позднемезозойско-раннекайнозойской тектономагматической активизации, с которыми связано формирование низкотемпературных золоторудных проявлений. Большая часть россыпного золота была вовлечена в один или несколько циклов отложений в терригенных кайнозойских формациях региона, прежде чем была переработана и сосредоточена в отложениях пляжа [19]. Золото было перераспределено в ледниковых и ледниково-морских отложениях формации Якатага и других кайнозойских отложениях, которые обнажаются вдоль края залива Аляска и разрушаются в результате абразии.

Пляжи в основном состоят из хорошо сортированных среднезернистых песков. Вдоль большей части побережья залива Аляска встречены концентраты тяжелых минералов красноватого цвета, часто называемые «рубиновым песком», в виде пятен на современных пляжах у линии прилива и у подножия береговых обрывов. Для этих образований характерно высокое содержание граната, магнетита, ильменита, присутствует золото, циркон, рутил, хромит, платина. Самые высокие концентрации золота встречаются вдоль пляжа к западу от мыса Якатага, вдоль коротких пляжей в западной части залива Якутат. Повышенные концентрации тяжелых минералов, в т.ч. золота, часто возникают в верхней, активной части пляжей. После сильных зимних штормов они могут исчезать либо перекрываться новыми порциями отложений в результате изменения профиля пляжа. Поэтому в разрезе пляжевых отложений нередко можно наблюдать несколько линз или прослоев обогащенного золотом концентрата тяжелых минералов. Золото в основном мелкое и очень мелкое, средний размер составляет 0,125 мм [22]. Содержания золота крайне неравномерно, по данным

[23, 24] от 0,14 до 9,4 г/т. В районах, где современные пляжи содержат наибольшее количество золота и тяжелых минералов, концентрации последних достигают до 47 %.

Изучение шельфовой зоны показали, что имеется большая вероятность обнаружения повышенных концентраций тяжелых минералов и золота [19] в местах распространения свиты Якатага — источника большей части россыпного золота при наличии благоприятной геоморфологической и гидродинамической обстановки. Один из таких районов расположен между о. Мидлтон и дельтой р. Коппер.

Для шельфовых районов, граничащих с пляжем и содержащих скопления тяжелых минералов, необходимы дальнейшие исследования. Они могут представлять интерес в будущем, поскольку в настоящее время их добыча может оказаться невыгодной.

#### Обсуждение результатов

На побережье Аляски и Охотоморского побережья Западной Камчатки выявлены россыпи пляжа и мелководной зоны шельфа. Они ориентированы субпараллельно береговой линии. Напротив участков пляжа с повышенными концентрациями тяжелых минералов и золота расположены, как правило, и зоны повышенной золотоносности отложений на подводном береговом склоне. В большинстве случаев, когда известны промышленные пляжевые россыпи (Ном, Калифорния, Южное Приморье и др.), поиски на мелководном шельфе дают хорошие положительные результаты.

В Номском районе это россыпи промышленного масштаба современного и древних пляжей, располагающиеся в основании разреза морских отложений, недалеко от источников их питания. Они образованы, главным образом, относительно мелкими фракциями золота, хотя в них присутствуют и более крупные, весом до 20 г и более. В отличие от районов побережий западной Камчатки и залива Аляска они достаточно хорошо изучены. Основным источником пляжных россыпей Нома служат конусы выноса многочисленных рек и ручьев, содержащих аллювиальные россыпи золота, а также золотоносные ледниковые, водноледниковые, солифлюкционные образования. На подводном береговом склоне при проведении исследований золотоносности донных осадков здесь установлено несколько полос развития пляжных песчано-галечных отложений, образование которых связано с периодами стабилизации береговой линии.

Остаточные галечники, которые лежат на ледниковых отложениях, характеризуются постоянной, хотя и невысокой (70 мг/т) золотоносностью. В единичной пробе концентрация золота достигала 920 мг/м<sup>3</sup> [17]. Это может свидетельствовать в пользу большой вероятности обнаружения в отложениях золотоносных россыпей.

На охотоморском береговом склоне Западной Камчатки гравийно-галечные отложения также содержат повышенные содержания золота — до 90 мг/м<sup>3</sup>. Под толщей современных донных отложений здесь возможно нахождение золотоносных галечников. Мощность алевритового покрова (5 – 10 м), перекрывающего галечники, уменьшается с глубиной (по данным сейсмоакустического профилирования) [7], а на изобате 20 – 25 м они выходят на поверхность.

Золотоносные отложения побережья Западной Камчатки и залива Аляска являются менее изученными и поэтому недооцененными в плане выявления промышленных концентраций золота. Россыпи древних пляжей, таких, как в Номском районе, здесь не выявлены.

Прибрежно-морские россыпи побережья Аляски и Нома расположены недалеко от коренных источников золота, а на охотоморском побережье Камчатки — это россыпи дальнего сноса, находящиеся на удалении > 50 км от рудопроявлений. Удаленность коренных источников не отрицает возможностей образования россыпей в районе побережья, так как здесь повсеместно имеются мощные толщи промежуточных коллекторов золота. Золото из коренных источников вовлекается в один или несколько циклов отложений: сначала в аллювиальные россыпи, затем в терригенные кайнозойские формации региона, прежде чем было переработано и сконцентрировано в отложениях пляжа, где образование ореолов золота и россыпей происходит как за счет донной абразии отложений подводного берегового склона, так и береговой абразии, в результате разрушения золотоносного бенча и клифа.

В целом пляжи залива Аляска и Юго-Западной Камчатки имеют невысокие содержания золота. В отличие от Нома, золото здесь мелкое и очень мелкое, значительная часть которого теряется при обычных способах обогащения. Из тяжелых минералов встречены магнетит, ильменит, гранат. рутил, циркон, хромит. Распределение золота в отложениях крайне неравномерное. Там, где значения сравнительно высокие, объем пляжного материала, содержащего благородный металл, как правило, небольшой. Береговые пляжевые россыпи прослеживаются на некоторое расстояние и на шельфе (до 25 м изобаты). Имеющиеся сегодня данные [2, 19] свидетельствуют о том, что золото вместе с другими тяжелыми минералами являются очень подвижными образованиями. Перемещение и сортировка наносов происходит прежде всего в зоне прибоя вдоль береговой линии пляжа и в мелководной зоне шельфа в высокоэнергетической обстановке. Большая часть россыпей залегает в виде тонких прослоев, линз у линии уреза воды или у основания клифа. На современных пляжах концентрат тяжелых минералов возникает во время сильных штормов и отлагается в верхней части разреза пляжевых отложений. Он может быть полностью размыт во время следующих штормов или перекрыт новыми порциями наносов. Анализ содержаний золота в результате опробования донных отложений на площади Юго-Западной Камчатки [2, 7] показал, что значительная часть ореолов золота приурочена к тыловым зонам подводных морских террас.

Пляжная добыча золота вдоль залива Аляска свидетельствует о том, что количество золота, которое может быть сохранено на пляже, достигает пика в течение нескольких десятилетий. Имеющиеся данные [19] свидетельствуют о том, что золото теряется с пляжей в море. Но благоприятные для накопления золота зоны мелководья не были исследованы, а потенциал для обнаружения золота на подводном береговом склоне, реликтовых прибрежных отложений может быть значительным. Это в полной мере относится и к золотоносным образованиям охотоморского побережья Камчатки. где в осадках мелководной зоны шельфа содержания золота — от знаков до десятков мг/м<sup>3</sup>, в ряде проб — 250 — 500 мг/м<sup>3</sup>, максимальные — 1168 мг/м<sup>3</sup>. Кроме того, совсем не оценена золотоносность палеодолин рек и продуктивность отложений главной артерии Западного побережья Камчатки — р. Большая, тектонически заложенная долина которой длительное время служила основным путем транзита рыхлого материала из области Камчатского срединного массива к побережью Охотского моря. На сейсмоакустических разрезах [7] выделяются локальные врезы типа прадолин вблизи устьев р. Сев. Митога, Утка, Хомутина. Тальвеги прадолин залегают на глубине 10-20 м от поверхности дна. Это создает определенные перспективы при проведении дальнейших исследований, поскольку в Номском районе наиболее высокие концентрации золота на пляже приурочены к устьям рек Ном и Снейк.

#### Выводы

Юго-Западное побережье Камчатского полуострова — это перспективные с точки зрения целесообразности изучения и последующего освоения прибрежно-морские титаномагнетитовые золотоносные образования, расположенные в экономически относительно легкодоступном районе. В силу недостаточного объема проведенных в 80-е гг. поисково-разведочных работ, представительности опробования прибрежно-морских отложений, технических причин, не было дано объективной экономической оценки их золотоносности.

В зоне пляжа охотоморского побережья Камчатки наиболее перспективной на наличие промышленных россыпей золота является приклифовая зона абразионно-аккумулятивного берега с содержаниями золота от 50 до 760 мг/м<sup>3</sup> (с единичными ураганными — 7925 мг/м<sup>3</sup>, 18710 мг/м<sup>3</sup>, 378000 мг/м<sup>3</sup>, 505000 мг/м<sup>3</sup>) [2, 3, 7] в районе побережья от м. Левашова до р. Утка. В морских отложениях подводных террас (изобаты 5 — 35 м) выявлены шлиховые ореолы золота с содержаниями 50 — 1186 мг/м<sup>3</sup> [7].

Проведенные ранее исследования по побережьям залива Аляска (содержания золота от 100 до 9400 мг/м<sup>3</sup>), и Юго-Западной Камчатки [2, 25] свидетельствуют о том, что значительные количества металла поступают с пляжей в море. Поэтому золото в настоящее время может быть сосредоточено в пределах мелководного шельфа.

Факт наличия в аналогичной обстановке в Номском районе значительных площадей с промышленной золотоносностью (от 230 до 150000 мг/м<sup>3</sup>, максимальное — 40930 г/м<sup>3</sup>) морских и аллювиальных отложений, залегающих на ледниковых образованиях, подтверждает перспективность россыпей подобного им типа и возможность обнаружения россыпей золота аллювиального и водно-ледникового генезиса на Юго-Западной Камчатке.

Анализ имеющихся сведений о россыпной золотоносности охотоморского побережья Камчатки, истории геологического развития территории, гидродинамической обстановки позволяет сделать вывод о необходимости продолжения работ по выявлению промышленных прибрежно-морских россыпей. Сегодня интерес в мире к россыпям подобного типа возрос, и в значительной степени к тем, которые находятся в пределах шельфовой зоны.

Автор выражает признательность и благодарность Газзаевой Е.М. за помощь в оформлении графического материала к статье.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васильев Б.И. Геологическое строение и происхождение Тихого океана. — Владивосток: Дальнаука, 2009. — 560 с.

2. Бондаренко И.В., Хитров В.В. и др. Отчет Камчатской партии о результатах общепоисковых работ на россыпи шельфа южной части западного побережья Камчатки за 1976 — 1978 гг. — Петропавловск-Камчатский: Фонды ВГФ, КТГФ, 1979. — В 2-х кн.: 140+256 с.

3. *Кунгурова В.Е.* Геолого-генетические особенности формирования прибрежно-морских золотоносных россыпей юго-западной Камчатки: Дис. ... канд. геол.-мин. наук. — М.: Институт минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов (ФГУП ИМГРЭ), 2011. — 148 с.

4. Беспалый В.Г., Черепанов Г.Ю. Условия формирования прибрежноморских россыпей золота Западной Камчатки // Проблемы геологии россыпей: сб. науч. ст. — Магадан: Изд-во СВКНИИ ДВО РАН, 1970. — С. 358—366. 5. Карбивничий И.Н. Отчет по теме: «Перспективная оценка золотоносности Камчатского полуострова». — Петропавловск-Камчатский: Фонды КТГФ, 1970. — 20 с.

6. Федюкович О.А., Черепанов Г.Ю. Отчет о поисково-рекогносцировочных работах на россыпное золото на участке междуречья Митога-Учхала в пределах Западного побережья полуострова Камчатка в 1972—1973 гг. — Петропавловск-Камчатский: Фонды КТГФ, 1974. — 150 с.

7. Бондаренко И.В., Наумов Ю.А. и др. Отчет о результатах поисковых работ, проведенных Камчатской партией в 1974—1975 гг. в прибрежной зоне западного побережья Камчатки. — Петропавловск-Камчатский: Фонды КТГФ, 1976. — Кн. 1. 255 с.

8. *Трухин Ю.П., Кунгурова В.Е., Кононов В.В.* Тонкое и дисперсное золото в прибрежно-морских россыпях юго-западной Камчатки // Наногеохимия золота: тр. симпоз. — Владивосток, 2008. — С. 134—140.

9. *Кунгурова В.Е.* Перспективы изучения россыпей золота охотоморского побережья Западной Камчатки // Горный информационно-аналитический бюллетень, Камчатка-7. — 2018. — специальный выпуск 57. — С. 104—114. DOI:10.25018/0236—1493—2018—12—57—104—114.

10. Кононов В.В., Кунгурова В.Е. Геолого-генетическая модель формирования морских золотоносных россыпей Западной Камчатки // Геология, минералогия и геохимия месторождений благородных металлов Востока России и новые технологии переработки сырья: сб. науч. ст. — Благовещенск. — 2005. — С. 179—181.

11. *Кунгурова В.Е., Степанов В.А.* Некоторые типоморфные особенности золота прибрежно-морских пляжевых россыпей юго-западной Камчатки // Вестник КРАУНЦ. Серия науки о Земле. — 2010. — № 2 (16). — С. 35—43.

12. Koschmann A.N., Bergendahl M.H. Principal gold-producing areas of the United Stattes. // Geoogical Survey Professional, 1968. 610 p.

13. *Garnett R.H.* T. Marine placer gold, with particular reference to Nome, Alaska. In: *Cronan D.S.* (Ed.). Handbook of Marine Mineral Deposits. CRC Press, Boca Raton, Florida. 2000. P. 67–101.

14. Athey J.E., Harbo L.A., Lasley P.S. and Freeman L.K. Alaska's Mineral Industry. 2012. Special Report 68. 75 p.

15. Wei Zhou, Gang Chen, Hui Li, Huayang Luo, *Scott L*. Huang. GIS application in mineral resource analysis – A case study of offshore marine placer gold at Nome, Alaska // Computers&Geosciences. 2007. Vol. 33. P. 773–788.

16. Bronston M.A. Offshore placer drilling technology a case study from Nome, Alaska // Mining Engineering. 1989. Vol. 42 (1). P. 26-31.

17. *Nelson C.H., Hopkins D.M.* Sedimentary Processes and Distribution of Particulate Gold in the Northern Bering Sea // Geol. Survey Profess, Washington. 1972. Paper 689. 27 p.

18. Патык-*Кара Н.Г.* Минерагения россыпей: типы россыпных провинций. — М.: ИГЕМ, 2008. — 526 с.

19. Reimnitz E., Plafker G. Marine gold placer along the Gulf of Alaska margin. // Geol. Surv. Bull. 1976. № 1415. 16 p.

20. Maddren A.G. Mineral deposits of the Yakataga districht. // U.S. Geol. Survey Bull. 592. 1914. P. 119-153.

21. Tarr R.S., Butler B.S. The Yakuttat Bay region, Alaska. // U.S. Geol. Survey Prof. Paper 64. 1909. 183 p.

22. Clifton H.E., Hunter R.E., Swanson F.J. and Phillips R.L. Sample size and meaningful gold analysis. // U.S. Geol. Survei Prof. Paper 625-C. 1969. p. C1–C17.

23. *Plafker G.* Geologic map of the Gulf of Alaska Tertiary province, Alaska. // U.S. Geol. Survey Misc. Geol. Inv. 1969. Map 1 – 484.

24. *Plafker G.*, Mac *Kevett E.M.* Mafic and ultramafic rocks from a layered pluton at Mount Fairweather, Alaska, in Geological Survey research 19. // U.S. Geol. Survey Prof. Paper 700-B. 1970. p. B21–B26.

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРЕ

Кунгурова Валентина Егоровна — кандидат геолого-минералогических наук, ведущий научный работник, kunwe@yandtx.ru; Научно-исследовательский геотехнологический центр Дальневосточного отделения Российской академии наук.

#### Kungurova V.Ye.

# Gold-bearing coastal marine placers the of coasts of South-Western Kamchatka and Alaska peninsula

**Abstract:** The placers of mineral resources widespread on the coasts and shelves of many countries are of great interest interest. The description and comparative characteristics of the coastal-marine gold-bearing placers located on the south-western coast of Kamchatka and the Alaska Peninsula (Nome, the Yakataga areas, Yakutat, Lituya Bay) are presented. Copyright materials, as well as available data published in the scientific and periodical press, on Internet sites are used. The conditions for the formation of gold-bearing deposits of the modern beach and the shallow marine shelf of South-Western Kamchatka and Alaska Bay are similar. Gold placers are small and have a direct relationship with intermediate headers, being the basis for determining the predictive prospects of the shelf territory. This is relevant due to the problem of mineral resources developing of the transition zones from continent to ocean In the Nome area, the presence of significant areas with industrial gold mineralization indicates the promising coastal-marine formations formed in a similar situation and the possibility to detect on the coast of South-Western Kamchatka not only modern marine placers of gold on the beach and shelf as well as placers of alluvial and water-glacial genesis.

Key words: Kamchatka, Gulf of Alaska, coastal and marine placers of gold, beach, shallow shelf.

*For citation:* Kungurova V.Ye. Gold-bearing coastal marine placers the of coasts of South-Western Kamchatka and Alaska peninsula. MIAB. Mining Inf. Anal. Bull. 2020;12/46:5-25. [In Russ] DOI: 10.25018/0236-1493-2020-12-46-5-25.

## REFERENCES

1. Vasil'ev B.I. *Geologicheskoe stroenie i proiskhozhdenie Tihogo okeana* [Geological structure and origin of the Pacific Ocean]. Vladivostok: Dal'nauka, 2009. 560 p. [In Russ] 2. Bondarenko I.V., Hitrov V.V. i dr. *Otchet Kamchatskoj partii o rezul'tatah obshchepoiskovyh rabot na rossypi shel'fa yuzhnoj chasti zapadnogo poberezh'ya Kamchatki za 1976–1978 gg* [Report of the Kamchatka party on the results of general prospecting operations on the placer shelf of the southern part of the western coast of Kamchatka for 1976-1978]. Petropavlovsk-Kamchatskij: Fondy VGF, KTGF, 1979. V 2-h kn.: 140+256 p. [In Russ]

3. Kungurova V.E. Geologo-geneticheskie osobennosti formirovaniya pribrezhno-morskih zolotonosnyh rossypej yugo-zapadnoj Kamchatki [Geological and genetic features of the formation of coastal-marine gold-bearing placers of southwestern Kamchatka]: Dis. ... kand. geol.-min. nauk. Moscow: Institut mineralogii, geohimii i kristallohimii redkih elementov (FGUP IMGRE), 2011. 148 p. [In Russ]

4. Bespalyj V.G., Cherepanov G. Yu. Conditions for the formation of coastalmarine placers of gold in Western Kamchatka. *Problemy geologii rossypej*: sb. nauch. st. Magadan: Izd-vo SVKNII DVO RAN, 1970. S. 358 – 366. [In Russ]

5. Karbivnichij I.N. Otchet po teme: «Perspektivnaya ocenka zolotonosnosti Kamchatskogo poluostrova» [Report on the topic: «Prospective assessment of gold content of the Kamchatka peninsula»]. Petropavlovsk-Kamchatskij: Fondy KTGF, 1970. 20 p. [In Russ]

6. Fedyukovich O.A., Cherepanov G. Yu. Otchet o poiskovo-rekognoscirovochnyh rabotah na rossypnoe zoloto na uchastke mezhdurech'ya Mitoga-Uchkhala v predelah Zapadnogo poberezh'ya poluostrova Kamchatka v 1972–1973 gg [Report on search and reconnaissance works for placer gold in the area between the Mitoga-Uchkhala rivers within the Western coast of the Kamchatka Peninsula in 1972-1973]. Petropavlovsk-Kamchatskij: Fondy KTGF, 1974. 150 p. [In Russ]

7. Bondarenko I.V., Naumov Yu.A. i dr. *Otchet o rezul'tatah poiskovyh rabot, provedennyh Kamchatskoj partiej v 1974–1975 gg. v pribrezhnoj zone zapadnogo poberezh'ya Kamchatki* [Report on the results of search operations conducted by the Kamchatka Party in 1974-1975 in the coastal zone of the western coast of Kamchatka]. Petropavlovsk-Kamchatskij: Fondy KTGF, 1976. Kn. 1. 255 p. [In Russ]

8. Truhin Yu.P., Kungurova V.E., Kononov V.V. *Tonkoe i dispersnoe zoloto v pribrezhno-morskih rossypyah yugo-zapadnoj Kamchatki* [Fine and dispersed gold in coastal-marine placers of southwestern Kamchatka]. Nanogeohimiya zolota: tr. simpoz. Vladivostok, 2008. pp. 134–140. [In Russ]

9. Kungurova V.E. Prospects for studying gold placers of the Okhotsk Sea coast of Western Kamchatka. *MIAB. Mining Inf. Anal. Bull.* Kamchatka-7. 2018. special'nyj vypusk 57. S. 104-114. DOI:10.25018/0236-1493-2018-12-57-104-114. [In Russ]

10. Kononov V.V., Kungurova V.E. *Geologo-geneticheskaya model'* formirovaniya morskih zolotonosnyh rossypej Zapadnoj Kamchatki [Geological and genetic model of formation of marine gold-bearing placers of Western Kamchatka]. Geologiya, mineralogiya i geohimiya mestorozhdenij blagorodnyh metallov Vostoka Rossii i novye tekhnologii pererabotki syr'ya: sb. nauch. st. Blagoveshchensk. 2005. pp. 179–181. [In Russ]

11. Kungurova V.E., Stepanov V.A. Some typomorphic features of gold in coastal-marine beach placers of southwestern Kamchatka. *Vestnik KRAUNC. Seriya nauki o Zemle*. 2010. no. 2 (16). pp. 35–43. [In Russ]

12. Koschmann A.N., Bergendahl M.H. Principal gold-producing areas of the United Stattes. Geoogical Survey Professional, 1968. 610 p.

13. Garnett R.H. T. Marine placer gold, with particular reference to Nome, Alaska. In: Cronan D.S. (Ed.). Handbook of Marine Mineral Deposits. CRC Press, Boca Raton, Florida. 2000. pp. 67–101.

14. Athey J.E., Harbo L.A., Lasley P.S. and Freeman L.K. Alaska's Mineral Industry. 2012. Special Report 68. 75 p.

15. Wei Zhou, Gang Chen, Hui Li, Huayang Luo, Scott L. Huang. GIS application in mineral resource analysis A case study of offshore marine placer gold at Nome, Alaska. Computers&Geosciences. 2007. Vol. 33. pp. 773–788.

16. Bronston M.A. Offshore placer drilling technology a case study from Nome, Alaska. Mining Engineering. 1989. Vol. 42 (1). pp. 26-31.

17. Nelson C.H., Hopkins D.M. Sedimentary Processes and Distribution of Particulate Gold in the Northern Bering Sea. Geol. Survey Profess, Washington. 1972. Paper 689. 27 p.

18. Patyk-Kara N.G. *Minerageniya rossypej: tipy rossypnyh provincij* [Mineralogy of placers: types of placer provinces]. Moscow: IGEM, 2008. 526 p. [In Russ]

19. Reimnitz E., Plafker G. Marine gold placer along the Gulf of Alaska margin. Geol. Surv. Bull. 1976. no. 1415. 16 p.

20. Maddren A.G. Mineral deposits of the Yakataga districht. U.S. Geol. Survey Bull. 592. 1914. P. 119-153.

21. Tarr R.S., Butler B.S. The Yakuttat Bay region, Alaska. U.S. Geol. Survey Prof. Paper 64. 1909. 183 p.

22. Clifton H.E., Hunter R.E., Swanson F.J. and Phillips R.L. Sample size and meaningful gold analysis. U.S. Geol. Survei Prof. Paper 625-C. 1969. pp. C1–C17.

23. Plafker G. Geologic map of the Gulf of Alaska Tertiary province, Alaska. U.S. Geol. Survey Misc. Geol. Inv. 1969. Map 1-484.

24. Plafker G., Mac Kevett E.M. Mafic and ultramafic rocks from a layered pluton at Mount Fairweather, Alaska, in Geological Survey research 19. U.S. Geol. Survey Prof. Paper 700-B. 1970. p. B21–B26.1. Vasil'ev B.I. Geologicheskoe stroenie i proiskhozhdenie Tihogo okeana. Vladivostok: Dal'nauka. 2009. 560 p.

## INFORMATION ABOUT THE AUTHOR

*Kungurova V.Ye.*, Cand. Sci. (Geol. Mineral.), Leading Researcher; kunwe@yandex. ru; Research Geotechnological Center, Far Eastern Branch of Russian Academy Sciences, Russia.



ГИАБ. Горный информационно-аналитический бюллетень / MIAB. Mining Informational and Analytical Bulletin, 2020;12/46:26–33

УДК 553.411 (571.61)

## В.Е. Кунгурова

## МАГНЕТИТ И ИЛЬМЕНИТ ИЗ ПРИБРЕЖНО-МОРСКИХ ЗОЛОТОНОСНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ЮГО-ЗАПАДНОЙ КАМЧАТКИ

**Аннотация**: Необходимость подробного изучения физико-химических свойств минералов возникает при разработке новых технологий переработки и извлечения полезных ископаемых. Проведен рентгеноструктурный фазовый анализ проб, отобранных из поверхностных ореолов гранат-магнетитовых золотосодержащих естественных шлихов на пляже в юго-западной части Камчатки. Исследованы магнетиты и ильмениты, которые являются попутными компонентами и могут быть использованы в случае добычи благородного металла. С помощью рентгеноструктурного фазового анализа на Rigaku Ultima IV выделено несколько разновидностей магнетита, среди которых преобладает титаномагнетит. Последний характеризуется наличием изоморфных примесей ванадия, магния, хрома, марганца.

*Ключевые слова*: Юго-Западная Камчатка, магнетит, титаномагнетит, ильменит, рентгеноструктурный фазовый анализ.

**Для цитирования**: *Кунгурова В.Е.* Магнетит и ильменит из прибрежно-морских золотоносных отложений Юго-Западной Камчатки // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2020. – № 12 (специальный выпуск 46). – С. 26–33. DOI: 10.25018/0236-1493-2020-12-46-26-33.

#### Введение

Прибрежно-морские золотоносные отложения пляжа и мелководной шельфовой зоны Юго-Западной Камчатки в ближайшем будущем могут являться реальным источником сырья для извлечения не только золота, но и титаномагнетита, ильменита. Исследованиям этих минералов посвящена данная работа. Магнетит и ильменит являются постоянно присутствующими в значительных количествах, особенно в верхних частях разреза пляжевых отложений и мелководной зоны шельфа.

#### Материалы и методы

Образцы порошков из отложений пляжа были отобраны (рис. 1) и изучены в НИГТЦ ДВО РАН на порошковом рентгеновском дифрактометре с горизонтальным закреплением образца Rigaku Ultima IV методом рентгеновской спектроскопии. В качестве подложки при съемке использовалась стеклянная кювета. Съемка дифрактограммы порошка проб проводилась с использованием D/tex детектора в диапазоне углов 20 10 – 100 град, со скоростью 1.0 град/мин. Режим съемки – стандартный. Идентификация выделенных кристаллических фаз в пробах производилась по полученным параметрам с использованием программного комплекса PDXL-2 версии 2.2.10 по карточкам из БД ICCD [1, 2]. Использовалась БД, содержащая файлы порошковой дифракции PDF-2 выпуска 2019 г., содержащая экспериментальные порошковые данные, а также отредактированные и стандартизированные.

## Результаты и их обсуждение

Магнетит в шлихах составляет основную часть тяжелой фракции (40.2 – 62.3 %) современных пляжевых отложений. В пробах содержание магнетита колеблется в широких пределах: от первых десятков до сотен и тысяч г/м<sup>3</sup>, нередко достигая первых десятков кг/м<sup>3</sup>. В пробах, отобранных с пляжей в пределах развития ореолов естественных гранат-магнетитовых шлихов, содержание магнетита достигает до 84 - 138 кг/м<sup>3</sup> [3, 4].



#### Рис. 1. Точки отбора проб для анализа на структурногеоморфологической схеме Западной Камчатки [4]

Условные обозначения: аккумулятивная увалистая равнина (1); низменная приморская равнина — верхнеплейстоценовая морская терраса высотой 20—25 м (2); холмисто-грядовый рельеф низменной равнины раннеплейстоценового возраста (3); древняя долина р. Большая (4); преимущественно аккумулятивный берег (5); преимущественно абразионный берег (6); места отбора проб из пляжевых отложений (7) Магнетит представлен зернами октаэдрической или неправильной формы, с шероховатой поверхностью. Размер зерен — от долей мм до 1.2 мм. Минерал в пробах встречается в виде октаэдрических окатанных кристаллов и их обломков. Цвет черный, блеск полуметаллический, иногда матовый. Сильно магнитен. По данным химического анализа среднее содержание Fe — 56.7%; V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> — 0.35 % [5]. Магнетит содержит значительную примесь титана (среднее содержание TiO<sub>2</sub> составляет 19,9 %) и был отнесен к титаномагнетитам. Это также подтверждается наличием характерных структур распада ильменита в магнетите. При просмотре под микроскопом по периферии зерен магнетит а в виде белых каемок встречен гематит. Таким образом, титаномагнетит представляет собой сложную «смесь» (совокупность) магнетита, ильменита, ульвошпинели и гематита. Максимальное количество титаномагнетита содержится в классе –0,25+0,1 мм.

Ильменит присутствует повсеместно, составляет 8–10 % от общего веса тяжелой фракции. Содержание в пробах колеблется от сотен до тысяч г/м<sup>3</sup>. Ильменит также концентрируется в классе -0,25+0,1 мм. Встречается в форме уплощенных обломков кристаллов неправильной формы, угловато-окатанных ромбоэдрических, таблитчатых, шестиугольных кристаллов размером от сотых долей мм до 0.5 мм. Содержит мелкие выделения рутила и гематита. Поверхности некоторых кристаллов покрыты белесоватыми примазками лейкоксена. Наблюдаются кристаллы ильменита, проросшие нитевидными выделениями магнетита. Отдельные зерна обнаруживают ферромагнитные свойства, попадают в магнитную фракцию. Ильменит содержит 52,5% Fe и 25,6% TiO<sub>2</sub> [4, 5].

Наличие титаномагнетита и ильменита подтверждено данными рентгеноструктурного фазового анализа. Основные характеристики минералов и стандартов из базы данных (БД), по которым они определялись, приведены в таблицах 1–4.

В пробах идентифицируется несколько минералов группы магнетита:

- магнетит;

– магномагнетит с повышенным содержанием магния, являющийся промежуточным между магнетитом и магнезиоферритом;

- магнезиоферрит;
- титаномагнетит;

 ульвошпинель, являющаяся крайним членом серии твердых растворов титаномагнетитов — продуктом распада титанистых титаномагнетитов.

Преобладает титаномагнетит, он содержится во всех пробах. Остальные разновидности магнетита встречены лишь в двух пробах: L11-3, L11-4.

28

Таблииа	1
	_

Результаты качественного анализа минералов группы магнетита

№№ проб	Формула стандарта	Международ- ное обозначе- ние простран- ственной группы	Номер карточки в БД		
	Магнетит				
L11-4	FeFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	227: Fd-3m	01-079-0419		
	Магномагнети	ım			
L11-3	Mg <sub>0.026</sub> Mn <sub>0.397</sub> Fe <sub>0.57</sub> Zn <sub>0.007</sub> Ti <sub>0.002</sub> Mn <sub>0.05</sub> Fe <sub>1.496</sub> O <sub>4</sub>	227: Fd-3m	01-085-1562		
	Магнезиоферр	um			
L11-4	MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	227: Fd-3m	01-088-1936		
	Титаномагнет	um			
L-9-1	Fe <sub>2.75</sub> Ti <sub>0.25</sub> O <sub>4</sub>	227: Fd-3m	01-075-1373		
L10-1	Fe <sub>2.75</sub> Ti <sub>0.25</sub> O <sub>4</sub>	227: Fd-3m	01-075-1373		
L-11-2	Fe (Fe <sub>1.04</sub> Ti <sub>0.67</sub> )O <sub>4</sub>	227: Fd-3m	01-071-6448		
L11-3	Fe <sub>2.75</sub> Ti <sub>0.25</sub> O <sub>4</sub>	227: Fd-3m	01-075-1373		
L11-4 L11-4	(Fe <sub>4.42</sub> Fe <sub>5.245</sub> Ti <sub>4.72</sub> Mg <sub>0.4</sub> Cr <sub>0</sub> _3V <sub>0.15</sub> )(Fe <sub>7.82</sub> Mn <sub>0.114</sub> Si <sub>0.06</sub> )O <sub>32</sub>	227: Fd-3m	01-074-2034		
	Fe <sub>2.75</sub> Ti <sub>0.25</sub> O <sub>4</sub>	227: Fd-3m	01-075-1373		
L37-1	Fe(Fe <sub>1.24</sub> Ti <sub>0.61</sub> )O <sub>4</sub>	227: Fd-3m	01-071-6447		
L40-1	(Fe <sub>4.42</sub> Fe <sub>5.245</sub> Ti <sub>4.72</sub> Mg <sub>0.4</sub> Cr <sub>0</sub> _3V <sub>0.15</sub> )(Fe <sub>7.82</sub> Mn <sub>0.114</sub> Si <sub>0.06</sub> )O <sub>32</sub>	227: Fd-3m	01-074-2034		
ZP-6	Fe(Fe <sub>1.17</sub> Ti <sub>0·54</sub> )O <sub>4</sub>	227: Fd-3m	01-071-6449		
	Магнетит-ульвош	пинель			
L-9-1	Fe((Fe <sub>1.555</sub> Ti <sub>0.845</sub> )O <sub>4</sub> )	227: Fd-3m	01-077-8412		

Таблица 2

#### Константы решетки минералов группы магнетита

№№ проб	Паן (л		Объем ячейки									
	a (Å)	(ų)										
магнетит												
L11-4	8.426900	8.426900	8.426900	90	90	90	8	598.416520				
магномагн	етит											
L11-3	1-3 8.441399 8.441399 8.441399 90 90 8											
магнезиоф	магнезиоферрит											
L11-4	8.409687	8.409687	8.409687	90	90	90	8	594.756842				

Таблица 3

Окончание табл. 2

№№ проб	№№ Параметры элементарной ячейки проб (линейные и угловые размеры)												
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	Z	(ų)					
титаномаг	титаномагнетит												
L-9-1	8.413604	8.413604	8.413604	90	90	90	8	595.588406					
L10-1	8.419378	8.419378	8.419378	90	90	90	8	596.815417					
L-11-2	8.421825	8.421825	8.421825	90	90	90	8	597.335880					
L11-3	8.389463	8.389463	8.389463	90	90	90	8	590.476350					
L11-4	8.409040	8.409040	8.409040	90	90	90	8	594.611931					
L11-4	8.409115	8.409115	8.409115	90	90	90	8	594.635641					
L37-1	8.419954	8.419954	8.419954	90	90	90	8	596.937832					
L40-1	8.396074	8.396074	8.396074	90	90	90	8	591.873335					
ZP-6	8.374560	8.374560	8.374560	90	90	90	8	587.335136					
магнетит-	ульвошпине	ель		•				~					
L-9-1	8.380566	8.380566	8.380566	90	90	90	8	588.59980					

Титаномагнетит относится к сложным окислам и является промежуточным членом изоморфной серии твердых растворов магнетит (FeFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) — ульвошпинель (Fe<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>) — магнезиальная ульвошпинель (Mg<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>). Исследуемые титаномагнетиты весьма неоднородны, с разным количественным и качественным набором примесей (табл. 1) и различным объемом элементарной ячейки. В их составах в качестве изоморфных примесей в различных соотношениях содержатся ванадий, магний, хром, марганец. Максимальный размер элементарной ячейки отмечен у магномагнетита (табл.2), в составе которого содержатся эти примеси. Вероятно, замещение железа на эти элементы и вызывает изменения объема ячейки и он увеличивается до 601.510654 Å<sup>3</sup>, поскольку на него влияет размер и взаиморасположение атомов в пределах данной ячейки. В параметрах ячеек титаномагнетитов также наблюдается некоторый разброс. Размер ребра минерала колеблется в широких пределах: от 8.389463Å до 8.421825Å; объем ячейки: от 587.335136 Å<sup>3</sup> до 597.335880 Å<sup>3</sup>.

Ильменит кристаллизуется в тригональной сингонии (ромбоэдрический вид симметрии), пространственная группа R 3. Химический состав чистого ильменита характеризуется меньшим, чем исследуемый нами, количеством окиси железа и большим — окиси титана [6]. Как показали приведенные в табл. 3, 4 данные рентгеновской порошковой дифрактометрии, изученный ильменит имеет параметры, отличающиеся от стандартизированных параметров ячейки [7], равных: a = 5.08854(7) Å, c = 14.0924(3) Å.

Результаты качественного анализа ильменитов

№№ проб	Формула стандарта	Между- народное обозначение простран- ственной группы	Номер кар- точки в БД
	Ильменит		
L-9-1	FeTiO <sub>3</sub>	148:R-3	01-075-1211
L10-1	(Fe <sub>0.771</sub> Ti <sub>0.229</sub> )(Fe <sub>0.579</sub> Ti <sub>0.241</sub> )O <sub>3</sub>	148:R-3	01-070-8179
L-11-2	FeTiO <sub>3</sub>	148:R-3	01-070-6283
L11-4	FeTiO <sub>3</sub>	148:R-3	01-075-1209
L37-1	Fe <sub>1.04</sub> Ti <sub>0.96</sub> O <sub>3</sub>	148:R-3	01-073-1255
L40-1	FeTiO <sub>3</sub>	148:R-3	01-074-9008
ZP-6	FeTiO <sub>3</sub>	148:R-3	01-075-1211

Таблица 4

Константы решетки ильменитов

№№ проб		Параметры элементарной ячейки (линейные и угловые размеры)											
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	Ζ	(Å <sup>3</sup> )					
ильмени	ильменит												
L-9-1	5.192578	5.192578	14.262000	90	90	120	6	333.029169					
L10-1	5.078863	5.078863	13.956089	90	90	120	6	311.764970					
L-11-2	5.132780	5.132780	14.295327	90	90	120	6	326.159522					
L11-4	5.071316	5.071316	13.949910	90	90	120	6	310.701466					
L37-1	5.039499 5.039499 14.028563 90 90 120 6							308.544221					
L40-1	5.056098	6	307.127015										
ZP-6	5.068532	5.068532	13.925204	90	90	120	6	309.810834					

#### Заключение

Исследованы особенности качественного состава магнетитов и ильменитов, присутствующих в значительном количестве в золотоносных прибрежно-морских отложениях пляжа Юго-Западной Камчатки и являющихся попутными компонентами, которые могут быть использованы в случае добычи благородного металла.

При сравнении полученных дифрактограмм титаномагнетитов со стандартизированными дифрактограммами наблюдаются некоторые несовпадения, что объясняется их изменяющимся химическим составом из-за присутствия различных изоморфных примесей, важным из которых является наличие в исследуемых титаномагнетитах ванадия. В настоящее время разрабатываются новые технологии переработки и извлечения полезных ископаемых и изучение физико-химических свойств титаномагнетитов и ильменитов имеет практическое значение, поскольку эти минералы являются сырьем для металлургической промышленности: титаномагнетит — рудой на железо, ильменит — рудой на титан, источником для получения ферротитана и титановых сплавов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Manual No. ME11559A02. Cat. No. 2036E101/102/201/202/301/302. Theta-Theta Type X-ray Diffractomator Ultima IV. Instruction Manual. Tokyo. BOEKI LTD. 2012. 77 p.

2. Data base PDF-2. Release 2012. Version: 2.1202. DDV: 4.12.3.3. https:// www.icdd.com/pdf-2/ (дата обращения: 6.09.2019 г.).

3. Бондаренко И.В., Хитров В.В. и др. Отчет Камчатской партии о результатах общепоисковых работ на россыпи шельфа южной части западного побережья Камчатки за 1976 – 1978 гг. – Петропавловск-Камчатский: Фонды ВГФ, КТГФ, 1979. – В 2-х кн.: 140+256 с.

4. *Кунгурова В.Е.* Минеральный состав золотосодержащих титаномагнетитовых отложений юго-западного побережья Камчатки // Геология, география и глобальная энергия. — 2018. — № 4 (71). — С. 79—86. DOI — 10.21672/2077—6322—2018—71—4-079—086.

5. *Паршенков С.А., Демина Н.Н.* Разработка методов извлечения тонкого золота из пляжевых титаномагнетитовых песков Камчатки. — М: ЦНИГРИ, 1967. — 52 с.

6. https://chelscience.ru/?page\_id=5307 (дата обращения: 08.09.2020 г.)

7. https://catalogmineralov.ru/mineral/ilmenite.htm (дата обращения: 08.09.2020 г.) гидэ

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРЕ

Кунгурова Валентина Егоровна — кандидат геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник, kunwe@yandex.ru; Научно-исследовательский геотехнологический центр Дальневосточного отделения Российской академии наук.

Kungurova V.Ye.

Magnetite and ilmenite of coastal-marine gold-bearing deposits of South-Western Kamchatka

**Abstract:** The necessity for a detailed study of the physical-and-chemical properties of minerals appears while developing new technologies for processing and extracting

minerals. X-ray phase analysis of the samples taken from surface halos of garnetmagnetite gold-containing natural schliches on a beach in the South-Western part of Kamchatka was performed. Magnetite and ilmenite, which are associated components and can be used in the case of precious metal mining, were studied. Using x-ray phase analysis on Rigaku Ultima IV, several types of magnetite were identified, among which titanomagnetite prevails. The latter is characterized by the presence of isomorphic impurities of vanadium, magnesium, chromium, and manganese.

*Key words:* South-Western Kamchatka, magnetite, titanomagnetite, ilmenite, x-ray phase analysis.

*For citation:* Kungurova V.Ye. Magnetite and ilmenite of coastal-marine gold-bearing deposits of South-Western Kamchatka. MIAB. Mining Inf. Anal. Bull. 2020;12/46:26-33. [In Russ] DOI: 10.25018/0236-1493-2020-12-46-26-33.

## REFERENCES

1. Manual No. ME11559A02. Cat. No. 2036E101/102/201/202/301/302. Theta-Theta Type X-ray Diffractomator Ultima IV. Instruction Manual. Tokyo. BOEKI LTD. 2012. 77 p.

2. Data base PDF-2. Release 2012. Version: 2.1202. DDV: 4.12.3.3. https:// www.icdd.com/pdf-2/ (data obrashcheniya: 6.09.2019 g.).

3. Bondarenko I.V., Hitrov V.V. i dr. Otchet Kamchatskoj partii o rezul'tatah obshchepoiskovyh rabot na rossypi shel'fa yuzhnoj chasti zapadnogo poberezh'ya Kamchatki za 1976–1978 gg [Report of the Kamchatka party on the results of general prospecting operations on the placer shelf of the southern part of the western coast of Kamchatka for 1976-1978]. Petropavlovsk-Kamchatskij: Fondy VGF, KTGF, 1979. V 2-h kn.: 140+256 p. [In Russ]

4. Kungurova V.E. Mineral composition of gold-bearing titanomagnetite deposits of the southwestern coast of Kamchatka . *Geologiya, geografiya i global'naya energiya*. 2018. no. 4 (71). S. 79-86. DOI 10.21672/2077-6322-2018-71-4-079-086. [In Russ]

5. Parshenkov S.A., Demina N.N. *Razrabotka metodov izvlecheniya tonkogo zolota iz plyazhevyh titanomagnetitovyh peskov Kamchatki* [Development of methods for extracting fine gold from the beach titanomagnetite sands of Kamchatka]. Moscow: CNIGRI, 1967. 52 p. [In Russ]

6. https://chelscience.ru/?page\_id=5307 (data obrashcheniya: 08.09.2020 g.) [In Russ]

7. https://catalogmineralov.ru/mineral/ilmenite.htm (data obrashcheniya: 08.09.2020 g.). [In Russ]

## INFORMATION ABOUT THE AUTHOR

*Kungurova V.Ye.,* Cand. Sci. (Geol. Mineral.), Leading Researcher; kunwe@yandex.ru, Research Geotechnological Center, Far Eastern Branch of Russian Academy Sciences, Russia.



ГИАБ. Горный информационно-аналитический бюллетень / MIAB. Mining Informational and Analytical Bulletin, 2020;12/46:34–41

УДК 553.411 (571.61)

## В.Е. Кунгурова

## О ПОИСКОВЫХ ПРЕДПОСЫЛКАХ И ПРИЗНАКАХ ЛОКАЛИЗАЦИИ ПРИБРЕЖНО-МОРСКИХ РОССЫПЕЙ (НА ПРИМЕРЕ ЮГО-ЗАПАДНОГО ПОБЕРЕЖЬЯ КАМЧАТКИ)

**Аннотация**: На основе накопленных в предыдущие годы материалов рассматриваются предпосылки и признаки образования и локализации прибрежно-морских золотоносных россыпей юго-западного побережья Камчатки. Основными предпосылками для их формирования являются: наличие коренных источников золота, промежуточных коллекторов и генетическая связь с ними прибрежно-морских россыпей, контрастность неотектонических движений, климатические факторы, стратиграфические и литофациальные особенности отложений, активный волновой режим и др. К поисковым признакам следует отнести шлиховые ореолы рассеяния золота в пределах морских террас и современной гидросети прибрежной суши, шлиховые ореолы и проявления россыпей золота на современном пляже и подводном береговом склоне.

*Ключевые слова*: Камчатка, прибрежно-морские россыпи золота, пляж, мелководный шельф.

**Для цитирования**: *Кунгурова В.Е.* О поисковых предпосылках и признаках локализации прибрежно-морских россыпей (на примере юго-западного побережья Камчатки) // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2020. – № 12 (специальный выпуск 46). – С. 34–41. DOI: 10.25018/0236-1493-2020-12-46-34-41.

#### Введение

Поиски и разведка прибрежно-морских россыпей золота ведутся во многих странах мира: США, Канады, Австралии, Бразилии, Новой Зеландии, Чили, Панаме, Турции, ЮАР, Дании, Германии и др. [1, 2, 3, 4, 5, 6]. Нередко это многокомпонентные россыпи, в комплексе с другими тяжелыми металлами: магнетитом, металлами платиновой группы, цирконом, касситеритом. Прибрежно- морские россыпи представлены россыпями пляжей и подводного берегового склона. Они располагаются параллельно береговой линии, имеют протяженность в сотни и тысячи метров, ширину до 30–60 м. Мощность продуктивных пластов обычно 0,1–3,0 м. Их образование связано, как правило, с размывом золотоносных отложений промежуточных коллекторов различного генезиса, при выносе частиц золота речными водными потоками и их перемещении береговыми течениями. Одним из перспективных районов, где обнаружены золотоносные образования, является побережье Юго-Западной Камчатки. Основой прогнозной оценки золотоносности прибрежно-морских отложений является минерагеническое районирование территории. В пределах структурно-формационных зон, с которыми сопряжены золотоносные формации, выделяются золоторудные районы и узлы, а в них — рудные поля и месторождения определенного промышленного типа, характерного для конкретной геолого-структурной обстановки и условий локализации.

#### Обсуждение

Основными поисковыми критериями при выявлении прибрежноморских россыпей являются структурно-металлогенические, стратиграфические, литофациальные, геоморфологические, гидродинамические, геофизические.

Одной из главных предпосылок для формирования прибрежно-морских россыпей является наличие коренного золоторудного источника, эродируемого поверхностными водами, или золотоносных рыхлых отложений различного генезиса, которые находятся в зоне активного гидродинамического воздействия. При этом соотношение россыпной и рудной золотоносности определяется типом оруденения, масштабом, тектонической активностью, климатическими особенностями.

В результате геологосъемочных и прогнозно-минерагенических работ, проведенных в Камчатском территориальным геологическим управлением [7, 8, 9, 10] были выделены площади, наследующие металлогеническое районирование суши и перспективные на наличие прибрежно-морских россыпей на западном побережье Камчатки.

Рассматриваемая территория относится к Срединной золотомедно-никелевой минерагенической зоне, входящей в состав Центрально-Камчатской серебро-золоторудной и медно-никелеворудной минерагенической субпровинции Курило-Камчатской провинции [11]. Выделены рудно-россыпных узлы с месторождениями, проявлениями, пунктами минерализации золота различных рудно-формационных типов в их пределах: золото-кварцево-малосульфидного, золото-кварцсульфидного, золото-сульфидного, золото-полисульфидно-кварцевого, золото-серебряного. Рудные тела представлены многочисленными кварцевыми жилами (мощностью 0.2—3 м, в раздувах до 6 м — проявление Гранитное), мощными зонами окварцевания (протяженностью до 3 км, шириной до 3500 м — проявления Гольцовское, Гранитное, Утинское), пропилитизации, с относительно крупным золотом (от 0.05 до 5 мм), с содержаниями от 0.1 до 10 г/т (максимальные: 182 г/т в Гранитном, 16.2 г/т в Кирганикском, 12.4 г/т в Утинском), пробой в пределах 760 – 870 ‰.

Эти коренные источники золота, расположенные в Камчатском срединном массиве (КСМ), начиная с позднего мела являлись областью сноса для прилегающего к нему Западно-Камчатского прогиба (ЗКП). Долгоживущие тектонические нарушения, имеющие блоковую структуру, способствовали вовлечению в процессы денудации золоторудных объектов. В предгорных и межгорных впадинах и долинах тектонического происхождения сохранились коры выветривания [8, 10].

Весомую роль в формировании рельефа территории и процессов россыпеобразования играли трансгрессии и регрессии Охотского моря. Благоприятными этапами этого процесса для Юго-Западной Камчатки явились низы раннего, среднего и позднего плейстоцена. Эти периоды характеризуются межледниковым потеплением климата, затуханием тектонических движений, прекращением вулканизма. Происходило накопление осадочных золотоносных толш, являющихся промежуточными коллекторами золота. Содержания золота в водно-ледниковых среднечетвертичных отложениях Западно-Камчатского прогиба на участках междуречий рр. Большая на юге — Кихчик на севере составляют в среднем 8-10 мг/м<sup>3</sup>, максимальные – до 467 мг/м<sup>3</sup> [7]. Нижнечетвертичные морские образования содержат до 560 мг/м<sup>3</sup> золота; палеоаллювиальные \_ – до 417 мг/м<sup>3</sup>, аллювиальные верхнечетвертичные — до 654 мг/м<sup>3</sup>, современные аллювиальные — до 2800 мг/м<sup>3</sup> [7, 8]. Верхнеплейстоценовые и современные россыпи золота зачастую расположены в зоне сопряжения КСМ и ЗКП, в долинах рек, дренирующих вещественные комплексы КСМ (рр. Дальняя, Ближняя, Средняя Гольцовка, Камышковая, Утинская, руч. Юбилейный и др.).

На площади ЗКП выделены золото-россыпные участки Хомутинский, Пымтинский, Брюмкинский, Крутогоровско-Таучский, а в пределах шлихового ореола на пляже, протяженностью до 300 км и шириной до 40 м, перспективные Крутогоровско-Брюмкинский и Кольско-Утинский [11]. В пределах последнего в мелководной зоне шельфа в отложениях подводных террас выделены [7] обогащенные золотом участки шириной 40 – 700 м длиной 2 – 20 км.

Прибрежно-морские россыпи Юго-Западной Камчатки локализованы только в областях развития абрадируемых клифов и отсутствуют в местах аккумулятивных побережий. Образование клифов обусловлено режимом неотектонических движений [12, 13].

Важным при формировании прибрежно-морских россыпей является наличие четко выраженных уровней эрозии и абразии в районах расположения золотоносных зон, развитых в пределах положительных неотектонических структур. Обогащение осадков тяжелыми минералами и золотом происходит на участках этих уровней, отмеченных древними береговыми линиями, реликтами эрозионных и абразионных уступов, абразионно-аккумулятивных террас. В мелководной зоне шельфа на глубинах до 25 м выявлено до 6 геоморфологических уровней, к тыловым зонам которых приурочено большинство весовых содержаний золота (до сотни мг/м<sup>3</sup>), максимальное 1181 мг/м<sup>3</sup>) [7]. Параллельно береговой линии на глубинах 9–12, 20–25, 40–50 м распространены гравийно-галечные образования, образование которых связано с регрессиями Охотского моря в четвертичное время. Выделяются контуры прадолин в пределах изобаты 50 м [7]. Прибрежно-морские россыпи приурочены к определенным фациям трансгрессивнорегрессивного цикла: автохтонные россыпи к базальному горизонту ритма (фация абразионного выравнивания подводного склона), аллохтонные — к верхним горизонтам ритма.

Благоприятная гидродинамическая обстановка у берегов Юго-Западной Камчатки является важной предпосылкой для процессов россыпеобразования. Это бурный режим волнения, преобладание волн западных румбов, небольшая величина приливов (2.3-4.2 м), благоприятный ледовый режим [14]. Перспективны участки с активными волновыми режимами и зоны трансформации волн. Наибольшая энергия волнового воздействия обуславливает интенсивную абразию и вынос легкой фракции за пределы размываемых береговых линий. Полосы пляжей с дефицитом наносов характеризуются ореолами естественного гранат-магнетитового шлиха с весьма высоким содержанием золота (3672 – 505000 мг/м<sup>3</sup>), магнетита (десятки кг/м<sup>3</sup>, максимальное до 150 кг/м<sup>3</sup>), граната [7]. Ореолы представлены локальными струями и полосами длиною в десятки-первые сотни метров, мощностью до 5 см. Гидродинамическая обстановка россыпеобразования более благоприятна на тех участках подводного склона, которые испытывали поднятия на фоне развития голоценовой трансгрессии.

Наличие аномалий магнитной восприимчивости указывает на повышенные концентрации минералов магнитной фракции и является благоприятной предпосылкой. Аномальные зоны фиксируют не только участки накопления тяжелых минералов и золота, но и древние береговые линии, к тыловым частям которых могут быть приурочены высокие содержания благородного металла.

Решающее значение для прогнозирования на примере юго-западной Камчатки имеют прямые геологические признаки: шлиховые ореолы в пределах морских террас и современной гидросети прибрежной суши, на современном пляже, на подводном береговом склоне. Наличие ореолов естественного шлиха с высокими концентрациями золота, магнетита и других тяжелых минералов, возникающих во время штормов и сильных приливов, также относится к числу важных поисковых признаков. В разрезе пляжевых отложений Юго-Западной Камчатки фиксируется до трех прослоев такого шлиха с содержаниями золота от нескольких мг/м<sup>3</sup> до десятков г/м<sup>3</sup> [15]. Важным поисковым критерием является наличие в прибойной зоне пляжа отложений (палеоаллювиальных, водно-ледниковых, морских), являющихся промежуточными коллекторами золота, сопровождающиеся ореолами магнетитового шлиха с содержаниями золота до 26000 мг/м<sup>3</sup> [7].

Наличие концентраций золота в отложениях пляжа — критерий при поисках золота на подводном береговом склоне в мелководной зоне шельфа. Как правило, высоким концентрациям золота на пляже соответствуют повышенные концентрации на шельфе. Закономерна взаимозависимость золотоносности прибрежной части суши и мелководного шельфа.

#### Заключение

Основными предпосылками для формирования прибрежно-морских россыпей (на примере Юго-Западной Камчатки) являются:

 металлогенические: наличие коренных источников золота или промежуточных коллекторов, генетическая связь с ними прибрежноморских россыпей. При этом соотношение россыпной и рудной золотоносности определяется рудно-формационным типом оруденения (способностью образовывать россыпи), масштабом коренной и россыпной золотоносности, наличием геохимических ореолов, повышенной золотоносности водотоков в разновозрастных фациях;

 тектоническая активность, климатические особенности (на фоне тектонического воздымания СКМ периодические колебания уровня Мирового океана, чередование межледниковых и ледниковых эпох, широкое развитие кор выветривания), контрастность неотектонических движений;

– геоморфологические: наличие современных и затопленных береговых линий, реликтов абразионных и эрозионных уступов, тыловые зоны абразионно-аккумулятивных террас, районов их сочленения с палеодолинами;

– стратиграфические и литофациальные: нахождение автохтонных россыпей в базальном горизонте ритма (фациях абразионного выравнивания подводного склона), аллохтонных — в верхних горизонтах ритма;

– гидродинамические: активные волновые режимы, обусловливающие интенсивную абразию отложений, вынос легкой фракции и обогащение современных морских осадков тяжелыми минералами и золотом. Наиболее перспективны участки, сложенные песчаными отложениями, а также зоны, где происходит трансформация волн при наличии грубозернистых отложений.

К поисковым признакам следует отнести шлиховые ореолы рассеяния золота в пределах морских террас и современной гидросети прибрежной суши, шлиховые ореолы и проявления россыпей золота на современном пляже и подводном береговом склоне.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Патык-Кара Н.Г. Минерагения россыпей: типы россыпных провинций. — М.: ИГЕМ, 2008. — 526 с.

2. *Wei Zhou, Gang Chen, Hui Li, Huayang Luo, Scott L. Huang.* GIS application in mineral resource analysis – A case study of offshore marine placer gold at Nome, Alaska // Computers&Geosciences, 2007, Vol. 33, pp. 773–788.

3. *Bronston M.A.* Offshore placer drilling technology a case study from Nome, Alaska // Mining Engineering, 1989, Vol. 42 (1), pp. 26-31.

4. Garnett R.H. T., Basset N.G. Placer Deposits // Economic Geology, 2005, No 100th Anniversary Volume, pp. 813-843.

5. Patyk-Kara N., Ivanova A. Placer minerageny of the North-Western Pacific continental margin / Proceedings of the INTERIM IA GOD Conference. September 1-20, Vladivostok, Dalnauka, 2004, pp. 701-703.

6. *Кунгурова В.Е.* Перспективы изучения россыпей золота охотоморского побережья Западной Камчатки // Горный информационно-аналитический бюллетень, Камчатка-7. — 2018. — специальный выпуск 57. — С. 104—114. DOI:10.25018/0236—1493—2018—12—57—104—114.

7. Бондаренко И.В., Хитров В.В. и др. Отчет Камчатской партии о результатах общепоисковых работ на россыпи шельфа южной части западного побережья Камчатки за 1976 – 1978 гг. – Петропавловск-Камчатский: Фонды ВГФ, КТГФ, 1979. – В 2-х кн.: 140+256 с.

8. Федюкович О.А., Черепанов Г.Ю. Отчет о поисково-рекогносцировочных работах на россыпное золото на участке междуречья Митога-Учхала в пределах Западного побережья полуострова Камчатка в 1972 – 1973 гг. – Петропавловск-Камчатский: Фонды КТГФ, 1974. – 150 с.

9. Белков Е.Е. и др. Отчёт о результатах общих поисковых работ на древние морские россыпи в Западно-Камчатском золотоносном районе (Хомутинская и Брюмкинская площади), проведённых Охотской партией в 1979—1982 гг. — Петропавловск-Камчатский: Фонды КТГУ, 1982. — 259 с.

10. Беспалый В.Г., Черепанов Г.Ю. Условия формирования прибрежноморских россыпей золота Западной Камчатки. // Проблемы геологии россыпей:ст. науч. ст. — Магадан, 1970. С. 358—366.

11. Государственная геологическая карта Российской Федерации масштаба 1:1 000 000 (третье поколение), лист N-57, *Сляднев Б.И. //* Гл. науч. ред. А.Ф. Литвинов, Б.А. Марковский, 2007.

12. Крапивнер Р.Б. Геологические аспекты методики поисков аллохтонных россыпей золота на шельфе Западной Камчатке // Известия ВУЗов. Геология и разведка — 1975. — № 11. — С. 90—103.

13. Смолдырев А.Е. Геологические обоснования методики и техники поисков прибрежно-морских россыпей // Известия ВУЗов. Геология и разведка. — 1975. — № 11. –С. 6—17.

14. *Кунгурова В.Е., Трухин Ю.П., Кононов В.В.* Некоторые особенности формирования прибрежно-морских золотоносных россыпей Юго-Западной Камчатки // Руды и металлы. – 2013. – № 5. – С. 50–57.

15. *Кунгурова В.Е*. Минеральный состав золотосодержащих титаномагнетитовых отложений юго-западного побережья Камчатки // Геология, география и глобальная энергия. — 2018. — № 4 (71). — С. 79—86. DOI — 10.21672/2077-6322-2018-71-4-079-086 ГИАБ

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРЕ

Кунгурова Валентина Егоровна — кандидат геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник, kunwe@yandex.ru, Научно-исследовательский геотехнологический центр Дальневосточного отделения Российской академии наук.

#### Kungurova V.Ye.

#### Search prerequisites and features of localization of coastal-marine placers (illustrated by an example of the South-Western Kamchatka coast)

**Abstract:** Based on the material accumulated in previous years, we consider the prerequisites and features of the formation and localization of coastal-marine gold placers on the south-western coast of Kamchatka. The main prerequisites for their formation are: the presence of mother lode of gold, intermediate headers and the genetic relationship of coastal-marine placers with them, the contrast of neotectonic movements, climatic factors, stratigraphic and lithofacial deposits features, active wave regime, etc. The search features should include schlich halos of gold scattering within sea terraces and modern hydro network of coastal land, schlich halos and manifestations of gold placers on a modern beach and underwater coastal slope.

Key words: Kamchatka, coastal-marine placers of gold, beach, shallow marine shelf.

*For citation:* Kungurova V.Ye. Search prerequisites and features of localization of coastal-marine placers (illustrated by an example of the South-Western Kamchatka coast). MIAB. Mining Inf. Anal. Bull. 2020;12/46:34-41. [In Russ] DOI: 10.25018/0236-1493-2020-12-46-34-41.

#### REFERENCES

1. Patyk-Kara N.G. *Minerageniya rossypej: tipy rossypnyh provincij* [Mineralogy of placers: types of placer provinces]. Moscow: IGEM, 2008. 526 p. [In Russ]

2. Wei Zhou, Gang Chen, Hui Li, Huayang Luo, Scott L. Huang. GIS application in mineral resource analysis A case study of offshore marine placer gold at Nome, Alaska. Computers&Geosciences, 2007, Vol. 33, pp. 773–788.

3. Bronston M.A. Offshore placer drilling technology a case study from Nome, Alaska. *Mining Engineering*, 1989, Vol. 42 (1), pp. 26–31.

4. Garnett R.H. T., Basset N.G. Placer Deposits. *Economic Geology*, 2005, No 100th Anniversary. Volume, pp. 813–843.

5. Patyk-Kara N., Ivanova A. Placer minerageny of the North-Western Pacific continental margin. Proceedings of the INTERIM IA GOD Conference. September 1-20, Vladivostok, Dalnauka, 2004, pp. 701-703.

6. Kungurova V.E. Perspektivy izucheniya rossypej zolota ohotomorskogo poberezh'ya Zapadnoj Kamchatki. *MIAB. Mining Inf. Anal. Bull.* Kamchatka-7. 2018. special'nyj vypusk 57. pp. 104–114. DOI:10.25018/0236-1493-2018-12-57-104-114. [In Russ]

7. Bondarenko I.V., Hitrov V.V. i dr. Otchet Kamchatskoj partii o rezul'tatah obshchepoiskovyh rabot na rossypi shel'fa yuzhnoj chasti zapadnogo poberezh'ya Kamchatki za 1976–1978 gg. [Report of the Kamchatka party on the results of general prospecting operations on the placer shelf of the southern part of the western coast of Kamchatka for 1976-1978] Petropavlovsk-Kamchatskij: Fondy VGF, KTGF, 1979. V 2-h kn.: 140+256 p. [In Russ]

8. Fedyukovich O.A., Cherepanov G. Yu. Otchet o poiskovo-rekognoscirovochnyh rabotah na rossypnoe zoloto na uchastke mezhdurech'ya Mitoga-Uchkhala v predelah Zapadnogo poberezh'ya poluostrova Kamchatka v 1972–1973 gg. [Report on search and reconnaissance works for placer gold in the area between the Mitoga-Uchkhala rivers within the Western coast of the Kamchatka Peninsula in 1972-1973] Petropavlovsk-Kamchatskij: Fondy KTGF, 1974. 150 p. [In Russ]

9. Belkov E.E. i dr. Otchyot o rezul'tatah obshchih poiskovyh rabot na drevnie morskie rossypi v Zapadno-Kamchatskom zolotonosnom rajone (Homutinskaya i Bryumkinskaya ploshchadi), provedyonnyh Ohotskoj partiej v 1979–1982 gg. [Report on the results of general prospecting for ancient marine placers in the West Kamchatka gold-bearing area (Khomutinskaya and Brumkinskaya areas), conducted by the Okhotsk Party in 1979-1982] Petropavlovsk-Kamchatskij: Fondy KTGU, 1982. 259 p. [In Russ]

10. Bespalyj V.G., Cherepanov G.Yu. Conditions for the formation of coastalmarine placers of gold in Western Kamchatka. *Problemy geologii rossypej*: st. nauch. st. Magadan, 1970. pp. 358 – 366. [In Russ]

11. Gosudarstvennaya geologicheskaya karta Rossijskoj Federacii masshtaba 1:1 000 000 (tret'e pokolenie) [State geological map of the Russian Federation scale 1:1 000 000 (third generation)], list N-57, Slyadnev B.I. Gl. nauch. red. A.F. Litvinov, B.A. Markovskij, 2007. [In Russ]

12. Krapivner R.B. Geological aspects of the method of searching for allochthonous gold placers on the shelf of Western Kamchatka. *Izvestiya VUZov. Geologiya i razvedka*, 1975. no. 11. pp. 90-103. [In Russ]

13. Smoldyrev A.E. Geological substantiation of methods and techniques for searching for coastal-marine placers. *Izvestiya VUZov. Geologiya i razvedka.* 1975. no. 11. pp. 6-17. [In Russ]

14. Kungurova V.E., Truhin Yu. P., Kononov V.V. Nekotorye osobennosti formirovaniya pribrezhno-morskih zolotonosnyh rossypej Yugo-Zapadnoj Kamchatki. *Rudy i metally.* 2013. no. 5. S. 50-57. [In Russ]

15. Kungurova V.E. Mineral composition of gold-bearing titanomagnetite deposits of the south-western coast of Kamchatka. *Geologiya, geografiya i global'naya energiya.* 2018. no. 4 (71). S. 79-86. DOI 10.21672/2077-6322-2018-71-4-079-086. [In Russ]

## **INFORMATION ABOUT THE AUTHOR**

*Kungurova V.Ye.*, Cand. Sci. (Geol. Mineral.), Leading Researcher; kunwe@yandex. ru, Research Geotechnological Center, Far Eastern Branch of Russian Academy Sciences, Russia. ГИАБ. Горный информационно-аналитический бюллетень / MIAB. Mining Informational and Analytical Bulletin, 2020;12/46:42–51

УДК 553.2

Р.М. Новаков, В.Е. Кунгурова, С.В. Паламарь, В.М. Чубаров

## КУММИНГТОНИТЫ И АНТОФИЛЛИТЫ В ИНТРУЗИЯХ НИКЕЛЕНОСНОЙ КОРТЛАНДИТ-НОРИТОВОЙ ФОРМАЦИИ КАМЧАТКИ

Аннотация: Проведены минералогические исследования магнезиальных амфиболов (антофиллита, куммингтонита), присутствующих в никеленосных интрузиях -кортландит-норитовой формации Камчатки. С использованием электронной микроскопии и рентгеновской порошковой дифрактометрии получены новые данные по химическому составу и структуре Mg-Fe-Mn амфиболов из рудопроявления Аннабергитовая Щель и из амфиболовых перидотитов Кувалорогской интрузии. Выяснилось, что в образцах одновременно присутствуют как куммингтонит, так и полиморфный с ним антофиллит. Куммингтонит ассоциирует с хлоритом, а антофиллит — со слюдой, либо с фторапатитом. Сосуществование железо-магнезиальных ромбических и моноклинных амфиболов не противоречит предположению об их одновременном образовании. Ассоциация антофиллита со фторсодержащими минералами позволяет выдвинуть гипотезу, что формирование ромбической разновидности железо-магнезиального амфибола определялось вхождением в его молекулу наряду с гидроксилом иона фтора.

*Ключевые слова*: интрузии норит-кортландитовой формации, минералообразование, куммингтонит, антофиллит, фтор.

**Для цитирования**: Новаков Р.М., Кунгурова В.Е., Паламарь С.В., Чубаров В.М. Куммингтониты и антофиллиты в интрузиях никеленосной кортландит-норитовой формации Камчатки // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2020. – № 12 (специальный выпуск 46). – С. 42–51. DOI: 10.25018/0236-1493-2020-12-46-42-51.

#### Введение

Характерными минералами в интрузиях кортландит-норитовой формации Камчатки и связанных с ними медно-никелевых рудах являются железо-магнезиальные амфиболы — куммингтонит и полиморфный с ним антофиллит. Моноклинный куммингтонит [](Mg, Fe<sup>2+</sup>)<sub>7</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>22</sub>(OH)<sub>2</sub> (примеси Mn,Ca,Al,Ti,Na,K) является промежуточным членом ряда магнезиальный куммингтонит-грюнерит (замещение  $Mg^{2+}-Fe^{2+}$ ). Ромбический антофиллит [](Mg, Fe<sup>2+</sup>)<sub>7</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>22</sub>(OH)<sub>2</sub>) (примеси Ti,Al,Mn,Ca,Na) образует серию с более глиноземистым жедритом []Mg<sub>2</sub>(Mg<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>)(Si<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>)O<sub>22</sub>(OH)<sub>2</sub> [1, 2]. Замещение куммингтонитонитом или антофиллитом [4] характерно для ортопироксе-

© Р.М. Новаков, В.Е. Кунгурова, С.В. Паламарь, В.М. Чубаров, 2020

нов амфиболовых перидотитов. По данным О.Б. Селянгина, в пределах Шанучского рудного поля [5] куммингтонит наблюдается в экзоконтакте интрузива Восточно-Геофизического, где он вместе с роговой обманкой образует прослои во вмещающих кристаллических сланцах. Антофиллит был диагностирован в эндоконтакте и в породах внутренней части интрузии, где он развивается по ортопироксену, формируется в тальковых псевдоморфозах по ортопироксену, образует каймы по паргаситу [5, 6, 7]. В рудных меладиоритах в пределах Шанучского рудного поля отмечен куммингтонит [8]. В 200 км к югу, в Кувалорогской интрузии [7], куммингтонит наблюдается в сериях пород от пироксенитов до лейконоритов. Встречаются грубозернистые амфиболиты, сложенные железистым куммингтонитом с включениями ильменита [8]. В области эндоконтакта в гранатсодержащих лейконоритах отмечено полное или частичное замещение куммингтонитом ортопироксена [5].

В интрузиях норит-кортландитовой формации и связанных с ними рудопроявлениях куммингтонит рассматривается как поздне- и постмагматический [8], а антофиллит — как постмагматический минерал [5, 6, 7]. Антофиллиты и куммингтониты имеют близкий химический состав, нередко образуют волокнистые агрегаты, тонкие игольчатые кристаллы, срастания с другими амфиболами и по этой причине представляют определенную сложность для диагностики как оптическим, так и рентгеноспектральным методами. Нами были получены новые данные по химическому составу, структуре магнезиальных амфиболов из амфиболовых перидотитов Кувалорогской интрузии и расположенного поблизости рудопроявления Аннабергитовая Щель. Исследования минеральных ассоциаций железо-магнезиальных амфиболов позволили выдвинуть предположения относительно их генезиса.

#### Методы исследований

Минералогические исследования проведены с использованием электронной микроскопии и рентгеновской дифрактометрии. Химические составы минералов и микрофотографирование выполнены в ИВиС ДВО РАН на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega 3, оснащенном энергодисперсионным спектрометром Oxford Instruments X-Max 80 mm<sup>2</sup> с программным обеспечением AZtec. Отдельные образцы были изучены в НИГТЦ ДВО РАН на порошковом рентгеновском дифрактометре с горизонтальным закреплением образца Rigaku Ultima IV. В качестве подложки при съемке использовалась стеклянная кювета. Съемка дифрактограмм проводилась с использованием D/tex детектора в диапазоне углов 20 10 – 100 град., со скоростью 1.0 град./ мин. Режим съемки стандартный. Идентификация кристаллических фаз и оценка параметров элементарных ячеек производилась с использованием базы данных порошковой дифрактометрии ICDD PDF-2 (версия 2012), дополненной в 2019 г. и программного комплекса PDXL-2 [10].

#### Результаты исследований

В результате рентгеноструктурных исследований было установлено, что магнезиальные амфиболы в образцах из рудопроявления Аннабергитовая щель и из амфиболовых перидотитов Кувалорогской интрузии представлены как куммингтонитами, так и антофиллитами.

Идентификация железо-магнезиальных амфиболов произведена по эталонам БД PDF-2 (табл. 1). Антофиллит в обеих пробах идентифицирован по карточке 01—078—2512, куммингтонит — по разным эталонам — 01—070—6314 и 01—086—0160. Набор элементов в составе эталонного антофиллита несколько богаче, чем у куммингтонита. В качестве одного из явных отличий можно указать на присутствие в антофиллите фтора.

Таблица 1

Параметры эталонов, использованных для диагностики железомагнезиальных амфиболов

№ проб	Формула стандарта	Пространст- венная группа	Номер карточки в БД		
	Антофил	лит-жедрит			
377-3, ANN	$\begin{array}{l} Na_{0.49} (Mg_{1.36} \; Fe_{0.64}) \;(Al_{1.21} \\ Ti_{0.03} \; Mg_{0.57} \; Fe_{0.19}) \;(Mg_{0.65} \\ Fe_{0.35}) \;(Mn_{0.03} \; Ca_{0.04} \; Fe_{1.31} \\ Mg_{0.62}) \;((Si_{6.24} \; Al_{1.76}) \; O_{22} \\ ((OH)_{1.97} \; F_{0.03})) \end{array}$	62: Pnma	01-078-2512 CSD: 164116(ICSD)		
	Кумм	ингтонит			
377-3	(Na <sub>0.13</sub> Ca <sub>0.41</sub> Mg <sub>0.454</sub> Mn <sub>1.006</sub> ) (Mg <sub>4.866</sub> Mn <sub>0.134</sub> ) Si <sub>8</sub> O <sub>22</sub> (OH) <sub>2</sub>	12: C12/m1, unique-b,cell-1	01-070-6314 CSD: 91718(ICSD)		
ANN	(Mg <sub>4.68</sub> Fe <sub>2.32</sub> ) Si <sub>8</sub> O <sub>22</sub> (OH) <sub>2</sub>	12: C12/m1, unique-b,cell-1	01-086-0160 CSD: 80855(ICSD)		

*Примечание*. Проба ANN — рудопроявление Аннабергитовая Щель, 377—3— амфиболовые перидотиты Кувалорогской интрузии

Количественные соотношения антофиллита и куммингтонита в пробах приближенно определены методом RIR, с учетом интенсивности пиков на дифрактограммах. В пробе из амфиболовых перидотитов Кувалорогской интрузии преобладает куммингтонит (соотношение 14 % против 1.5 %), а из рудопроявления Аннабергитовая Щель антофиллит (15.4 % против 3.2 %). Кроме того, были оценены параметры кристаллических решеток железо-магнезиальных амфиболов (табл.2). Полученные параметры элементарных ячеек следует признать предварительными. Ввиду сложного и многофазного состава проанализированных проб для уточнения линейных и угловых размеров кристаллических ячеек минеральных фаз необходимо провести дополнительные исследования.

Таблица 2

#### Константы кристаллических решеток

№ проб Параметры элементарной ячейки и эталонов (линейные и угловые размеры)												
в PDF-2	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	Ζ	(ų)				
Антофиллит												
377-3	18.601	18.131	5.174	90.000	90.000	90.000	4	1745.150				
ANN	19.115	17.849	5.317	90.000	90.000	90.000	4	1814.097				
01-078-2512	18.602	17.838	5.286	90.000	90.000	90.000	4	1754.113				
			Кумми	нгтонит	1							
377-3	9.543	18.036	5.294	90.000	102.582	90.000	2	889.500				
01-070-6314	9.555	18.029	5.299	90.000	102.614	90.000	2	890.894				
ANN	9.752	18.653	5.465	90.000	101.917	90.000	2	972.801				
01-086-0160	9.5048	18.1343	5.3077	90.000	102.009	90.000	2	894.828				

Представительные химические составы железо-магнезиальных амфиболов из интрузий кортландит-норитовой формации собраны в табл. 3. Приведены как новые данные, полученные с использованием СЭМ Tescan Vega 3, так и результаты более ранних исследований, выполненных на микрозонде САМЕВАХ-224 в ИвИС ДВО РАН.

Результаты расчета кристаллохимической формулы были нанесены

на диаграмму Mg — Fe<sup>2+</sup>+Fe<sup>3+</sup> — Al (рис. 1) по [11]. На диаграмме четко обозначились два поля составов, одно из которых соответствует куммингтонитам, а другое — антофиллитам.

В табл. 4 приведены оценки средних составов железо-магнезиальных амфиболов. В качестве оценки средних значений приняты медианы, доверительных интервалов — нижний и верхний квартили. Для куммингтонитов относительно антофиллитов характерны более высокие содержания FeO, MnO, CaO и более низкие –Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, CaO.



Рис. 1. Положение магнезиальных амфиболов на диаграмме Mg – Fe<sup>2+</sup>+Fe<sup>3+</sup> – Al (по [10], с изменениями): черные кружки – антофиллит, белые – куммингтонит. Размер значков пропорционален содержанию Mn в амфиболах

#### Таблица З

Представительные химические анализы антофиллитов и куммингтонитов из интрузий кортландит-норитовой формации и связанных с ними медноникелевых рудопроявлений

№пп	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
SiO2	58.16	55.67	54.95	57.61	55.67	56.03	54.89	54.19	54.64	57.45	55.77
TiO2	0.27	0.00	0.08	0.03	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05
Fe_ob	7.30	10.44	8.78	10.08	8.60	18.89	16.03	20.35	20.71	13.39	13.45
$Cr_2O_3$	0.17	0.00	0.35	0.00	0.44	0.00	0.25	0.00	0.00	0.00	0.02
$Al_2O_3$	2.58	3.31	4.53	0.85	2.66	0.61	2.55	2.40	1.07	0.95	3.61
MnO	0.00	0.18	0.16	0.24	0.04	1.04	0.42	0.60	0.61	0.18	0.28
MgO	26.50	23.98	25.82	27.42	29.76	20.65	21.21	18.41	19.24	25.84	21.27
NiO	0.00	0.00	0.03	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00
CaO	0.00	4.19	3.21	0.41	1.26	1.11	3.38	2.21	1.50	0.41	3.97
Na <sub>2</sub> O	0.00	0.57	0.55	0.18	0.00	0.00	0.38	0.00	0.00	0.02	0.33
K <sub>2</sub> O	1.25	0.03	0.03	0.42	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.02
ZnO	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Сумма	96.48	98.40	98.49	97.25	98.50	98.32	99.11	98.16	98.11	98.30	98.77
Расчет	на 23 (	2									
Si	7.967	7.672	7.505	7.927	7.549	7.965	7.700	7.792	7.889	7.915	7.736
Aliv	0.033	0.328	0.495	0.073	0.425	0.035	0.300	0.208	0.111	0.085	0.264
TilV	0.000	0.000	0.000	0.000	0.006	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
AlVI	0.384	0.210	0.234	0.065	0.000	0.067	0.122	0.198	0.071	0.070	0.327
Ti	0.028	0.000	0.008	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.005
Cr	0.018	0.000	0.038	0.000	0.047	0.000	0.028	0.000	0.000	0.000	0.002
Mg	5.412	4.927	5.257	5.624	6.016	4.376	4.436	3.946	4.141	5.307	4.399
Fe <sup>2+</sup>	0.836	1.203	1.003	1.160	0.975	2.246	1.881	2.447	2.501	1.543	1.560
Mn	0.000	0.021	0.019	0.028	0.005	0.125	0.050	0.073	0.075	0.021	0.033
Ca	0.000	0.619	0.470	0.060	0.183	0.169	0.508	0.340	0.232	0.061	0.590
Na	0.000	0.152	0.146	0.048	0.000	0.000	0.103	0.000	0.000	0.005	0.089
К	0.218	0.005	0.005	0.074	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.007	0.004
OH,F	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
Сумма	14.90	15.14	15.18	15.06	15.21	14.98	15.13	15.01	15.02	15.01	15.01
Mg#*	0.87	0.80	0.84	0.83	0.86	0.66	0.70	0.62	0.62	0.77	0.74
Fe#	0.13	0.20	0.16	0.17	0.14	0.34	0.30	0.38	0.38	0.23	0.26

Примечание. Mg#\* — магнезиальность (Mg/(Mg+Fe2+)), Fe# — железистость (Fe/(Mg+Fe2+)). 1–5 — антофиллит, 6–11 — куммингтонит, 1, 6, 7 — Аннабергитовая Щель, 2–5, 10–11– интрузив Восточно-Геофизический, 8, 9 — интрузив Кувалорог. Исследования выполнены в ИВиС ДВО РАН: 1, 6–9 — сканирующий электронный микроскоп TescanVega 3 с энергетическим спектрометром OxfordInstruments X-Max 80 mm<sup>2</sup>; 2–5, 10–11–рентгеноспектральный микроанализатор «САМЕВАХ-224». Аналитики: С.В. Москалева, Т.М. Философова, В.М. Чубаров. Оценка средних составов антофиллитов и куммингтонитов из интрузий кортландит-норитовой формации и связанных с ними медно-никелевых рудопроявлений

	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	FeO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	NiO	CaO	Na <sub>2</sub> O	<b>К</b> 2 <b>О</b>	Mg#	Fe#
	Антофиллит (n = 23)												
Me*	56.89	0.03	9.38	0.06	2.90	0.10	26.65	0.00	1.29	0.21	0.02	0.83	0.17
<i>Q</i> 1	55.32	0.00	8.63	0.00	1.58	0.00	25.52	0.00	0.64	0.03	0.01	0.81	0.15
Q3	57.70	0.07	10.16	0.23	4.01	0.17	27.55	0.01	3.05	0.56	0.04	0.85	0.19
				ŀ	Кумми	нгтон	нит (r	n = 53	)				
Me	56.09	0.00	15.24	0.00	1.82	0.29	22.14	0.02	1.01	0.02	0.01	0.72	0.28
<i>Q</i> 1	55.21	0.00	14.24	0.00	1.01	0.19	21.27	0.00	0.54	0.00	0.00	0.70	0.25
Q3	56.74	0.02	16.77	0.06	2.40	0.37	24.48	0.05	2.08	0.19	0.04	0.75	0.30

*Примечание*. Ме — медиана, *Q*1 — нижний квартиль, *Q*3 — верхний квартиль.



Рис. 2. Характер минеральных ассоциаций магнезиальных амфиболов в роговообманковых перидотитах: *a* — антофиллит (Ant) развивается на контакте ортопироксена (Opx) с флогопитом (Phl) и внутри флогопитового выделения, содержащего светлые выделения ильменита (Ilm); *b* — антофиллит развивается по ортопироксену вдоль его контакта с зерном фторапатита (Ap); *с* — куммингтонит развивается по границе выделения хлорита (Chl)

в магнезиальной роговой обманке (MgHb), белое — ильменит

#### Обсуждение

При рассмотрении минеральных ассоциаций Mq-Fe-Mn амфиболов выявились определенные закономерности. Куммингтонит в основном развивается по магнезиальной роговой обманке, антофиллит — как по роговой обманке, так и по ортопироксену (рис. 2 a, b, c). При этом куммингтонит ассоциирует с хлоритом (рис. 2 с). Для антофиллита характерна ассоциация с биотитом или флогопитом, либо с фторапатитом (рис. 2 a, b). Ассоциация со слюдами и фтор-апатитом позволяет предположить, что при близких химических составах магнезиальных амфиболов, антофиллит формируется вследствие вхождения в молекулу амфибола наряду с гидроксил-ионом также и иона фтора. Вероятное наличие фтора косвенно подтверждается данными о том, что некоторое его количество может содержать антофиллит (до 0.5 – 0,6 мас.%, [12]). Кроме того, фтор входит в состав эталонного антофиллита из базы дифракционных данных PDF-2 (табл. 1). По данным [11, 13, 14] области устойчивости антофиллита и куммингтонита перекрываются. Одновременное присутствие в исследованных образцах моноклинных и ромбических железо-магнезиальных амфиболов позволяет выдвинуть предположение, что оба минерала формировались субодновременно в результате автометаморфических, либо более поздних гидротермальных процессов. При этом образование антофиллита определяется ассоциацией с фторсодержащим минералом и вхождением фтора в кристаллическую решетку амфибола.

#### Заключение

В исследованных образцах пород норит-кортландитовой формации присутствуют как ромбический антофиллит, так и моноклинный куммингтонит в разных соотношениях. Сонахождение минералов не противоречит версии об их одновременном формировании. Ассоциация куммингтонита с роговой обманкой и хлоритом, а антофиллита — со слюдами и апатитом, позволяет выдвинуть предположение, что формирование ромбической разновидности магнезиально-железистого амфибола определяется вхождением в кристаллическую решетку наряду с гидроксилом фтор-иона.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Leake B.E., Woolley A.R., Arps C.E.S., Birch W.D., Gilbert M.C., Grice J.D., Hawthorne F.C., Kato A., Kisch H.J., Krivovichev V.G., Linthout K., Laird J., Mandarino J.A., Maresch W.V., Nickel E.H., Rock N.M. S., Schumacher J.C., Smith D.C., Stephenson N.C. N., Ungaretti L., Whittaker E.J. W., Guo Y. Nomenclature of amphiboles: Report of the subcommittee on amphiboles of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names // Canadian Mineralogist, 1997, Vol. 35, pp. 219–246. DOI: https://doi.org/10.1180/ minmag.1997.061.405.13

2. Сайт Mineralienatlas — Fossilienatlas URL: http://www.mineralienatlas.de

3. Тарарин И.А., Бадрединов З.Г., Чубаров В.М. Петрология и рудоносность метаморфических и магматических комплексов Центральной и Восточной Камчатки. — Владивосток: Дальнаука, 2015.– 303 с.

4. Щека С.А., Чубаров В.М. Никеленосные кортландиты Камчатки // Изв. АН СССР. Сер. геол. — 1987. — № 2. — С. 50—61.

5. *Селянгин О.Б.* Петрология никеленосных базитов Шанучского рудного поля // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. — 2003. — № 2. — С. 33—35.

6. Селянгин О.Б. Кортландит-амфиболовый пироксенит-горнблендитовая серия расслоенного никеленосного интрузива Восточно-Геофизический, Шанучское рудное поле, Камчатка // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. — 2006. — Вып. 8. — С. 9–29.

7. Селянгин О.Б. К сравнительной петрологии интрузивов северной и южной зон Камчатской никеленосной провинции. Часть вторая // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле.- 2014.- № 2.- Вып. № 24. - С. 95-115.

8. Селянгин О.Б. Контаминация магмы, особенности петрогенезиса и распределение рудного вещества в породах никеленосной формации Срединно-Камчатского массива (часть третья) // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле.– 2018.– № 4.– Вып. № 40. – С. 5–22. DOI: 10.31431/1816–5524–2018–4-40–5-22

9. Конников Э.Г., Некрасов А.Н., Орсоев Д.А., Хонцуань Янь, Слаогуо Чи. Гранат содержащие базиты Кувалорогского массива Камчатки // Геология и геофизика. — 2009. — Т. 50. — № 5. –С. 595 – 612. DOI: 10.1016/j.rgg.2008.08.009

10. Data base PDF-2 Release 2012. Database version: 2.1202. DDV: 4.12.3.3. URL: https://www.icdd.com/pdf-2/

11. Костнок Е.А. Статистический анализ и парагенетические типы амфиболов метаморфических пород. — М.:Наука, 1970. 312с.

12. Годовиков А.А. Минералогия. — М.:Недра, 1983. — 647 с.

13. *Hinrichen Th.* Über den Stabilitätsbereich der Mg-Fe<sup>2+</sup>-Al Mischkristallreihe rhombicsher Hornblenden. Teil 1: Hydrothermale Untersuchungen der Anthophyllit-Ferro-antophyllit-Micshkristalle, Neues Jahrbuch. Mineral. Monatshefte, 1967, N 9–10. pp. 257–270.

14. Schürmann K. Hydrothermale experimentalle Untessuchungen an metamorphen monoklinen Hornblenden. Teil 1: Zur Stabllität des Cummingtonite // Neues Jahrbuch Mineral, Monatsh., 1967, N. 9–10. IZAS

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Новаков Роман Михайлович<sup>1</sup> — кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник, 6rom6@mail.ru;

*Кунгурова Валентина Егоровна*<sup>1</sup> — кандидат геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник, kunwe@rambler.ru;

Паламарь Сергей Владимирович<sup>1</sup> — научный сотрудник, veterkam4@mail.ru;

Чубаров Валерий Михайлович<sup>2</sup>, старший научный сотрудник, zond@kscnet.ru; <sup>1</sup> Научно-исследовательский геотехнологический центр Дальневосточного отделения Российской академии наук (НИГТЦ ДВО РАН);

<sup>2</sup> Институт вулканологии и сейсмологии Дальневосточного отделения Российской академии наук (ИВиС ДВО РАН).

#### Novakov R.M., Kungurova V.Ye., Palamar S.V., Chubarov V.M.

Cummingtonites and anthophyllite in the intrusions of the nickelyferrous cortlandite-norite formation

**Abstract:** Mineralogical studies of magnesian amphiboles (anthophyllite, cummingtonite) being in the nickeliferous intrusions of the norite-cortlandite formation of Kamchatka were carried out using the electron microscopy and X-ray powder diffractometry. New data on the chemical composition and structure of Mg-Fe-Mn amphiboles from the Annabergite Shchel ore occurrence and amphibole peridotites of the Kuvalorog intrusion were obtained. It was found that the samples simultaneously contain both cummingtonite and anthophyllite polymorphic with it. Cummingtonite is associated with chlorite, and anthophyllite with mica or fluorine apatite. The coexistence of iron-magnesian rhombic and monoclinic amphiboles does not contradict the assumption of their simultaneous development. The association of anthophyllite with fluorine-containing minerals makes it possible to hypothesize that the formation of a rhombic variety of magnesian-ferruginous amphibole was determined by the inclusion of fluorine ion in its molecule along with hydroxyl.

*Key words:* intrusions of norite-cortlandite formation, mineral formation, cummingtonite, anthophyllite, fluorine.

*For citation:* Novakov R.M., Kungurova V.Ye., Palamar S.V., Chubarov V.M. Cummingtonites and anthophyllite in the intrusions of the nickelyferrous cortlanditenorite formation. MIAB. Mining Inf. Anal. Bull. 2020;12/46:42-51. [In Russ] DOI: 10.25018/0236-1493-2020-12-46-42-51.

#### REFERENCES

1. Leake B.E., Woolley A.R., Arps C.E. S., Birch W.D., Gilbert M.C., Grice J.D., Hawthorne F.C., Kato A., Kisch H.J., Krivovichev V.G., Linthout K., Laird J., Mandarino J.A., Maresch W.V., Nickel E.H., Rock N.M. S., Schumacher J.C., Smith D.C., Stephenson N.C. N., Ungaretti L., Whittaker E.J. W., Guo Y. Nomenclature of amphiboles: Report of the subcommittee on amphiboles of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names. *Canadian Mineralogist*, 1997, Vol. 35, pp. 219–246. DOI: https://doi.org/10.1180/minmaq.1997.061.405.13.

2. Mineralienatlas Fossilienatlas URL: http://www.mineralienatlas.de

3. Tararin I. A, Badredinov Z.G., Chubarov V.M. *Petrologiya I rudonosnost'* metamorficheskikh i magmaticheskikh kompleksov Tsentral'noi i Vostochnoi Kamchatki [Petrology and ore-bearing of metamorphic and magmatic complexes of Central and Eastern Kamchatka ], Vladivostok: Dal'nauka, 2015, 303 p. [In Russ]

4. Shcheka S.A., Chubarov V.M. Nickeliferous cortlandites of Kamchatka. Izvestiya AN SSSR, *Geologicheskaja serija*. 1987, No 2, pp. 50–61. [In Russ]

5. Selyangin O.B. Petrology of nickeliferous basites of Shanuch ore deposit. Vestnik KRAUNTS. *Nauki o Zemle*. 2003, No 2, pp. 33-35. [In Russ]

6. Selyangin O.B. Cortlandite-amfibolic piroxenite-hornblendite series of layered/laminated nickeliferous Vostochno-Geofizicheskiy intrusion, Shanuch ore deposit, Kamchatka. *Vestnik KRAUNTS. Nauki o Zemle.* 2006, Issue 8, pp. 9–29. [In Russ]

7. Selyangin O.B. On comparative petrology of intrusions of the northern and southern zones of the Kamchatka nickeliferous province, Part 2. *Vestnik KRAUNTS. Nauki o Zemle*. 2014, No 2, Issue 24, pp. 95–115. [In Russ]

8. Selyangin O.B. Magma contamination, petrogenesis features and distribution of ore element in the rocks of nickeliferous formation in the Sredinny-Kamchatka massif, part 3. *Vestnik KRAUNTS, Nauki o Zemle.* 2018, No 4. Issue 40, pp. 5–22. [In Russ] DOI: 10.31431/1816-5524-2018-4-40-5-22 [In Russ]

9. Konnikov E.G., Nekrasov A.N., Orsoev D.A., Khontsuan' Yan', Slaoguo Chi. Garnet-bearing basites of the Kuvalorog massif (Kamchatka peninsula). *Russian Geology and Geophysics*, 2009, Vol. 50, No 5, pp. 453–469. DOI: 10.1016/j. rgg.2008.08.009 [In Russ]

10. Data base PDF-2 Release 2012. Database version: 2.1202. DDV: 4.12.3.3. URL: https://www.icdd.com/pdf-2.

11. Kostyuk E.A. *Statisticheskii analiz I parageneticheskie tipy amfibolov metamorficheskikh porod* [Statistical analysis and paragenetic types of amphiboles of the metamorphic rocks], Moscow: Nauka publ., 1970, 312 p. [In Russ]

12. Godovikov A.A. *Mineralogiya* [Mineralogy], Moscow, Nedra publ., 1983, 647 p. [In Russ]

13. Hinrichen Th. On the stability region of Mg-Fe2 + -Al of a series of mix-crystal of rhombic amphibole. Part I. Research of hydrothermally altered anthophyllite-ferroanthophyllite mix-crystals, *Neues Jahrbuch Mineral, Monatshefte*, 1967, No 9-10, pp. 257-270. [In German]

14. Schürmann K. Experimental studies of hydrothermal metamorphic monoclinic amphiboles. Part 1: On the stability of cummingtonite, *Neues Jahrbuch Mineral, Monatshefte*, 1967, No. 9-10. [In German]

## INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

*Novakov R.M.*<sup>1</sup>, Cand. Sci. (Geol. Mineral.), Senior Researcher, 6rom6@mail.ru; *Kungurova V.E.*<sup>1</sup>, Cand. Sci. (Geol. Mineral.), Leading Researcher, kunwe@rambler.ru; *Palamar S.V.*<sup>1</sup>, Researcher, veterkam4@mail.ru;

Chubarov V.M.<sup>2</sup>, Senior Researcher, zond@kscnet.ru, ;

<sup>1</sup> Research Geotechnological Center of Far Eastern Branch of Russian Academy of Sciences (RGC FEB RAS), Russia;

<sup>2</sup> Institute of Volcanology and Seismology Far East Branch of the Russian Academy of Sciences (IVS FEB RAS), Russia.



ГИАБ. Горный информационно-аналитический бюллетень / MIAB. Mining Informational and Analytical Bulletin, 2020;12/46:52–61

УДК 553.2

Р.М. Новаков, В.Е. Кунгурова, С.В. Москалева, А.А. Богомазова

## СУЛЬФОАРСЕНИДЫ НИКЕЛЯ, КОБАЛЬТА И ПЛАТИНОИДОВ В МАФИТ-УЛЬТРАМАФИТОВЫХ ФОРМАЦИЯХ КАМЧАТКИ И КОРЯКИИ

**Аннотация:** Проведен обзор данных о сульфоарсенидах из медноколчеданных и сульфидных кобальт-медно-никелевых руд, а также промышленных и непромышленных россыпей платиноидов, связанных с мафит-ультрамафитовыми формациями Камчатки и Корякии. С использованием собственных данных, а также результатов аналитических исследований из публикаций других авторов выполнен сравнительный анализ химических составов сульфоарсенидов платиноидов из объектов разной формационной принадлежности, отмечены их особенности.

*Ключевые слова*: Камчатка, Корякия, мафит-ультрамафитовые формации, сульфоарсениды, платиноиды.

**Для цитирования**: Новаков Р.М., Кунгурова В.Е., Москалева С.В., Богомазова А.А. Сульфоарсениды никеля, кобальта и платиноидов в мафит-ультрамафитовых формациях Камчатки и Корякии // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2020. – № 12 (специальный выпуск 46). – С. 52–61. DOI: 10.25018/0236-1493-2020-12-46-52-61.

#### Введение

Термин сульфоарсениды объединяет несколько групп минералов, представляющих соединения металлов (Fe, Ni, Co, Cu, элементов платиновой группы (ЭПГ) и др.) с мышьяком и серой. Сульфоарсениды из плутонических мафит-ультрамафитовых формаций обычно связаны с платиноидной минерализацией. ЭПГ образуют как собственные соединения с мышьяком и серой, так и присутствуют в виде изоморфных примесей в сульфоарсенидах никеля и кобальта. В Корякско-Камчатском регионе развиты образования норит-кортландитовой (роговообманковых базитов [1]), дунит-гарцбургит-габбровой и дунит-клинопироксенит-габбровой плутонических формаций. (классификация ВСЕГЕИ). Сульфоарсениды никеля, кобальта и платиноидов представляют собой характерные минералы связанных с ними медноколчеданных и сульфидных кобальт-медно-никелевых руд, а также промышленных и непромышленных россыпей платиноидов. В основном сульфоарсениды представлены минералами группы кобальтина (кобальтин, герсдорфит, ирарсит, холлингвортит, платарсит) и арсенопирита (глаукодот, руарсит и осарсит) (табл. 1). Диморфный с глаукодотом аллоклазит относится к группе лелингита. Из-за слабой изученности структурных параметров сульфоарсенидов в местонахождениях на Камчатке и в Корякии политипы герсдорфита (Рса21, Р213, Ра3) пока не выделены.

С массивами гипербазитов **дунит-гарцбургит-габбровой формации** связаны минералы платиноидов в рыхлых отложениях реки 1-я Ольховая на полуострове Камчатский Мыс [7]. В их числе были установлены ирарсит с незначительной примесью Rh, твердые растворы лаурита — ирарсита переменного состава (Ru,Ir) (As,S)<sub>2</sub>, а также фазы состава (Os,Ir,Ru)<sub>4</sub>(As,S), (Os,Ir,Ru)<sub>2</sub>(As,S) и Ir(Os,Ru)AsS. Предполагается, что сульфоарсениды и сульфиды платиноидов формировались в результате постмагматической серпентинизации, под действием растворов, содержавших мышьяк и серу [7].

В образованиях дунит-гарцбургит-габбровой формации Восточной Камчатки известны медноколчеданные руды, содержащие также никель и кобальт. Это рудопроявления Монолитное, Маркеловское на о-ве Карагинском и Рыцарь на п-ове Озерном, установленные в результате геологосъемочных и поисковых работ [11]. Подобные объекты (Ивановское и Ишкининское медноколчеданные рудопроявления) известны на Южном Урале [12, 13, 14, 15]. Сульфидные руды, сложенные пирротином, халькопиритом, пиритом, кубанитом и сфалеритом, локализованы в телах серпентинизированных гипербазитов в зонах глубинных разломов. Для руд предполагается гидротермально-метасоматическое происхождение [14]. В рудах проявлений Южного Урала установлены сульфоарсениды — герсдорфит, кобальтин, арсенопирит, аллоклазит и глаукодот. Минералогия рудопроявлений Восточной Камчатки изучена относительно слабо. Их сходство с Ивановским и Ишкининским рудопроявлениями позволяет предполагать присутствие сульфоарсенидов в составе рудной минерализации.

В связи с **дунит-клинопироксенит-габбровой формацией** сульфоарсениды известны в составе коренной платиноидной минерализации зональных массивов Корякии и связанных с ними промышленных россыпей платины. Они представлены холлингвортитом, ирарситом, осарситом, платарситом [6]. Сульфоарсениды встречаются в подчиненном количестве относительно других минералов платиноидов и образуют включения и тонкие сростки в основных платиносодержащих минералах. Установлены включения осарсита и холлингвортита в изоферроплатине и тетраферроплатине, включения ирарсита и платарсита Таблица 1

	дкг нк	+	+			+	+	+	+	+	+		
	י דקד דיק*	+	+			+	+		+		+		
	крист. система :простр. группа : крист. класс	орторомбич.: mm2 : Pc21b	орторомбич.:mm2 :Pca21	кубич.: 23 :Р213	кубич.:m3:РаЗ	кубич.:m3:РаЗ	кубич.:m3:РаЗ	кубич.:m3:РаЗ	моноклин.: 2/m :P21/c	моноклин.: 2/m : P21/c	орторомбич.: 2/m 2/m	2/m:Cmmm	-
	Формула	CoAsS	NiAsS Политипы			(Ir,Ru,Rh,Pt)AsS	(Rh,Pt,Pd)AsS	(Pt,Rh,Ru)AsS	FeAsS	(Os,Ru)AsS	(Co0.5Fe0.5)AsS		
	инерал	Кобальтин	Герсдорфит				ртит		рит		от		_
	Σ	Твердые	растворы			Ирарсит	Холлингвс	Платарсит	Арсенопи	Осарсит	**Глаукод		
	Груп- па				ени	1141	LEO	Ko		_	OH9 ET1	vb،	

и Корякии мафит-ультрамафитовых формациях Камчатки о [2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10]) ۵ Α¥ Сульфоарсениды, установленные Ŷ Ē Σ нны мічны Ê

\*\*Относительно кристалдунит-клинопироксенит-габбровая, НК Примечание. \* ДГГ — дунит-гарцбургит-габбровая формация, ДКГ — дунит-клинопирс норит-кортландитовая. Знаком «+» показано присутствие минерала в образованиях формации; лической системы глаукодота имеются разные данные. Таблица 2

Сульфоарсениды, связанные с мафит-ультрамафитовыми формациями Камчатки, их предполагаемый генезис и ассоциирующие минералы

Рудные объекты	Сульфоарсениды	Ассоциирующие минералы	Генезис
Дунит-гар	рцбургит-габбровая	формация	Гидротер-
Непромышлен- ные россыпи платиноидов	Твердые рас- творы лаурита — ирарсита, ирарсит, фазы (Os,Ir,Ru)4(S,As), (Os,Ir,Ru)2(S,As), Ir(Os,Ru)SAs	Сплавы Os-Ir-Ru, серпентин (?)	мально — мета- соматический, присутствие в серпентинизи- рующих раство- рах мышьяка и серы
Дунит-клино	пироксенит-габброе	зая формация	
Коренные породы зональ- ных массивов, промышленные и непромыш- ленные россыпи платиноидов	Холлингвортит, ирарсит, осарсит, платарсит	Включения и тонкие сростки в изоферро- платине, тетра- ферроплатине, туламините	
	Норит-кортланд	итовая формация	
Сульфидные кобальт-медно- никелевые рудопроявления и Шанучское месторождение	Ирарсит, гер- сдорфит, глауко- дот (?)	Сперрилит, никелин, соеди- нения висмута и теллура, халькопирит, пирротин и вио- ларит (в виде матрицы), пент- ландит (обраста- ние кристаллов герсдорфита в пирротине)	Процессы магматической дифференциации и воздействие магматических флюидов

в туламините и в изоферроплатине. Образование сульфоарсенидов связывают с переотложением платиноидов под воздействием постмагматических автометаморфогенных флюидов и восстановительных серпентинизирующих гидротермальных растворов, содержавших, в числе прочих компонентов, мышьяк и серу [6].

В сульфидных кобальт-медно-никелевых рудах проявлений и Шанучского месторождения, связанных с образованиями *кортландит-норитовой формации*, распространен герсдорфит с переменными соотношениями никеля, кобальта и железа. Чаще минерал образует идиоморфные кристаллы размером 10-100 мкм с шестиугольным сечением в халькопирите, реже — с прямоугольным сечением, в пирротине. Для герсдорфитов в пирротине характерно обрастание пламеневидным пентландитом по границе кристаллов. Герсдорфит ассоциирует с более ранними никелином, сперрилитом и ирарситом, обрастает поздними минералами висмута и теллура и иногда содержит изоморфную примесь платиноидов.



Рис. 1. Составы Со-Fe-Ni сульфоарсенидов в координатах Со-Fe-Ni (ат. %): черные кружки — герсдорфит, белые кружки вероятно, глаукодот

Отмечается также герсдорфит с повышенным до 16.4 % содержанием кобальта (Со-герсдорфит, по [13]). Вероятно, этот минерал представляет собой никельсодержащий глаукодот ( $Co_{0.5}$  (Ni, Fe)<sub>0.5</sub>)AsS, так как отношение кобальта к сумме никеля и железа (в ат. %) равно 1. Присутствие глаукодота ранее было отмечено в Кувалорогской интрузии норит-кортландитовой формации [10]. На диаграмме Co-Fe-Ni (ат. %) составы этого минерала образуют обособленную группу от остальных герсдорфитов (рис. 1).

Сульфоарсениды ЭПГ в образованиях норит-кортландитовой формации представлены ирарситом, образующим включения размером от 2 до 6 мкм в герсдорфитах. Отмечены зерна ирарсита в пентландите. Форма — округлая, вытянутая, овальная. Редко отмечаются идиоморфные микрокристаллы и скелетные формы. Минерал обычно содержит примеси платины и родия (до первых процентов) [9].

Формирование сульфоарсенидов в ассоциации с арсенидами, теллуридами, висмутидами (в том числе и платиноидов) связывают с процессами магматической дифференциации и воздействием флюидов, содержащих серу, мышьяк, теллур и висмут [16].

Составы сульфоарсенидов платиноидов (ирарсит, твердые растворы лаурита — ирарсита, холлингвортит, ирарсит, осарсит, платарсит,



Рис. 2. Составы сульфоарсенидов платиноидов из мафитультрамафитовых формаций Камчатки и Корякии на треугольной диаграмме составов Ir-Rh-Pt (ат.%) (по собственным данным, а также по [6], [7]): а — принадлежность к формации: 1 – дунит-гарцбургитгаббровая, 2 – дунит-клинопироксенит-габбровая, 3 – норит-кортландитовая; б и в – те же данные, размер значка пропорционален содержанию осмия в ат.% (б) и рутения ат.% (в) в сульфоарсенидах

из мафит-ультрамафитовых формаций Камчатки и Корякии нанесены на диаграмму Ir-Rh-Pt, ат. % (рис. 1). Наибольшее разноообразие составов установлено для сульфоарсенидных фаз из образований дунит-клинопироксенит-габбровой формации (рис. 2, *a*). Относительно высокие содержания осмия (рис. 2, *6*) характерны для сульфоарсенидов из дунит-гарцбургит-габбровой и дунит-клинопиросенит- габбровой формаций, рутения — из дунит-гарцбургит-габбровой формации (рис. 2, *в*). В составе сульфоарсенидов ЭПГ из норит-кортландитовой формации осмий, рутений и палладий не отмечены.

#### Заключение

Выполнен обзор известных данных о сульфоарсенидах никеля, кобальта, железа и платиноидов в плутонических мафит-ультрамафитовых формациях Камчатки и Корякии. Они представлены минералами групп кобальтина, арсенопирита и леллингита. Предполагается, что образование сульфоарсенидов никеля, кобальта, железа и ЭПГ в телах дунит-гарцбургит-габбровой и дунит-клинопироксенит-габбровой формаций обусловлено гидротермально-метасоматическими процессами (серпентинизацией), при этом для гидротермальных растворов характерно повышенное содержание мышьяка и серы. Образование сульфоарсенидов железа, кобальта, никеля и платиноидов в рудах кортландит-норитовой формации объясняют процессами магматической дифференциации и воздействием магматических флюидов. Для Co-Fe-Ni сульфоарсенидов из норит-кортландитовой формации прослеживается два типа форм сечений идиоморфных кристаллов, что, возможно, указывает на разные политипы. Составы минералов, в которых отношение кобальта к сумме никеля и железа близко к единице, вероятно представляют собой глаукодот. Сульфоарсениды ЭПГ из нориткортландитовой формации не содержат осмия, рутения и палладия. Для дальнейших исследований сульфоарсенидов необходимо привлечение рентгеноструктурных методов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зимин С.С. Формация никеленосных роговообманковых базитов Дальнего Востока. — Новосибирск: Наука, 1973. — 90 с.

2. Годовиков А.А. Минералогия. — М., Недра. 1983. — 647 с.

3. Сайт David Barthelmy, Mineralogy Database. URL: http://webmineral.com

4. Сайт Hudson Institute of Mineralogy, Mindat.org URL: http://www.mindat.org

5. Сайт Mineralienatlas — Fossilienatlas URL: http://www.mineralienatlas.de

6. Сидоров Е.Г., Козлов А.П., Толстых Н.Д. Гальмоэнанский базит-гипербазитовый массив и его платиноносность. М.: Научный мир, 2012. — 288 с.

7. Tolstykh N., Sidorov E., Kozlov A. Platinum-group minerals from the Olkhovaya-1 placers related to the Karaginsky ophiolite complex, Kamchatskiy Mys peninsula, Russia // The Canadian Mineralogist. – 2009. – V. 47. – pp. 1057–1074. DOI: https://doi.org/10.3749/canmin.47.5.1057

8. Степанов В.А., Гвоздев В.И., Трухин Ю.П., Кунгурова В.Е., Молчанова Г.Б. Минералы благородных и редких металлов в рудах Шанучского медно-никелевого месторождения (Камчатка) // Записки Российского минералогического общества. — 2010. — Ч. СХХХІХ. — № 2. — С. 43 – 58.

9. Степанов В.А., Кунгурова В.Е., Гвоздев В.И. Находка ирарсита в медноникелевых рудах месторождения Шануч (Камчатка) // Новые данные о минералах. — 2010. — Вып. 45. — С. 23—27

10. Трухин Ю.П., Сидоров М.Д, Степанов В.А., Кунгурова В.Е. Строение и никеленосность Кувалорогского базит-ультрабазитового массива // Известия высших учебных заведений. Геология и разведка. — 2009. — № 6. — С. 43—49.

11. Карта полезных ископаемых Камчатской области масштаба 1:500 000. Краткая объяснительная записка. Каталог месторождений, проявлений, пунктов минерализации и ореолов рассеяния полезных ископаемых. — СПб.: ВСЕГЕИ, 1999. — 563 с.

12. Зайков В.В., Мелекесцева И.Ю. Кобальт-медноколчеданные месторождения в ультрамафитах аккреционной призмы Западно-магнитогорской палеоостровной дуги // Литосфера. — 2005. — № 3. — С. 73—98. 13. *Мелекесцева И.Ю*. Гетерогенные кобальт-медноколчеданные месторождения в ультрамафитах зоны Главного Уральского разлома: Автореф. дис. ... канд. геол.-минер. наук. — Екатеринбург, 2005. — 23 с.

14. *Назимова Ю.В.* Геохимия, минералогия и генезис медно-никелевого оруденения в альпинотипных гипербазитах острова Карагинского (Восточная Камчатка): Автореф. дис. ... канд. геол. -минер. наук. – СПб., 1992. – 16 с.

15. *Новаков Р.М., Сидоров М.Д.* Никеленосность медно-колчеданных проявлений в серпентинитах Восточной Камчатки // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). — 2016. — № S31. — С. 13—26.

16. Тарарин И.А., Чубаров В.М., Игнатьев Е.К., Москалева С.В. Геологическая позиция, минералогия, платиноидная минерализация медно-никелевых рудопроявлений Квинумского рудного поля Срединного хребта Камчатки // Тихооокеанская геология. – 2007. – Т. 26. – № 1. – С. 94–110. ШАБ

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Новаков Роман Михайлович<sup>1</sup> — кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник, 6rom6@mail.ru;

*Кунгурова Валентина Егоровна*<sup>1</sup> — кандидат геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник, kunwe@rambler.ru;

Богомазова Анастасия Альбертовна<sup>1</sup> — аспирант, a89824980093@yandex.ru; Москалева Светлана Васильевна<sup>2</sup> — научный сотрудник, zond@kscnet.ru;

<sup>1</sup> Научно-исследовательский геотехнологический центр Дальневосточного отделения Российской академии наук;

<sup>2</sup> Институт вулканологии и сейсмологии Дальневосточного отделения Российской академии наук.

#### Novakov R.M., Kungurova V.Ye., Moskaleva S.V., Bogomazova A.A.

Nickel, cobalt, and platinoids sulphoarsenides in mafite-ultramaphite formations of Kamchatka and Koryakia

**Abstract:** The review of sulfoarsenides data from copper pyrite and sulfide cobaltcopper-nickel ores, as well as industrial and non-industrial placers of platinoids associated with mafite-ultramafic formations of Kamchatka and Koryakia was carried out. Using our own data, as well as the results of analytical studies from publications of other authors, a comparative analysis of the chemical compositions of platinoid sulfoarsenides from objects of different formational affiliation was carried out, their features were noted.

*Key words:* Kamchatka, Koryakia, mafic-ultramafic formations, sulfoarsenides, platinoids.

*For citation:* Novakov R.M., Kungurova V.Ye., Moskaleva S.V., Bogomazova A.A. Nickel, cobalt, and platinoids sulphoarsenides in mafite-ultramaphite formations of Kamchatka and Koryakia. MIAB. Mining Inf. Anal. Bull. 2020;12/46:52-61. [In Russ] DOI: 10.25018/0236-1493-2020-12-46-52-61.

#### REFERENCES

1. Zimin S.S. Formatsiya nikelenosnykh rogovoobmankovykh bazitov Dal'nego Vostoka [Nickeliferous Hornblende Basites in the Far East], Novosibirsk, Nauka publ., 1973. 90 p. [In Russ]

2. Godovikov A.A. *Mineralogiya* [Mineralogy], Moscow, Nedra publ., 1983, 647 p. [In Russ]

3. David Barthelmy, Mineralogy Database website. URL: http://webmineral.com.

 Sait Hudson Institute of Mineralogy website, Mindat.org URL: http://www. mindat.org

5. Sait Mineralienatlas Fossilienatlas URL: http://www.mineralienatlas.de

6. Sidorov Ye.G., Kozlov A.P., Tolstykh N.D. *Gal'moenanskii bazit-giperbazitovyi massiv i ego platinonosnost*' [Galmoenan basite-hyperbasite massif and its platinum bearing], Moscow, Nauchnyi mir, 2012, 288 p. [In Russ]

7. Tolstykh N., Sidorov Ye., Kozlov A. Platinum-group minerals from the Olkhovaya-1 placers related to the Karaginsky ophiolite complex, Kamchatskiy Mys peninsula, Russia, The Canadian Mineralogist, 2009, Vol. 47, pp. 1057–1074. DOI: https://doi.org/10.3749/canmin.47.5.1057.

8. Stepanov V.A., Gvozdev V.I., Trukhin Yu.P., Kungurova V.E., Molchanova G.B. Minerals of precious and rare metals in ores of Shanuchskoye copper-nickel deposit (Kamchatka). *Zapiski Rossiiskogo mineralogicheskogo obshchestva*, 2010, Part. CXXXIX, No 2, pp. 43–58. [In Russ]

9. Stepanov V.A., Kungurova V.E., Gvozdev V.I. Nakhodka irarsita v mednonikelevykh rudakh mestorozhdeniya Shanuch (Kamchatka) [Find of irarsite in copper-nickel ores of the Shanuch deposit (Kamchatka) ], Novye dannye o mineralakh, 2010, Issue 45, pp. 23-27. [In Russ]

10. Trukhin Yu.P., Sidorov M.D, Stepanov V.A., Kungurova V.E. Structure and nickel content of Kuvalorogsky basic-ultrabasic massif. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii, Geologiya i razvedka*, 2009, No 6, pp. 43–49. [In Russ]

11. Karta poleznykh iskopaemykh Kamchatskoi oblasti masshtaba 1:500 000. [The map of mineral resources of the Kamchatka region on a scale of 1: 500 000], St.Peterburg, VSEGEI, 1999, 563 p. [In Russ]

12. Zaikov V.V., Melekestseva I.Yu. Cobalt-copper pyrite deposits in ultramafic rocks of the accretionary prism of the West Magnitogorsk paleo-island arc, *Litosfera*, 2005, No 3, pp. 73–98.[In Russ]

13. Melekestseva I.Yu. *Geterogennye kobal't-mednokolchedannye mestorozhdeniya v ul'tramafitakh zony Glavnogo ural'skogo razloma* [Heterogeneous cobalt-copper pyrite deposits in ultramafic rocks of the Main Ural fault zone], Author's abstract of dissertation candidate of geological and mineralogical sciences, Ekaterinburg, 2005, 23 p.[In Russ]

14. Nazimova Yu.V. *Geokhimiya, mineralogiya i genezis medno-nikelevogo orudeneniya v al'pinotipnykh giperbazitakh ostrova Karaginskogo (Vostochnaya Kamchatka)* [Geochemistry, mineralogy and genesis of copper-nickel mineralization in alpine-type hyperbasites of Karaginsky Island (Eastern Kamchatka)], Author's abstract of dissertation candidate of geological and mineralogical sciences, St.Peterburg, 1992, 16 p. [In Russ]

15. Novakov R.M., Sidorov M.D. Nickel-copper-pyrite ore occurrences in the serpentinites of the Eastern Kamchatka. *MIAB. Mining Inf. Anal. Bull.* 2016, No S31, pp. 13-26. [In Russ]

16. Tararin I.A., Chubarov V.M., Ignat'ev E.K., Moskaleva S.V. Geology, mineralogy, and pge mineralization of the copper-nickel occurrences of the Kvinum ore field, Sredinny range, Kamchatka, *Russian journal of Pacific Geology*, 2007. Vol. 1, No 1, pp. 82–97. [In Russ]

## **INFORMATION ABOUT THE AUTHORS**

*Novakov R.M.*<sup>1</sup>, Cand. Sci. (Geol. Mineral.), Senior Researcher, 6rom6@mail.ru; *Kungurova V.Ye.*<sup>1</sup>, Cand. Sci. (Geol. Mineral.), Leading Researcher, kunwe@rambler.ru; *Bogomazova A.A.*<sup>1</sup>, Postgraduate Student, a89824980093@yandex.ru;

Moskaleva S.V.<sup>2</sup>, Researcher, zond@kscnet.ru;

<sup>1</sup> Research Geotechnological Center, Far Eastern Branch of Russian Academy of Sciences, Russia;

<sup>2</sup> Institute of Volcanology and Seismology, Far East Branch of the Russian Academy of Sciences (IVS FEB RAS), Russia.



ГИАБ. Горный информационно-аналитический бюллетень / MIAB. Mining Informational and Analytical Bulletin, 2020;12/46:62–81

УДК 551.14+551.21+551.24

## А.Г. Нурмухамедов, М.Д. Сидоров ГЕОЛОГО-ГЕОФИЗИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПО ГЛУБИННОМУ ГЕОФИЗИЧЕСКОМУ ПРОФИЛЮ Г. ОПАЛА – Р. ВАХИЛЬ (КАМЧАТКА)

Аннотация: Рассмотрены результаты геофизических исследований земной коры и верхней мантии, выполненных на одном из профилей в южной части полуострова Камчатка. Комплексная интерпретация геологических и геофизических данных позволила создать новую глубинную модель для района Авачинской группы вулканов и Толмачевского активного магматического центра, обладающих высоким потенциалом геотермальных ресурсов. В этом районе расположены многочисленные проявления термоминеральных вод и Больше-Банное месторождение пароводяной смеси. Выявлены ранее неизвестные элементы строения земной коры. На западном фланге профиля в модели выделен блок, содержащий интрузии основного и ультраосновного состава. Формирование блока связано с активной проницаемой зоной между земной корой и верхней мантией. В коре, к востоку от этого блока, расположен крупный интрузивный массив среднего-среднекислого состава. Массив является глубинной частью Толмачевского активного магматического центра. Предполагается, что формирование массива связано с мощным тепловым потоком и образованием зон очагового выплавления. На северо-восточном краю Толмачевского активного магматического центра расположен палеовулкан плиоценового возраста. В центре палеовулкана находится сопка Горячая. В модели высокотемпературный очаг под сопкой Горячей предполагается на глубине 2,5-4 км.

*Ключевые слова*: земная кора, МОВЗ, МТЗ, плотностная модель, термоминеральные воды, интрузия.

**Для цитирования**: *Нурмухамедов А.Г., Сидоров М.Д.* Геолого-геофизическая модель по глубинному геофизическому профилю г. Опала – р. Вахиль (Камчатка) // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2020. – № 12 (специальный выпуск 46). – С. 62–81. DOI: 10.25018/0236-1493-2020-12-46-62-81.

## Введение

На юге полуострова, по программе изучения строения земной коры и верхней мантии в регионах с современной вулканической деятельностью и высокой сейсмичностью, в 1989—1992 гг. Елизовской геофизической экспедицией ПГО «Камчатгеология» проведены исследования методами обменных волн землетрясений (МОВЗ) и магнитотеллурического зондирования (МТЗ) по профилю г. Опала — р. Вахиль (рис. 1). Длина профиля 230 км.

© А.Г. Нурмухамедов, М.Д. Сидоров, 2020



Рис. 1. Фрагмент Тектонической схемы Корякско-Камчатской складчатой области (по А.Г. Нурмухамедов. 2013. с упрошениями и дополнениями): 1 — Корякско-Западно-Камчатская складчатая зона: 2 — Восточно-Камчатская подзона Олюторско-Восточно-Камчатской складчатой зоны: 3 — Приокеанская складчатая зона: 4 — Курило-Южно-Камчатская островодужная вулканическая зона: 5 обозначение структур: СК — Срединно-Камчатский горст-антиклинорий, горсты: УН — Ункановичский, ГП — Ганальско-Петропавловский, ПР — Прибрежный. ШП – Шипунский; 6 – допозднемеловые метаморфические комплексы; 7 – полимиктовый меланж; 8, 9 — интрузивные образования: преимущественно среднего и кислого (8), основного состава (9); 10 — границы Крутогоровско-Петропавловской зоны поперечных дислокаций; 11 — Центрально-Камчатская глубинная шовная зона; 12 — главные разломы, выходящие на дневную поверхность (а) и перекрытые вышележащими образованиями (б): 13 — надвиг Вахильский: 14 — прочие надвиги: 15 — вулкано-тектонические структуры: Кр — Карымшинская, Пт — Плотниковская, Кт — Китхойская, Ах — Ахомтенская (а), контуры палеовулкана сопки Горячей (б); 16 — границы аномально-низкоомных зон, выделенных по данным MT3 и их номера (1 — зона плавления и циркуляции гидротермальных растворов [1, 2] — Толмачевский активный магматический центр; 2 — зона плавления в районе вулканов Горелый, Мутновская сопка, Вилючинская сопка; 3 — зона высокой флюидонасышенности и очагового плавления в районе Авачинско-Корякской группы вулканов и Авачинского грабена); 17 — вулканы потухшие (а), действующие (б); 18 — источники и месторождения термоминеральных вод: 1 — Малые Банные, 2 – Больше-Банное месторождение ПВС, 3 – Карымчинские, 4 – Апачинские; 19 — точки MOB3 (а) и линия геоплотностного моделирования (б)

В результате исследований был построен глубинный сейсмический разрез [1], рассчитаны 2D геоэлектрическая [1, 2], геоплотностная [1] модели и создана геолого-геофизическая модель земной коры и верхней мантии [1].

Проведенный позднее анализ материалов на других профилях пересекающих Камчатку выявил существенное завышение мощности коры на некоторых отрезках разрезов MOB3 [3]. Чаще всего это наблюдается в западных фрагментах профилей. Поэтому была проведена переинтерпретация материалов MOB3 по некоторым профилям, в том числе и по профилю г. Опала — р. Вахиль [3]. В настоящей работе представлены результаты переинтерпретации MOB3 и геоплотностного моделирования.

Профиль г. Опала — р. Вахиль пересекает юго-восточную Камчатку с юго-запада на северо-восток (рис. 1). На этой территории расположены действующие вулканы и многочисленные проявления термоминеральных вод. Юго-западный отрезок профиля проходит через Толмачевский активный магматический центр (ТАМЦ) [4]. В районе ТАМЦ находятся Апачинские, Банные и Карымчинские термоминеральные источники и Больше-Банное месторождение пароводяной смеси (ПВС). ТАМЦ входит в зону ареального вулканизма с широко распространенными гидротермально измененными породами. Гидротермальными процессами объясняется наличие в районе рудопроявлений золото-серебряной формации объединяемых в Карымшинский рудный узел.

Северо-восточный фланг профиля проходит через Авачинскую группу вулканов, которая является потенциальным источником тепловой энергии для промышленной агломерации юго-восточной Камчатки [5, 6, 7].

# Краткая характеристика структур района и обзор региональных геофизических исследований

Площадь в зоне профиля г. Опала — р. Вахиль покрыта гравиметрической и аэромагнитной съемками масштаба 1:200000. На большей части, кроме отрезка к северо-востоку от Авачинского вулкана выполнены крупномасштабные (1:50000) аэромагнитные и наземные магнитные съемки. Результаты интерпретации этих материалов нашли отражение в публикациях о тектонике Центральной и Южной Камчатки [8, 9]. Позднее, в рамках создания схемы сейсмотектонического районирования Корякско-Камчатской складчатой области было проведено обобщение глубинных геолого-геофизических работ (А.Г. Нурмухамедов, 2013). По материалам МОВЗ построена схема глубин до границ Мохоровичича, Конрада и кровли консолидированной коры [3].



Рис. 2. Фрагмент схемы глубины до границы Мохоровичича по [3] с упрощениями и дополнениями: 1 — стратоизогипсы границы Мохоровичича, км; 2 — разломы; 3 — зоны отсутствия корреляции сейсмических границ; 4 — фрагменты региональных геофизических профилей (MOB3-MT3) и их названия: 1—1 — г. Опала — р. Вахиль, 2—2 — п. Апача — бух. Мутная, 3—3 — р. Коль — р. Калыгирь, 4—4 — бух. Ходутка — с. Николаевка, 5—5 — п. Апача — п. Крапивное; 5 — точки наблюдения MOB3 (а) и их номера (б) профиля г. Опала р. Вахиль; 6 — наземно-морской профиль ГСЗ, 7 — эпицентры местных землетрясений в Толмачевской эпицентральной зоне

Вблизи профиля находятся структуры Корякско-Западно-Камчатской, Олюторско-Восточно-Камчатской, Приокеанской складчатых зон и Курило-Южно-Камчатской островодужной вулканической зоны (рис. 1). Олюторско-Восточно-Камчатская зона в районе профиля представлена Восточно-Камчатской подзоной. На сочленении ее с Корякско-Западно-Камчатской зоной расположена Центрально-Камчатская глубинная шовная зона северо-восточного простирания протяженностью 1300 км. Центральная часть профиля пересекает Крутогоровско-Петропавловскую (Начикинскую) зону поперечных дислокаций с характерным северо-западным простиранием разрывных нарушений. На территории широко распространены продукты кайнозойского вулканизма, слагающие вулкано-тектонические структуры (BTC). В центральной части Карымшинской ВТС (рис. 1) расположен палеовулкан плиоценового возраста с центром сопки Горячей [10]. В краевой части этой структуры находятся Малые Банные, Больше-Банные и Карымчинские термоминеральные источники (рис. 1).

Описываемая территория охватывает северную часть долгоживущего центра эндогенной активности [10]. О продолжающейся активности свидетельствует рой землетрясений 1987 — 1988 гг. в юго-восточной части ТАМЦ. Этот участок выделен как Толмачёвская эпицентральная зона (ТЭЗ) [4].

По данным МТЗ для ТАМЦ, в интервале глубин 10-35 км выявлена контрастная аномалия электропроводности (5 Ом м на фоне 500 — 1000 Ом·м). Предполагается, что аномалия связана с участками плавления в земной коре и циркуляцией гидротермальных растворов [1, 2, 11]. Гипоцентры землетрясений находятся на глубине около 8 км. Землетрясения являются следствием движения магмы. Также предполагается, что здесь сформирован долгоживущий магматический центр [11] корни которого уходят в проницаемую зону между земной корой и верхней мантией [4]. Это место (рис. 2) отмечается погружением границы Мохоровичича (М) на глубину более 40 км. Утолщение коры за счет переходного слоя между корой и мантией характерно для районов действующих вулканов. Мощность такого слоя может достигать 20 км [12]. Для этого отрезка профиля за раздел М принята граница, отделяющая верхнюю мантию от подошвы переходного слоя [3] где, сформировалась проницаемая зона. С зоной связан плотный «энергетический поток» [11], создавший очаги плавления.

В районе Авачинской группы вулканов и одноименного грабена профиль пересекает аномально низкоомную зону [2]. По данным MOB3 [3] здесь находится зона отсутствия корреляции сейсмических границ (рис. 2). Исследования MT3 выполненные на склонах Авачинского вулкана показали, что отдельные фрагменты низкоомной зоны характеризуются удельным электрическим сопротивлением — от сотых долей до первых единиц Ом·м. На природу аномалий имеется несколько точек зрения [13]. Высокая электропроводность Авачинского грабена может быть связана с циркуляцией термальных вод в толще вулканогенно-терригенных пород [14], а аномалии проводимости на отдельных участках у основания конуса вулкана связаны с областью высокотемпературного влияния периферического очага [6].

Кроме того, высокая электропроводность может быть обусловлена проникновением морской воды в зону депрессии. На это указывает мощный индукционный эффект, сформированный канализацией токов в Авачинском грабене имеющем продолжение в акватории океана и превосходящий по своей интенсивности «береговой эффект», формируемый в глубоководном желобе [11, 15, 16]. Такая модель находит подтверждение в том, что пробуренная в семи километрах от берега Авачинского залива скважина Р-3 вскрыла горизонт холодных вод по химическому составу весьма близкому к морской воде.

#### Методика исследований

Полевые наблюдения МОВЗ и МТЗ проведены по стандартным методикам. Шаг наблюдений в методе МОВЗ составил 3 – 5 км. Регистрация сейсмических волн [17] осуществлялась по трем компонентам. Методика полевых работ, интерпретации, переинтерпретации МОВЗ описаны в статье [3]. На рис. 3. представлен совмещенный с геоплотностной моделью современный вариант интерпретации разреза МОВЗ по профилю г. Опала — р. Вахиль.

Шаг наблюдений МТЗ составил 2—3 км. В каждом пункте МТЗ проводилась регистрация 4-х компонент магнитотеллурического поля. Диапазон регистрируемых периодов 0,1—100 с. В совмещенных с МОВЗ точках МТЗ, диапазон регистрируемых периодов расширен до 3000 с. Методика полевых наблюдений и интерпретации данных МТЗ приведены в публикациях [1, 2].

Для оценки распределения плотности пород в земной коре выполнено геоплотностное 2D-моделирование (рис. 3). В качестве априорных границ в модели использованы границы, выделенные по MOB3. В начальной модели разреза значения плотности верхних слоев определены по горным породам геологическим образований, выходящих на дневную поверхность. Для более глубоких горизонтов плотность взята из опубликованных источников [18]. Для меловых толщ принята плотность 2,67 г/см<sup>3</sup>, для гранитно-метаморфического слоя 2,64 – 2,8 г/см<sup>3</sup>, для гранулито-базитового слоя нижней коры 2,80 – 3,07 г/см<sup>3</sup>, для верхней мантии 3,30 г/см<sup>3</sup>. Методика плотностного моделирования методом подбора изложена в статьях [19, 20]. В отличие от ранее проведенного моделирования [1], выполненного по программе Исаева [21], настоящая модель рассчитана с использованием пакета программ Geosoft [22], с учетом рельефа местности и контурами сечений сложной формы.

Итогом обобщения результатов интерпретации данных различных геофизических методов стала глубинная геолого-геофизическая модель (рис. 4). В модели ниже дневной поверхности выделены: кровля верхнемелового комплекса пород (F), кровля консолидированной коры ( $K_0$ ), граница, отделяющая верхнюю кору от нижней — граница ( $K_2$ ), граница Мохоровичича (М). Также выделены фрагменты других границ в коре ( $K_1$ ,  $K_3$ ) и верхней мантии ( $M_1$ ). Слои заключенные между границами соответствуют кайнозойскому вулканогенно-осадочному



значение плотности (г/см<sup>3</sup>)

ХИН

чехлу, мезозойскому комплексу пород, гранитно-метаморфическому и гранулит-базитовому слоям кристаллической коры. Ниже границы М выделен верхнемантийный слой. Разломами кора разбита на отдельные блоки.

#### Обсуждение геолого-геофизической модели

Авторы, как и другие исследователи [23] считают, что большая часть Корякско-Камчатской складчатой области сформирована на активной окраине континента в результате двух главных процессов — субдукции океанической литосферы под континентальную плиту и коллизии. Результатом коллизии является деформация причлененных островодужных блоков и последующий «перескок» зоны субдукции в сторону океана. Причлененные блоки наращивают континентальную литосферу. Сейсмофокальная зона погружается от Курило-Камчатского глубоководного желоба на запад-северо-запад. В районе профиля г. Опала — р. Вахиль глубина до сейсмофокальной зоны изменяется от 100-120 км на северо-восточном фланге до 240-250 км на югозападном [24].

Результаты бурения Кольской сверхглубокой скважины показывают, что основные сейсмические границы в верхней части кристаллической коры связаны с изменением упругих свойств среды вызванных либо различием состава пород, либо изменением их физического состояния — раздробленностью [25, 26].

В созданной по профилю г. Опала — р. Вахиль геолого-геофизической модели мощность земной коры изменяется от 22 км на северовостоке до 34-40 на юго-западе. В западной части профиля (пн. 7-14) отмечается максимальное погружение границы М до глубины 43-44 км. С северо-востока на юго-запад также увеличивается мощность верхней коры от 12 км до 20 км, достигая максимума (27 – 28 км) в районе Карымшинской BTC. Морфология границы между нижней и верхней корой (К<sub>2</sub>) конформна морфологии раздела М.

По мощности коры и соотношению мощностей ее верхней и нижней частей, земную кору можно отнести к континентальному типу [27]. Для большей части профиля мощность коры превышает 30 км. Исключение составляет крайний северо-восточный фрагмент профиля, где наблюдается подъём границы М и сокращение мощности коры. На этом отрезке мощности верхней и нижней коры сопоставимы. Это обстоятельство позволяет отнести кору к переходному (субконтинентальному) типу. В этом месте в модели (рис. 4) расположен блок коры высокой плотности (2,94—3,03 г/см<sup>3</sup>), сформированный в результате причленения к Камчатке островодужного блока (Шипунского террейна [1]) в позднем миоцене [28].
Немного западнее по профилю от Шипунского блока в модели выделяется Налычевский блок с близкими плотностными характеристиками. Судя по полю силы тяжести (рис. 3) эти два блока являются составными частями единого Шипунского террейна. Между блоками отмечается зона нарушения корреляции сейсмических границ и участок разуплотнения в верхней коре, которому в плане соответствует Вахильская грабен-синклиналь [9] северо-западного простирания.

Почти по всей длине профиля в разрезе уверенно выделяется кровля гранитного-метаморфического слоя ( $K_0$ ). Наиболее близко к дневной поверхности она подходит в центральной части профиля (пн. 24—37), в районе Прибрежного горста (рис. 1). Выше гранитно-метаморфического слоя залегает верхнемеловой комплекс пород, который, в свою очередь, перекрывается кайнозойскими отложениями. На северо-востоке профиля кайнозойский комплекс залегает сразу на кристаллическом основании. В плотностной модели, в верхней части разреза выделяются блоки, которые интерпретируются интрузиями различного состава.

Плотность блоков 3,25 – 3,37 г/см<sup>3</sup> в нижней части модели (рис. 3) соответствует плотности вещества верхней мантии [29]. На глубине 40 км и более моделируются два интервала (пн. 9 – 17 и пн. 48 – 53) с плотностью блоков 3,4 г/см<sup>3</sup>. Такая и бо́льшая плотность (3,4 – 3,65 г/ см<sup>3</sup>) характерна для пород метаморфизованных в эклогитовой фации [29]. Вероятно, эти блоки относятся к зонам эклогитизации пород верхней мантии, образованные в результате субдукции (палеосубдукции) океанической литосферы под материковую. Существование зоны палеосубдукции согласуется с предполагаемым наклоном в западном направлении Центрально-Камчатской глубинной шовной зоны [11].

Земная кора разбита коромантийными разломами на крупные блоки. На юго-западе профиля (пн. 9–13) в модели выделен блок высокой плотности 2,89–3,0 г/см<sup>3</sup>. Над блоком наблюдается контрастный максимум силы тяжести (рис. 3). Вероятно, что в этом месте профиль пересекает блок земной коры, насыщенный интрузиями основного и ультраосновного состава. К западу от аномалии, под сейсмической границей  $K_0$  на глубине 3–8 км моделируется субгоризонтальный апофиз от основного блока — предполагаемый силл. Данный отрезок профиля пересекает проницаемую зону между земной корой и верхней мантией. К ограничивающим блок разломам приурочены интенсивные тепловые потоки (рис. 4).

К востоку от массивного блока плотность среды близка породам среднего состава. В модели здесь предполагается крупный интрузивный массив диоритов-гранодиоритов с апофизами в апикальной части, некоторые их которых обнажены на дневной поверхности (рис. 1). В разрезе для массива характерно аномально низкий уровень удельного электрического сопротивления (5 Ом·м на фоне 500 — 1000 Ом·м) и отсутствие корреляции сейсмических границ. Предполагается, что возникновение этой структуры связано с мощным тепловым потоком и образованием участков очагового выплавления [4, 11].

Описанные блоки модели составляют внутреннее содержание ТАМЦ. У восточного края ТАМЦ расположен плиоценовый палеовулкан в центре, которого находится сопка Горячая. По краю палеовулкана расположены проявления термоминеральные вод (рис. 1). Схема формирования гидротермальных систем [30] предполагает на глубине 6—8 км под вулканом высокотемпературный источник — «очаг локализации флюида». Геофизические данные показываю такой очаг на меньших глубинах. В районе палеовулкана в плотностной модели (рис. 3) на глубине 2,5—4 км выделен блок плотностью 2,57 г/см<sup>3</sup> линзовидной формы. В таком диапазоне глубин (3—3,5 км) геофизическими исследованиями зафиксирована зона плавления в районе Мутновского месторождения парогидротерм [31]. Поэтому можно предположить, что отмеченный линзевидный блок является высокотемпературным объектом под сопкой Горячей.

Условия для накопления больших запасов метеорных вод имеются на площади, где расположены термоминеральные источники и Больше-Банное месторождение ПВС [30, 32]. Через зону инфильтрации эти воды контактируют с горячей средой очага. Больше-Банное месторождение пароводяной смеси, вероятно, состоит из природных камер, в которых в условиях высокого давления происходит накопление перегретых вод [31].

В интервале пн. 24 – 37 профиль пересекает Плотниковскую ВТС. Здесь, вверху разреза залегает слой отложений метаморфизованных в зеленосланцевой и эпидот-амфиболитовой фациях. В глубинной части наблюдается плавный подъем границы между верхней и нижней корой до глубины 17 – 18 км и дальнейшее ее погружение на северовосток. В своде подъема, в нижней коре на глубине 18 – 28 км в плотностной модели выделяются два относительно разуплотненных блока (2,84 и 2,78 г/см<sup>3</sup> на фоне 2,9 – 3,0 г/см<sup>3</sup>), которые совпадают участком повышенной электропроводности (60 Ом·м на фоне 500 – 1000 Ом·м [2]). Это свидетельствует о наличии в нижней коре питающей очаговой области, с которой предположительно связано образование Плотниковской вулкано-тектонической структуры.

На отрезке профиля через Авачинский вулкан находится зона отсутствия корреляции сейсмических границ, которая прослеживается



*Рис. 4. Геолого-геофизическая модель вдоль профиля 2. Опала — р. Вахиль: 1* — пункты наблюдений (пн) МОВЗ их номера; 2 — границы обмена по данным МОВЗ уверенные (а), предполагаемые (б), отождествляемые с кровлей верхнемелового комплекса пород (F), кровлей консолидированной коры (K<sub>0</sub>), границей между верхней и нижней р. Вахиль: 1 и их номера; 2

участки повышенной плотности (3,4 г/см<sup>3</sup>) в верхней мантии, предположительно основного (17), среднего (18), среднекислого (19) составов; 20 — неостывший очаг под палеовулканом сопки Горячей; кайнозойский вулканогенно-осадочный комплекс пород; верхняя мантия; 14 — блоки земной коры: Налычевский (а), Шипунский (б); 15 — блок земной гидротермально измененный мезокайнозойский периферический очаг, в — предполагаемая остывшая интрузия; 22 — участки разуплотнения (а — 2,84 г/см³, б -78 г/см³ на фоне 2,9—3,0 г/см³) в нижней коре, совпадающие с зоной повышенной электропроводности (60 Ом·м оне 500—1000 Ом·м [1, 2]); 23 — участки повышенной плотности (3,4 г/см³) в верхней мантии, предположитель корой (K<sub>2</sub>), границей Мохоровичича (M), прочими сейсмическими границами в земной коре и верхней мантии (K<sub>1</sub>, комплекс пород; 10 — верхний слой метаморфических комплексов преимущественно в зеленосланцевой и эпидот- интрузивный массив (а) и его апофизы C70e: 21 — объекты, выделенные под Авачинским вулканом по данным КМПВ: а — верхнекоровый магматический очаг мантией; 27 гранулито-базитовый слой перидотит-эклогитового состава; 24 − коровые аномалии электропроводности (5−15 Ом·м на фоне 500−1000 разрывные нарушения по данным Ом·м) — области циркуляции гидротермальных растворов, зон плавления и частичного плавления [1, 2]; 25 направление предполагаемых тепловых потоков; 26 — переходная зона между земной корой и верхней мантией; коры, насыщенный интрузиями основного, ультраосновного состава; 16 — интрузивный массив (а) и его апс (б) преимущественно среднекислого состава; 17—19 — интрузии в верхней коре и вулканогенно-осадочном переходная зона между земной корой и верхней і лиоидов; 28 — Больше-Банное месторождение ПВС амфиболитовой фациях; 11 — гранитно-метаморфический слой верхней коры; 12 — 4 кровля верхнемелового комплекса пород по данным МТЗ; полимиктовый меланж; 9 подъем магматических расплавов и флюидов; 28 зона отсутствия корреляции границ обмена; 6 мезозойский комплекс пород; 8 на фоне 500−1000 Ом·м [1, нижней коры; 13 — 2,78 г/см<sup>3</sup> на фоне ν<sup>2,1</sup>, <sup>11,</sup> <sup>11,</sup> <sup>11,</sup> <sup>12,</sup> <sup>2</sup>, M<sub>1</sub>); *3* -MOB3; 5 7 ю о

от верхних горизонтов земной коры до мантии. По данным MOB3 в этом месте уверенно выявлена лишь граница K<sub>0.</sub> Остальные границы на всю глубину разреза надежно не прослеживаются. Граница K<sub>0</sub> проходит в основании Авачинского грабена. В аномалиях Буге это место выражено относительным минимумом, а в плотностной модели уменьшением плотности в блоках коры и верхней мантии относительно смежных блоков (рис. 3). Характерным является постепенное расширение зоны от мантии к верхним горизонтам коры. Возможно, что так отражается проницаемая зона, по которой происходит подъем магматических расплавов к действующим вулканам. В зоне расположены действующие и потухшие вулканы, а также новейший [8] Авачинский грабен. Эта зона может быть отнесена к структурам новейшего растяжения.

Под Авачинским вулканом в модели, построенной по данным КМПВ на глубине 12—18 км расположен верхнекоровый магматический очаг. Выше очага находится область поглощения высокочастотного спектра сейсмического сигнала. В этом месте предполагается периферический очаг. Нижний край этого очага находится на глубине 2—3 км ниже уровня моря [33]. В интервале между двумя очагами на глубине 6—9 км предполагается остывшая интрузия (рис. 4). В плотностной модели на этой глубине находится небольшой блок с плотностью 2,8 г/ см<sup>3</sup> (рис. 3).

Для района Авачинского вулкана характерна большая изменчивость плотности геосреды. Под конусом вулкана выделяется субвертикальный блок плотностью 2,72 г/см<sup>3</sup>, типичной для пород среднего состава. Вулканогенные и терригенные отложения Авачинского грабена имеют плотности 2,45 – 2,51 г/см<sup>3</sup>. Верхнекоровый питающий очаг расположен в зоне разуплотнения – 2,8 г/см<sup>3</sup> на фоне 2,85 – 2,86 г/см<sup>3</sup>.

Возможно, что на месте остывающей интрузии был верхнекоровый магматический очаг и в настоящее время эта интрузия «препятствует» продвижению магмы от питающего верхнекорового очага к периферическому. Путями же для магмы может служить проницаемая зона, состоящая из системы разломов северо-западного простирания под Авачинским грабеном [33]. Проницаемая зона выявляется комплексом геофизических методов, в том числе и в виде субвертикальной аномалии электропроводности (рис. 4).

Кроме сейсмической модели строения коры под Авачинским вулканом по данным КМПВ [33], имеется модель [6] на основе материалов ГСЗ. Модели различны. В модели ГСЗ под Авачинским вулканом кора имеет «аномальное строение», ее мощность по сравнению со смежными районами значительно уменьшена и составляет 22–23 км. Область питания вулкана расположена на глубине 19 км и более, а периферический очаг предполагается на глубине 1-4 км.

#### Заключение

После переинтерпретации материалов МОВЗ по профилю г. Опала-р. Вахиль проведено плотностное моделирование с применением более совершенного современного алгоритма. Создана геолого-геофизическая модель строения земной коры и верхней мантии. Уточнено положение главных границ: между корой и верхней мантией, между нижней и верхней корой, консолидированной корой и перекрывающим ее вулканогенно-осадочным слоем. Выявлены ранее неизвестные элементы строения земной коры. Земная кора для большей части профиля соответствует континентальному типу, а на северо-восточном окончании переходному (субконтинентальному) типу.

На западном фланге модели выделен блок, содержащий интрузии основного и ультраосновного состава. Предполагается, что внутренне строение блока связано с динамически активной проницаемой зоной между земной корой и верхней мантией. С востока к блоку примыкает интрузивный массив средне-среднекислого состава. Формирование массива связано с тепловым потоком и образованием зон очагового выплавления. Массив является частью Толмачевского активного магматического центра. У восточного края ТАМЦ находится палеовулкан с центром сопка Горячая, вокруг палеовулкана расположены проявления термоминеральных вод и Больше-Банное месторождение ПВС. В модели предполагается высокотемпературный очаг под сопкой Горячей на глубине 2.5-4 км. Район термальных источников благоприятен для накопления больших запасов метеорной воды. Вода через зону инфильтрации контактирует с высокотемпературным очагом. Месторождение ПВС представляется в виде природных камер, в которых накапливается перегретая вода в условиях высоких давлений.

На центральном отрезке профиля в модели наблюдается подъем границы между нижней и верхней корой до глубины 17—18 км. В своде подъема, в нижней коре наблюдается разуплотнение среды, совпадающее с участком повышенной электропроводности. Совпадение аномалий показывает наличие в нижней коре питающей очаговой области древнего вулкана.

Вблизи Авачинского вулкана уверенно прослежена лишь граница  $K_0$  совпадающая с основанием Авачинского грабена, в остальной части разреза выделена зона отсутствия корреляции сейсмических границ. Этот фрагмент модели характеризуется уменьшением плотности в земной коре и верхней мантии. В районе Авачинского вулкана, наблюдается высокая изменчивость геосреды по плотности. Отмечается рас-

ширение зоны потери корреляции сейсмических границ от подошвы к верхним слоям коры. По этой зоне, вероятно, происходит глубинное питание действующих вулканов. Зона может быть отнесена к структурам новейшего растяжения.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Мишин В.В.* Глубинное строение и типы земной коры юга Камчатки. // Тихоокеанская геология. — 1996 — № 1. — С. 110—119.

2. *Мороз Ю.Ф., Нурмухамедов А.Г., Лощинская Т.А.* Магнитотеллурическое зондирование земной коры Южной Камчатки. // Вулканология и сейсмология. — 1995. — № 4—5. — С. 127—138.

3. *Нурмухамедов А.Г., Недядько В.В., Ракитов В.А., Липатьев М.С.* Границы литосферы на Камчатке по данным метода обменных волн землетрясений. // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. — 2016. — № 1. — Вып. № 29. — С. 35—52.

4. *Нурмухамедов А.Г.* Банные и Карымчинские гидротермальные системы — источники энергии на юге Камчатки // Горный информационноаналитический бюллетень (научно-технический журнал). — 2017. — № 12. — Камчатка-5. — М.: Горная книга. — Специальный выпуск 32. –С. 347 – 367.

5. Федотов С.А., Балеста С.Т., Дрознин В.А. и др. О возможности использования тепла магматического очага Авачинского вулкана // Бюллетень вулканологических станций. — 1977. — № 53. — С. 27 — 37.

6. Федотов С.А., Сугробов В.М., Уткин И.С., Уткина Л.И. Возможности использования тепла магматического очага Авачинского вулкана и окружающих его пород для тепло- и электроснабжения // Вулканология и сейсмология. – 2007. – № 1. – С 32–46.

7. *Нурмухамедов А.Г.* Исследование геотермальных ресурсов Авачинской группы вулканов и её флангов // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). — 2016. — № 11 Камчатка-3. — М.: Горная книга. — Специальный выпуск 31. — С. 453—477.

8. Апрелков С.Е., Ольшанская О.Н. Тектоническое районирование Центральной и Южной Камчатки по геологическим и геофизическим данным // Тихоокеанская геология. — 1989. — № 1. — С. 53—65.

9. Апрелков С.Е., Ольшанская О.Н., Иванова Г.И. Тектоника Камчатки // Тихоокеанская геология. — 1991. — № 3. — С. 62—75.

10. Геологическое строение, новейший вулканизм и современная структура Южной Камчатки // Долгоживущий центр эндогенной активности Южной Камчатки : Отв. ред. *Масуренко Ю.П.* — М.: Наука, — 1980. — С. 7—78.

11. Нурмухамедов А.Г., Смирнов В.С. Результаты глубинных электромагнитных исследований на Южной Камчатке // Геология и полезные ископаемые Корякско-Камчатской складчатой области (материалы V Камчатской геологической конференции). Ред. Поздеев А.И. и др. — Петропавловск-Камчатский: Камчатская областная организация Горное Научно-Техническое общество (НТС-горное). — 1985. С. 69—82. 12. Балеста С.Т., Гонтовая Л.И. Сейсмическая модель земной коры Азиатско-Тихоокеанской зоны перехода в районе Камчатки // Вулканология и сейсмология. — 1985. — № 4. — С. 83—90.

13. Пашкевич Р.И., Нурмухамедов А.Г. Соловьева А.В. Предварительные результаты работ методом магнитотеллурического зондирования на Авачинской геотермальной площади // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). — 2017. — № 12. Камчатка-6. М.: Горная книга. — Специальный выпуск 35. — С. 248–268.

14. *Мороз Ю.Ф., Гонтовая Л.И.* Глубинное строение района Авачинско-Корякской группы вулканов на Камчатке // Вулканология и сейсмология. — 2003. — № 4. — С. 3—10.

15. Рокитянский И.И., Курносов А.Л. Магнитовариационное профилирование по модульным измерениям на Камчатке // Геомагнетизм и аэрономия. — 1983. — Т. 23. — № 6. — С. 1029—1032.

16. *Рокитянский И.И., Киликян В.А., Варданянц И.Л.* и др. Авачинская аномалия электропроводности // Геофизический журнал. — 1984. — Т. 6. — № 5. — С. 65—72.

17. Померанцева И.В., Мозженко А.Н. Сейсмические исследования с аппаратурой «Земля». — М.: Недра, 1977. — 256 с.

18. Физические свойства горных пород и полезных ископаемых (петрофизика). Справочник геофизика. Под ред. Дортман Н.Б. — М.: Недра, 1984. — 455 с.

19. Сидоров М.Д., Новаков Р.М. Плотностная модель зоны сочленения Камчатской и Алеутской островных дуг // Региональная геология и металлогения. – 2014. – № 58. – С. 59–65.

20. Сидоров М.Д. Плотностное моделирование магматических структур в Колпаковском перспективном никеленосном районе (Срединный массив, Камчатка) // Тихоокеанская геология. – 2015. – Т. 34. – № 3. – С. 31–41.

21. Исаев В.И. Принципиальная схема комплексной интерпретации гравиметрических съёмок на примере профиля Средние Лангары — Мухто (Северный Сахалин) // Тихоокеанская геология. — 1983. — № 1. — С. 107—112.

22. Geosoft Software, Oasis montaj. URL: http://www.geosoft.com/ru (Accessed 12.11.2009).

23. Шапиро М.Н., Соловьёв А.В. Кинематическая модель формирования Олюторско-Камчатской складчатой области // Геология и геофизика. — 2009. — Т. 50. — № 8. — С. 863—880.

24. Геолого-геофизический атлас Курило-Камчатской островной системы. Под ред. К.Ф. Сергеева, М.Л. Красного. — Л.: ВСЕГЕИ, 1987. — 36 л.

25. *Шаров Н.В.* Литосфера Северной Европы по сейсмическим данным. — Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2017. — 173 с.

26. Кольская сверхглубокая. Научные результаты и опыт исследований. Гл. ред. Орлов В.П., Лаверов Н.П. — М.: МФ «Технонефтегаз», 1998. — 260 с.

27. *Косминская И.П.* Строение земной коры по сейсмическим данным // Бюл. МОИП. – 1958. – № 4. – С. 145–147.

28. Селиверстов Н.И. Геодинамика зоны сочленения Курило-Камчатской и Алеутской островных дуг. — Петропавловск-Камчатский: КамГУ, 2009. — 191 с.

29. Рингвуд А.Э. Состав и эволюция верхней мантии // Науки о Земле. — Т. 43. Земная кора и верхняя мантия. — М.: Мир, 1972. — С. 7—26.

30. Краевой Ю.А., Охапкин В.Г., Сережников А.И. Результаты гидрогеологических и геотермических исследований Большебанной и Карымчинской гидротермальных систем // Гидротермальные системы и термальные поля Камчатки. — Владивосток: ДВНЦ АН СССР, 1976. — С. 179—211.

31. *Нурмухамедов А.Г., Чернев И.И., Алексеев Д.А.* и др. Трёхмерная геоэлектрическая модель Мутновского месторождения парогидротерм // Физика Земли. – 2010. – № 9. – С. 15–26.

32. Кононов В.И., Поляк Б.Г. Большие Банные источники на Камчатке // Гидрогеотермические условия верхних частей земной коры. — М.: Наука, 1964. — С. 52—71.

33. Гонтовая Л.И., Сенюков С.Л. О сейсмической модели земной коры Авачинского вулкана на Камчатке // Вулканология и сейсмология. — 2000. — № 3. — С. 57—62. ПАБ

# ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

*Нурмухамедов Александр Гарифович*<sup>1</sup> — кандидат геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник, nurmuxamedov1949@mail.ru;

Сидоров Михаил Дмитриевич<sup>1</sup> — кандидат геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник, smd52@mail.ru;

<sup>1</sup> Научно-исследовательский геотехнологический центр Дальневосточного отделения Российской академии наук

#### Nurmukhamedov A.G., Sidorov M.D.

Geologic-geophysical model based on the deep geophysical profile from Opala mountain to Vakhil' river (Kamchatka)

**Abstract:** The article presents the results of geophysical studies of the Earth's crust and upper mantle, made along one of the profiles in the southern part of the Kamchatka Peninsula. A comprehensive interpretation of geological and geophysical data made it possible to create a new deep model for the area of the Avacha group of volcanoes and the Tolmachevsky active magmatic center, which have a high potential of geothermal resources. In this area there are numerous manifestations of thermomineral waters and the Bol'she-Bannoe field of a steam-water mixture. Previously unknown elements of the structure of the Earth's crust have been identified. On the western flank of the profile, the model identified a block containing intrusive bodies of mafic and ultramafic composition. Block development is connected with an active permeable zone between the Earth's crust and upper mantle. In the crust, to the east of this block, there is a large intrusive massif of medium to medium acid composition. The massif is a deep part of the Tolmachevsky active magmatic center. The development of the massif is assumed to be associated with a powerful heat flow and the formation of areas of focal melting. On the north-eastern margin of the Tolmachevsky active magmatic center there is a Pliocene Paleovolcano. Goryachaya Hill is located in the center of the paleovolcano. In the model, the hightemperature chamber under Goryachaya Hill is assumed to be located at a depth of 2,5–4 km.

*Key words:* Earth's crust, ECWM, MTS, density model, thermomineral waters, intrusion.

*For citation:* Nurmukhamedov A.G., Sidorov M.D. Geologic-geophysical model based on the deep geophysical profile from Opala mountain to Vakhil' river (Kamchatka). MIAB. Mining Inf. Anal. Bull. 2020;12/46:62-81. [In Russ] DOI: 10.25018/0236-1493-2020-12-46-62-81.

# REFERENCES

1. Mishin V.V. Deep structure and Earth crust types of the south Kamchatka. *Tihookeanskaya geologiya*. 1996 no. 1. pp. 110-119. [In Russ]

2. Moroz Yu.F., Nurmuhamedov A.G., Loshchinskaya T.A. Magnetotelluric sounding of the Southern Kamchatka crust. *Vulkanologiya i sejsmologiya*. 1995. no. 4–5. pp. 127–138. [In Russ]

3. Nurmuhamedov A.G., Nedyad'ko V.V., Rakitov V.A., Lipat'ev M.S. Lithosphere boundaries of Kamchatka according to the earthquake convertedwave method. *Vestnik KRAUNC. Nauki o Zemle.* 2016. no. 1. Vyp. no. 29. pp. 35–52. [In Russ]

4. Nurmuhamedov A.G. Bannye and Karymchinskie hydrothermal systems as power sources in the South of Kamchatka. *MIAB. Mining Inf. Anal. Bull.* 2017. no. 12. Kamchatka-5. Special'nyj vypusk 32. pp. 347 – 367. [In Russ]

5. Fedotov S.A., Balesta S.T., Droznin V.A. i dr. About the application of magma chamber heat of Avacha volcano. *Byulleten' vulkanologicheskih stancij*. 1977. no. 53. pp. 27–37. [In Russ]

6. Fedotov S.A., Sugrobov V.M., Utkin I.S., Utkina L.I. Application of magma chamber heat of Avacha volcano and rocks surrounding it for heat and power supply. *Vulkanologiya i sejsmologiya*. 2007. no. 1. pp. 32–46. [In Russ]

7. Nurmuhamedov A.G. Studies of geothermal resources of the Avachinskaya group of volcanoes and its flanks. *MIAB. Mining Inf. Anal. Bull.* 2016. no. 11 Kamchatka-3. Moscow: Gornaya kniga. Special'nyj vypusk 31. pp. 453-477. [In Russ]

8. Aprelkov S.E., Ol'shanskaya O.N. Tectonic classification of Central and Southern Kamchatka according to geological and geophysical data. *Tihookeanskaya geologiya*. 1989. no. 1. pp. 53–65. [In Russ]

9. Aprelkov S.E., Ol'shanskaya O.N., Ivanova G.I. Tectonics of Kamchatka Russ. *Tihookeanskaya geologiya*. 1991. no. 3. pp. 62–75. [In Russ]

10. Geologicheskoe stroenie, novejshij vulkanizm i sovremennaya struktura Yuzhnoj Kamchatki [Geological structure, recent volcanism and present-day structure of Southern Kamchatka]. Dolgozhivushchij centr endogennoj aktivnosti Yuzhnoj Kamchatki : Otv. red. Masurenko Yu.P. Moscow: Nauka, 1980. pp. 7 – 78. [In Russ]

11. Nurmuhamedov A.G., Smirnov V.S. *Rezul'taty glubinnyh elektromagnitnyh issledovanij na Yuzhnoj Kamchatke. Geologiya i poleznye iskopaemye Koryaksko-Kamchatskoj skladchatoj oblasti* [Results of deep electromagnetic investigations in the South Kamchatka Geology and Minerals of the Koryak-Kamchatka Folded

Region]. (materialy V Kamchatskoj geologicheskoj konferencii). Red. Pozdeev A.I. i dr. Petropavlovsk-Kamchatskij: Kamchatskaya oblastnaya organizaciya Gornoe Nauchno-Tekhnicheskoe obshchestvo (NTS-gornoe). 1985. pp. 69–82. [In Russ]

12. Balesta S.T., Gontovaya L.I. Seismic model of the Earth crust of the Asia-Pacific zone of transition in the region of Kamchatka. *Vulkanologiya i sejsmologiya*. 1985. no. 4. pp. 83–90. [In Russ]

13. Pashkevich R.I., Nurmuhamedov A.G. Solov'eva A.V. First results of magnetotelluric sounding surveys conducted at the Avachinskaya geothermal area. *MIAB. Mining Inf. Anal. Bull.* 2017. no. 12. Kamchatka-6. Moscow: Gornaya kniga. Special'nyj vypusk 35. pp. 248–268. [In Russ]

14. Moroz Yu.F., Gontovaya L.I. Deep structure of the region of the Avacha-Koryak volcanoes group of Kamchatka. *Vulkanologiya i sejsmologiya*. 2003. no. 4. pp. 3 – 10. [In Russ]

15. Rokityanskij I.I., Kurnosov A.L. Geomagnetic-variation profiling on modular measurement in Kamchatka. *Geomagnetizm i aeronomiya*. 1983. T. 23. no. 6. pp. 1029–1032. [In Russ]

16. Rokityanskij I.I., Kilikyan V.A., Vardanyanc I.L. i dr. Avacha anomaly of electrical conductivity. *Geofizicheskij zhurnal*. 1984. T. 6. no. 5. pp. 65–72. [In Russ]

17. Pomeranceva I.V., Mozzhenko A.N. *Sejsmicheskie issledovaniya s apparaturoj «Zemlya»* [Seismic surveys using the "Zemlya" equipment]. Moscow: Nedra, 1977. 256 p. [In Russ]

18. Fizicheskie svojstva gornyh porod i poleznyh iskopaemyh (petrofizika) [Physical features of rocks and minerals (Petrophysics)]. Spravochnik geofizika. Pod red. Dortman N.B. Moscow: Nedra, 1984. 455 p. [In Russ]

19. Sidorov M.D., Novakov R.M. *Plotnostnaya model' zony sochleneniya Kamchatskoj i Aleutskoj ostrovnyh dug. Regional'naya geologiya i metallogeniya* [Density model for the junction zone of Kamchatka and Aleutian island arcs]. 2014. no. 58. pp. 59–65. [In Russ]

20. Sidorov M.D. Density modelling of magmatic structures in the Kolpakovsky promising nickel-bearing area (Sredinny massif, Kamchatka). *Tihookeanskaya geologiya*. 2015. T. 34. no. 3. S. 31-41. [In Russ]

21. Isaev V.I. Principal chart of complex interpretation of gravimetric surveys by the example of the profile Sredniye Langary-Mukhto (North Sakhalin). *Tihookeanskaya geologiya*. 1983. no. 1. S. 107–112. [In Russ]

22. Geosoft Software, Oasis montaj. URL: http://www.geosoft.com/ru (Accessed 12.11.2009).

23. Shapiro M.N., Solov'yov A.V. Kinematic model for the formation of Olyutorsko-Kamchatskaya folded area. *Geologiya i geofizika*. 2009. T. 50. no. 8. pp. 863 – 880. [In Russ]

24. Geologo-geofizicheskij atlas Kurilo-Kamchatskoj ostrovnoj sistemy [Geologic-geophysical atlas of the Kurile-Kamchatka island system]. Pod red. K.F. Sergeeva, M.L. Krasnogo. Leningrad: VSEGEI, 1987. 36 p. [In Russ]

25. Sharov N.V. *Litosfera Severnoj Evropy po sejsmicheskim dannym* [Lithosphere of Norther Europe by seismic data. Petrozavodsk]. Petrozavodsk: Karel'skij nauchnyj centr RAN, 2017. 173 p. [In Russ]

26. Kol'skaya sverhglubokaya. Nauchnye rezul'taty i opyt issledovanij [Kola superdeep. Scientific results and research experience]. Gl. red. Orlov V.P., Laverov N.P. Moscow: MF «Tekhnoneftegaz», 1998. 260 p. [In Russ] 27. Kosminskaya I.P. Earth's crust structure by seismic survey data. *Byul. MOIP.* 1958. no. 4. pp. 145-147. [In Russ]

28. Seliverstov N.I. *Geodinamika zony sochleneniya Kurilo-Kamchatskoj i Aleutskoj ostrovnyh dug* [Geodynamics of the junction zone of Kurile-Kamchatka and Aleutian island arcs Petropavlovsk-Kamchatsky]. Petropavlovsk-Kamchatskij: KamGU, 2009. 191 p. [In Russ]

29. Ringvud A.E. *Sostav i evolyuciya verhnej mantii. Nauki o Zemle* [Composition and evolution of the upper mantle Nauki o Zemle. Earth'scrust and upper mantle]. T. 43. Zemnaya kora i verhnyaya mantiya. Moscow: Mir, 1972. pp. 7-26. [In Russ]

30. Kraevoj Yu.A., Ohapkin V.G., Serezhnikov A.I. *Rezul'taty* gidrogeologicheskih i geotermicheskih issledovanij Bol'shebannoj i Karymchinskoj gidrotermal'nyh sistem. Gidrotermal'nye sistemy i termal'nye polya Kamchatki [Results of hydrogeological and hydrothermal surveys of Bol'she-Bannaya and Karymchinskaya hydrothermal systems]. Vladivostok: DVNC AN SSSR, 1976. pp. 179-211. [In Russ]

31. Nurmuhamedov A.G., Chernev I.I., Alekseev D.A. i dr. 3-D geoelectrical model of the Mutnovskoye occurrence of steam-hydrotherms. *Fizika Zemli*. 2010. no. 9. pp. 15 – 26. [In Russ]

32. Kononov V.I., Polyak B.G. *Bol'shie Bannye istochniki na Kamchatke. Gidrogeotermicheskie usloviya verhnih chastej zemnoj kory* [Bolshiye Bannye springs in Kamchatka In book Hydrogeothermal environments of the top layers of the Earth's crust]. Moscow: Nauka, 1964. pp. 52–71. [In Russ]

33. Gontovaya L.I., Senyukov S.L. On the seismic model of the Earth's crust of the Avachinsky Volcano in Kamchatka. *Vulkanologiya i sejsmologiya*. 2000. no. 3. pp. 57–62. [In Russ]

## INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

*Nurmukhamedov A.G.*<sup>1</sup>, Cand. Sci. (Geol. Mineral.), leading researcher, nurmuxamedov1949@mail.ru;

*Sidorov M.D.*<sup>1</sup>, Cand. Sci. (Geol. Mineral.), leading researcher, smd52@mail.ru; <sup>1</sup> Research Geotechnological Center, Far Eastern Branch of Russian Academy of Sciences, Russia.



ГИАБ. Горный информационно-аналитический бюллетень / MIAB. Mining Informational and Analytical Bulletin, 2020;12/46:82–86

УДК 553.491

# В.А. Степанов

# СУЛЬФИДНЫЕ ПЛАТИНОИДНО-МЕДНО-НИКЕЛЕВЫЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ВОСТОЧНОЙ ЧАСТИ АЗИАТСКОГО КОНТИНЕНТА

**Аннотация**: Приведены сведения о геолого-структурной позиции, строении и составе руд сульфидных платиноидно-медно-никелевых месторождений востока Азиатского континента. Месторождения отнесены к магматической группе и размещаются в интрузиях основного и ультраосновного состава. Из сульфидных руд месторождений наряду с никелем и медью добываются элементы платиновой группы и золото. Медно-никелевые месторождения относятся к габбро-пикрит-долеритовой, габбро-пироксенит-перидотитовой, пироксенит-перидотитовой диорит-норит-пироксенит-троктолитовой магматическим формациям. К окраинам кратонов тяготеют уникальные и крупные медно-никелевые месторождения, а средней крупности и мелкие располагаются в орогенных структурах в обрамлении кратонов. Изотопное датирование определяет диапазон формирования рассматриваемых месторождений от раннего протерозоя до кайнозоя.

*Ключевые слова*: платиноидно-медно-никелевые месторождения, Азиатский континент, срединный массив, кратон, складчатая область.

**Для цитирования**: *Степанов В.А.* Сульфидные платиноидно-медно-никелевые месторождения Восточной части Азиатского континента // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2020. – № 12 (специальный выпуск 46). – С. 82–86. DOI: 10.25018/0236-1493-2020-12-46-82-86.

Медно-никелевые месторождения являются основными поставщиками меди и никеля. Ценность месторождений увеличивается из-за присутствия в рудах попутно добываемых элементов платиновой группы и золота. Значительное количество этих месторождений расположено в восточной части Азиатского континента. Среди них находятся как гигантские и крупные по масштабу запасов никеля и меди — Норильск, Талнах, Джиньчуань, так и другие — от средних до мелких. Месторождения магматической группы размещаются в интрузивах мафит-ультрамафитов. Ранее нами было показано, что наиболее крупные из них располагаются на периферии Северо-Азиатского (Норильск, Талнах) и Сино-Корейского (Джиньчуань) кратонов [1]. По периферии кратонов располагаются разновременные складчатые орогенные пояса, вмещающие средние и мелкие сульфидные месторождения меди и никеля. Небольшое месторождение Шануч с богатыми медно-никелевыми рудами приурочено к Камчатскому срединному массиву.

Согласно исследованию А.П. Лихачева [2], медно-никелевые месторождения относятся к следующим магматическим формациям: габбро-пикрит-долеритовой (Норильск, Талнах, Колотонк), габбро-пироксенит-перидотитовой (Джиньчуань, Хунчилин, Иоко-Довыренское), пироксенит-перидотитовой (Кингаш), а также к регенерированной диорит-норит-пироксенит-троктолитовой (Шануч, Самхэ, Токсан).

Отдельные месторождения были сформированы в раннем и среднем протерозое (Кингаш, Джинчуань), другие (Норильск, Талнах, Хунчилин) в мезозое. Наиболее молодым является месторождение Шануч кайнозойского возраста. Следовательно, возрастной диапазон образования медно-никелевого оруденения на Востоке Азиатского континента был остаточно велик.

Наиболее древнее месторождение Кингаш расположено в Восточных Саянах и приурочено к древним зеленокаменным породам. Формирование его генетически связано с коматиит-базальтовым комплексом. Рудовмещающей структурой служит линзовидный лополитообразный интрузив. Медно-никелевые руды вкрапленной, брекчиевидной, флюидально-полосчатой и массивной текстур приурочены к коматиитам, дунитам и перидотитам [3].

Возраст формирования дунит-лерцолитового интрузива, вмещающего месторождение Джиньчуань, оценивается в 1501±31 млн лет [4]. Рудные тела этого месторождения приурочены к дунитам, расположенным в основании и лежачем боку интрузивного массива.

Внедрение Йоко-Довыренского массива дунит-троктолит-габбрового состава, расположенного на территории Восточного Забайкалья, завершает протерозойский период образования медно-никелевых месторождений. Возраст интрузива оценивается в 739±55 млн лет [5].

С некоторой долей условности к позднепротерозойскому этапу отнесена группа медно-никелевых месторождений Северной Кореи — Самхэ, Токсан и др. Это небольшие месторождения с высоким содержанием полезных компонентов. Руды размещаются в интрузиях и дайках роговообманковых базитов [6]. По составу руд, которые делятся на сингенетичные вкрапленные и эпигенетичные массивные, брекчиевидные и прожилково-вкрапленные, они больше всего похожи на месторождение Шануч, расположенное на Камчатке.

Месторождение Колотонк, расположенное в Восточно-Джунгарской складчатой системе на северо-западе Китая. является представителем медно-никелевого оруденения герцинского возраста. Оно приурочено к интрузиву пикрит-долеритового состава, прорывающему терригенные осадки раннего карбона. Расслоенность интрузива выражена в проявлении снизу вверх следующих зон: габбро-диабазов; переслаивания норитов, долеритов и пикродолеритов, а также диоритов. Богатые прожилково-вкрапленные и сплошные сульфидные руды прожилково-вкрапленной и массивной текстур залегают в нижней части интрузий. В работе [7] указано, что изотопный возраст пикрит-долеритового комплекса, определенный Rb-Sr (285 – 298млн лет) и K-Ar (273 – 295 млн лет) методами, отвечает ранней перми.

Значительную роль играют медно-никелевые месторождения, сформированные в триасовую эпоху. Ранним триасом датируется возникновение гигантских месторождений Норильск и Талнах Норильской никеленосной провинции. Рудоносными являются дифференцированные силлообразные тела габбро-долеритов. Они размещаются в палеозойских терригенных породах и в низах базальтовой толщи. Интрузии прослежены на 20 км по простиранию.

Изотопный возраст никеленосных интрузий определен Ar-Ar методом. Установлено следующее: Норильск-1 от 246,2±2,2 млн лет до 247,2±1,1 млн лет, Талнах — 249,4±1,5 млн лет, Хараелах — 248,0±1,6 млн лет [2]. Это отвечает раннему триасу.

Медно-никелевое месторождение Хунчилин, расположенное на контакте Сино-Корейского кратона с орогенными структурами палеозоя, было сформировано в позднем триасе. Вмещающими породами служат глубоко метаморфизованные породы палеозоя. Возраст метаморфизма оценивается по Ar-Ar датировкам в 225 млн лет, а внедрение никеленосных интрузий в 220 млн лет [7]. Месторождение представлено двумя никеленосными интрузиями, имеющими лополитообразную и дайкообразную формы. В пределах лополита наблюдается отчетливая последовательная смена габбро-норитов и бронзититов перидотитами и оливиновыми пироксенитами. Наиболее рудоносными являются оливиновые пироксениты, реже перидотиты, встречаются и автономные сульфидные жилы. Дайка сложена ортопироксенитами, содержащими 8—9 об. % сульфидов, образующих сидеронитовую структуру, реже рассеянную вкрапленность и желваки.

В раннемеловое время произошло формирование ряда сульфидных медно-никелевых проявлений в пределах Дамбукинского рудного района на южной периферии Северо-Азиатского кратона. Проявления расположены среди раннеархейских гнейсов и кристаллических сланцев и представлены небольшими интрузиями и дайками кортландит-пироксенит-габбрового состава. Содержание характерных для медно-никелевого оруденения минералов — пирротина, халькопирита и пентландита варьирует в широких пределах от 1 — 5 до 10 — 20% и более. Руды вкрапленные, прожилковые, брекчиевые, реже массивные. В работе [8] установлено, что изотопный возраст никеленосных интрузий, определенный U-Pb методом по цирконам, составляет 121,2 ± 1,8 млн лет, что отвечает раннему мелу.

Наиболее молодое оруденение медно-никелевого состава (месторождение Шануч, проявления Аннабергитовая Щель, Дукук и др.) расположено в Камчатской никеленосной провинции [9]. Оруденение представлено рудоносными интрузиями и дайками эоценового возраста. Месторождение Шануч — это серия крутопадающих даек габбро, меладиоритов и кортландитов. Руды массивные, брекчиевые, прожилковые и вкрапленные. Из рудных минералов наиболее развиты пирротин, халькопирит и пентландит. Среднее содержание никеля составляет 5,49 %, меди — 0,70 %. В.А. Степановым и Ю.П. Трухиным установлено, что изотопный возраст никеленосных интрузий, определенный Rb-Sr методом в 49,2 ± 2,7 млн лет, соответствует эоценовой эпохе [10].

Сведения, приведенные в статье, дают представление о формационной принадлежности, структурном положении, составе руд и изотопном возрасте пдатиноидно-медно-никелевых месторождений, расположенных в восточной части Азиатского континента.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Степанов В.А. //* Вестник КРАУНЦ. Науки о Зкмле. 2009. № 1. Вып. 13. С. 139—149/

2. Лихачев А.П. Платино-медно-никелевые и платиновые месторождения. М.: Эслан. 2006. 496 с.

3. Гертнер И.Ф., Глазунов О.М., Морикио Т. и др. // Петрология магматических и метаморфических комплексов. Материалы Всероссийской научной конференции. Томск: Томский ун-т. 2005. Т. 1. С. 61–72.

4. Naldrett A.J. // Miner. Deposita. 1999. V. 34. № 3. P. 189-208.

5. Конников Э.Г., Кислов Е.В. // ДАН. 2000. Т. 374. № 4. С. 517 – 519.

6. Зимин С.С. Формация никеленосных роговообманковых базитов Дальнего Востока. Новосибирск: Наука. 1973. 90 с.

7. Глотов А.И., Кривенко А.П., Поляков Г.В., Уварова Е.А. // Геология и геофизика. 2002. Т. 43. № 11. С. 990-1001.

8.Степанов В.А., Моисеенко В.Г., Мельников А.В., Стриха В.Е. // ДАН. 2007. Т. 417. № 3.С. 379-381.

9. Трухин Ю.П., Степанов В.А., Сидоров М.Д. // ДАН. 2008. Т. 418. № 6. С. 802-805.

10. Степанов В.А., Трухин Ю.П. // ДАН. 2007. Т. 417. № 1. С. 84 – 86. ШАБ

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРЕ

Степанов Виталий Алексеевич — доктор геолого-минералогических наук, главный научный сотрудник, профессор, vitstepanov@yandex.ru, Научно-исследовательский геотехнологический центр ДВО РАН.

#### Stepanov V.A.

#### Sulfide platinoid-copper-nickel deposits of the Eastern part of the Asian continent

**Abstract:** Data on the geological and structural position, structure and composition of ores of sulfide platinum-copper-nickel deposits in the east of the Asian continent are presented. The deposits are assigned to the magmatic group and are located in intrusions of basic and ultrabasic composition. Along with nickel and copper, platinum group elements and gold are extracted from the sulfide ores of the deposits. Copper-nickel deposits belong to the gabbro-picrite-dolerite, gabbro-pyroxenite-peridotite, pyroxenite-peridotite, as well as to the regenerated diorite-norite-pyroxenite-troktolite igneous formations. Unique and large copper-nickel deposits tend to the margins of cratons, and medium-sized and small ones are located in orogenic structures framed by cratons. Isotope dating determines the range of formation of the deposits under consideration from the Early Proterozoic to the Cenozoic.

*Key words:* platinum-copper-nickel deposits, Asian continent, middle massif, craton, folded region.

*For citation:* Familia Sulfide platinoid-copper-nickel deposits of the Eastern part of the Asian continent. MIAB. Mining Inf. Anal. Bull. 2020;12/46:82-86. [In Russ] DOI: 10.25018/0236-1493-2020-12-46-82-86.

## REFERENCES

1. Stepanov V.A. Platino-copper-nickel and platinum deposits. *Vestnik KRAUNC. Nauki o Zkmle.* 2009. no. 1. Vyp. 13. pp. 139–149 [In Russ]

2. Lihachev A.P. *Platino-medno-nikelevye i platinovye mestorozhdeniya* [Platinum-copper-nickel and platinum deposits]. Moscow: Eslan. 2006. 496 p. [In Russ]

3. Gertner I.F., Glazunov O.M., Morikio T. i dr. *Petrologiya magmaticheskih i metamorficheskih kompleksov* [Petrology of magmatic and metamorphic complexes. Materials of the All-Russian Scientific Conference]. Materialy Vserossijskoj nauchnoj konferencii. Tomsk: Tomskij un-t. 2005. T. 1. pp. 61–72. [In Russ]

4. Naldrett A.J. Miner. Deposita. 1999. V. 34. no. 3. pp. 189-208.

5. Konnikov E.G., Kislov E.V. DAN. 2000. T. 374. no. 4. pp. 517 - 519. [In Russ]

6. Zimin S.S. Formaciya nikelenosnyh rogovoobmankovyh bazitov Dal'nego

*Vostoka* [Formation of nickel-bearing hornblende basalts of the Far East]. Novosibirsk: Nauka. 1973. 90 p. [In Russ]

7. Glotov A.I., Krivenko A.P., Polyakov G.V., Uvarova E.A. *Geologiya i geofizika*. 2002. T. 43. no. 11. pp. 990-1001. [In Russ]

8.Stepanov V.A., Moiseenko V.G., Mel'nikov A.V., Striha V.E. *DAN*. 2007. T. 417. no. 3. pp. 379-381. [In Russ]

9. Truhin Yu.P., Stepanov V.A., Sidorov M.D. *DAN*. 2008. T. 418. no. 6. pp. 802-805. [In Russ]

10. Stepanov V.A., Truhin Yu.P. DAN. 2007. T. 417. no. 1. S. 84 – 86. [In Russ]

## INFORMATION ABOUT THE AUTHOR

*Stepanov V.A.,* Dr. Sci. (Geol. Mineral.), Chief Researcher, Professor, vitstepanov@ yandex.ru, Research Geotechnological Center of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences.

ГИАБ. Горный информационно-аналитический бюллетень / MIAB. Mining Informational and Analytical Bulletin, 2020;12/46:87–98

УДК 544.723

# Т.П. Белова

# СОРБЦИЯ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА, НИКЕЛЯ, МЕДИ И КОБАЛЬТА ИЗ РАСТВОРОВ БАКТЕРИАЛЬНО-ХИМИЧЕСКОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ КОБАЛЬТ-МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ РУД

Аннотация: Приведены экспериментальные данные по сорбции цветных металлов и железа из реальных растворов бактериально-химического выщелачивания кобальт-медно-никелевых руд месторождения Шануч (Камчатка). Кроме высококонцентрированных продуктивных растворов в ходе бактериально-химического выщелачивания кобальт-медно-никелевых руд образуются промывные и сточные воды, содержащие низкие концентрации железа, никеля, меди и кобальта, которые загрязняют окружающую среду. Одним из методов извлечения ценных компонентов из растворов различного состава является сорбционный метод. По кривым титрования с использованием уравнения Гендерсона-Гассельбаха рассчитаны условные константы диссоциации сульфогрупп в фазе катионита. Методом ограниченного объема исследованы сорбционные свойства катионита КУ-2-8 по отношению к железу, кобальту, никелю и меди при их совместном присутствии в реальных растворах бактериально-химического выщелачивания. По уравнению Ленгмюра рассчитаны адсорбционные константы для железа, никеля, меди и кобальта, определены показатели степени в уравнении Фрейндлиха. Установлены значения свободной энергии Гиббса  $\Delta G$ .

**Ключевые слова**: бактериально-химическое выщелачивание, кобальт-медно-никелевые руды, сорбция, сорбционная емкость, медь, никель, кобальт, железо, катионит КУ-2-8.

**Для цитирования**: *Белова Т.П.* Сорбция ионов железа, никеля, меди и кобальта из растворов бактериально-химического выщелачивания кобальт-медно-никелевых руд // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2020. – № 12 (специальный выпуск 46). – С. 87–98. DOI: 10.25018/0236-1493-2020-12-46-87-98.

#### Введение

В XXI в. развитие горнодобывающей и горноперерабытывающей отраслей промышленности требует новых наукоемких технологических решений. Необходимо особое внимание уделять комплексности использования природных ресурсов, разработке замкнутых технологических схем, снижению экологических рисков в районах горно-обогатительных комбинатов. Для переработки кобальт-медно-никелевых руд

© Т.П. Белова, 2020

в России применяют в основном пирометаллургические методы, которые отличаются высокой энергоемкостью. Широко применяются в промышленности геотехнологические приемы для извлечения металлов из минерального сырья — это кучное, отвальное и подземное выщелачивание. В условиях Камчатского края в силу климатических условий подобные технологии не применимы. В НИГТЦ ДВО РАН ведутся исследования по разработке чанового бактериально-химического выщелачивания сульфидных кобальт-медно-никелевых руд месторождения Шануч [8-10]. На лабораторной установке чанового бактериальнохимического выщелачивания в периодическом режиме получены растворы с содержанием, г/л: никеля — до 6.0, меди — до 0.4, кобальта до 0,15. На проточной лабораторной установке получены растворы с содержанием, г/л: никеля — до 11,0, меди — до 0,5, кобальта до 0,25. Недостатком предложенных схем является длительность процесса, которая достигает 20 – 30 суток. Одним из способов увеличения скорости вышелачивания и соответственно сокрашения времени вышелачивания может стать отвод продуктивного раствора из зоны реакции и внесение свежего выщелачивающего раствора. При этом содержание в продуктивном растворе никеля упадет до 2.0 – 4.0 г/л. Дальнейшее концентрирование целесообразно проводить сорбционным методом. Кроме продуктивных растворов при реализации технологии чанового выщелачивания образуются низко концентрированные промывные и сточные воды. Извлечение из них ценных компонентов представляет собой актуальную проблему.

При разработке технологических схем большое внимание уделяется оборотному водоснабжению. Часть загрязненных вод неизбежно попадает в стоки. Серьезную техногенную нагрузку испытывают водные ресурсы из-за поступления в них неочищенных сточных вод, нарушаются водные экосистемы. Многие водоемы не справляются с такими нагрузками, и нарушается процесс самоочищения. Кроме этого, при эксплуатации рудников возникает долгосрочная проблема накопления отвалов вскрышных пород. Складируемые горные породы подвергаются гипергенезу. Под влиянием атмосферных воздействий происходит процесс физико-химических и микробиологических преобразований пород, слагающих отвалы. Присутствующие в отвалах пустой породы пирит. пирротин. халькопирит. сфалерит. галенит и др. сульфидсодержащие минералы окисляются кислородом воздуха, либо за счет бактериально-химических процессов. Под действием атмосферных осадков окисленные минералы выщелачиваются, токсичные металлы переходят в раствор, и в растворенном состоянии попадают в поверхностные и подземные воды. При окислении сульфидных мине-

ралов образуются сульфаты соответствующих металлов, которые подвергаются гидролизу и происходит образование кислых дренажных вод. На процессы образования кислых дренажных вод существенное влияние оказывают природно-климатические условия, минеральный состав отвалов, коэффициенты фильтрации пород и др. На сегодняшний день очистка сточных вод горно-перерабатывающих предприятий представляет собой актуальную проблему. Известны сорбционные [1, 2. 6. 13. 14. 16]. экстракционные [15. 17] методы переработки сульфатных растворов. Для сорбции применяют как синтетические [6, 16, 17], так и минеральные [2, 13, 14] сорбенты. Наиболее перспективными являются сорбционные методы очистки сточных вод, которые позволяют не только извлекать ценные компоненты, но возвращать их в производство. Сорбционный процесс следует рассматривать как сложный и многостадийный гетерогенный процесс. Обычно выделяют пять стадий: 1) доставка сорбируемого иона из массы раствора к поверхности сорбента и диффузия иона через неподвижную пленку на поверхности гранулы сорбента (внешняя диффузия); 2) химическая реакция обмена на поверхности; 3) диффузия сорбируемых ионов внутрь сорбента (внутренняя диффузия); 4) диффузия обменных ионов к поверхности сорбента; 5) диффузия обменных ионов через пленку на поверхности гранулы сорбента и переход их в раствор [1, 8, 11]. Однако, в случае многокомпонентных растворов также имеет место конкурирующая сорбция, вытеснение ионов одного вида другим, одновременно присутствующем в исходном растворе.

Целью настоящей работы является исследование сорбционных свойств сильнокислотного катионита КУ-2 – 8 по отношению к железу, кобальту, никелю и меди при их совместном присутствии в реальных растворах бактериально-химического выщелачивания.

#### Методология

В работе изучены сорбционные свойства катионита КУ-2-8, который получают сополимеризацией стирола и дивинилбензола. В качестве функциональных групп в смоле присутствуют сульфогруппы —  $SO_3H$ . Смола КУ-2-8 имеет насыпную массу 0,75–0,90 т/м<sup>3</sup>, статическую обменную емкость не менее 1,9 моль/м<sup>3</sup>. К достоинствам можно отнести высокую скорость обмена, в связи с доступностью сульфогрупп, к недостаткам низкую избирательность сорбции. Подготовка катионита КУ-2-8 проведена по стандартной методике [4]. Первоначально смолу просеяли через каскад лабораторных сит и выделили фракцию 0,5–1,0 мм. Просеянную смолу поместили в химический стакан и промыли дистиллированной водой до полного удаления пыли. После этого смолу залили разбавленной соляной кислотой (1:4) и оста-

вили на 24 часа. За время отстаивания происходит набухание смолы, насыщение ее ионами водорода и растворение примесей, главным образом, железа. Через сутки промыли соляной кислотой в течение 5—10 мин, эту процедуру повторяли до тех пор, пока проба с роданидом аммония на присутствие железа не стала отрицательной. После этого смолу тщательно промыли дистиллированной водой.

Потенциометрическое титрование проводили растворами NaOH и HCl с использованием Иономера «Эксперт-001» с универсальным электродом ЭСК-10601/7 с точностью не хуже, чем ± 0,03 ед. pH.

Получение адсорбционных характеристик проводили методом ограниченного объема [13]. Для этого навеску катионита КУ-2-8 помещали в растворы различной концентрации, выдерживали в течение часа при перемешивании на магнитной мешалке, при комнатной температуре 20±2°С, при соотношении фаз 1:10. По истечении часа сорбент отделяли от раствора и проводили химический анализ компонентного состава. Определение содержания меди, никеля, кобальта и железа выполняли атомно-абсорбционным методом с атомизацией в ацетилено-воздушном пламени, на приборе ААС-6300 Shimadzu (Япония) по стандартным методикам [5].

Экспериментальные результаты по изучению сорбции выражали в виде величины сорбционной емкости данного иона (А, мг-экв/г) и степени сорбции (R, %) по формулам [5, 7]:

$$A = (C_0 - C_t) \frac{V}{m}, \qquad (1)$$

где  $C_0$  и  $C_t$  — начальная и равновесная концентрации вещества в растворе, мг-экв/л; V — объем раствора, л.

Для описания изотермы адсорбции использовали уравнение Лэнгмюра:

$$A = A_{\max} \frac{kC}{1+kC},$$
 (2)

где  $A_{max}$  — предельная сорбционная емкость мг-экв/г; k — константа адсорбционного равновесия.

Линейная форма уравнения Лэнгмюра имеет вид:

$$\frac{C}{A} = \frac{1}{A_{\max}}C + \frac{1}{A_{\max}k},$$
(3)

Для изотерм сорбции, имеющих параболический характер, зависимость сорбционной емкости от концентрации может быть описана уравнением Фрейндлиха:  $A = k' C^{1/n}, \tag{4}$ 

где 1 / *п* — константа, показатель степени, зависящий от температуры и природы адсорбата.

В логарифмических координатах — это уравнение прямой:

$$IgA = IgK' + \frac{1}{n}IgC.$$
 (5)

Свободную энергию Гиббса ΔG рассчитывали по формуле:

$$\Delta G = -RT \ln 1000k, \tag{6}$$

где *R* — универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/моль∙град К; *T* — температура в градусах Кельвина; *k* — константа адсорбционного равновесия.

#### Обсуждение результатов

Для установления количества обменных центров катионита было проведено потенциометрическое титрование раствором NaOH. Для этого к навеске катионита в водородной форме прилили дистиллированную воду. При этом pH раствора оказался равным 4.85 ед pH. что соответствует концентрации ионов водорода 1,4·10<sup>-5</sup> моль/л. С учетом навески смолы и объема добавленной дистиллированной воды концентрация обменных центров в катионите составляет 8,4·10<sup>-7</sup> моль/г. Далее из бюретки добавляли 0,1 н раствор гидроксида натрия и фиксировали значения рН. Затем, к этой же системе добавляли 0,1 н раствор соляной кислоты для нейтрализации избыточного количества гидроксида натрия и переведения катионита в Н-форму. Кривые титрования в дифференциальной и интегральной формах приведены на рис. 1. Данные для расчета условных констант ионизации сульфогрупп катионита КУ-2-8 приведены в табл. 1. Катионит КУ-2-8 имеет гелевую структуру. По дифференциальной форме кривой установлены точки эквивалентности. Отмечается, что при титровании гидроксидом натрия в точке эквивалентности получено значение 1,8 ммоль/г, это практически соответствует заявленной производителем сорбционной емкости катионита равной 1,9 ммоль/г. При титровании соляной кислотой, нейтрализуется лишь та часть добавленного гидроксида натрия, который был в избытке, и некоторая его часть, находящаяся на поверхности сферических гранул. Таким образом, полную регенерацию смолы КУ-2-8 невозможно провести 0,1 н раствором соляной кислоты.

Из данных потенциометрического титрования проведен расчет условных констант кислотно-основной ионизации pK по уравнению Гендерсона-Гассельбаха:

$$pK_{_{\rm HOH}} = pH - mlg \frac{\alpha}{1 - \alpha}, \qquad (7)$$

где  $\alpha$  — степень нейтрализации сульфогрупп полимера, рассчитанная по результатам потенциометрического титрования по формуле  $\alpha = \frac{N \cdot V}{g \cdot A}$ , N — нормальность титранта (NaOH или HCl), V — объем

титранта, пошедший на титрование; *А* — полная обменная емкость катионита; *т* — коэффициент пропорциональности, равный тангенсу

угла наклона прямой, построенной в координатах  $pH = f\left( \lg \frac{\alpha}{1-\alpha} \right)$ .



Рис. 1. Кривые титрования катионита КУ-2-8: а — гидроксидом натрия, в — соляной кислотой, б, г — логарифмическая зависимость степени нейтрализации сульфогрупп и рН при титровании гидроксидом натрия и соляной кислотой соответственно

Проведены экспериментальные исследования сорбции цветных металлов катионитом КУ-2-8 из реальных растворов бактериальнохимического выщелачивания кобальт-медно-никелевых руд месторождения Шануч (Камчатка) [3, 8]. Растворы отличаются многокомпонентным составом, причем содержание железа в 3,3 раза (в мольном отношении) превышает содержание никеля, содержания меди и кобальта ниже содержания никеля в 23 и 41 раз, соответственно. Прослежена зависимость сорбционной емкости от концентрации. Состав основного раствора, моль/л: Fe<sub>общ</sub> — 193; Ni — 57,7; Cu — 2,5; Co — 1,4. Растворы более низкой концентрации получали разбавлением основного раствора. Ионы цветных металлов в порядке возрастания сорбционной емкости располагаются в ряд: Fe<sub>общ.</sub>>Ni<sup>2+</sup>>Cu<sup>2+</sup>>Co<sup>2+</sup>, что корреспондируется с соотношением концентраций в растворе. Расчет сорбционных характеристик для каждого из исследованных ионов проводили по уравнениям Ленгмюра (2) и Фрейнлиха (4). Изотермы сорбции, построенные в координатах линейного вида уравнения Ленгмюра (3) и Фрейндлиха (5) представлены на графиках (рис. 2 и рис. 3), соответственно. Расчет свободной энергии Гиббса проводили по формуле (6).

В табл. 2 приведены значения сорбции, константы адсорбционного равновесия, свободная энергия Гиббса, значения показателя степени в уравнении Фрейндлиха, а также коэффициенты корреляции R<sup>2</sup>.

Таблица 1

# Данные для расчета условных констант ионизации сульфогрупп катионита КУ-2-8





C.....

100

150

200

0,00

0.50

1,00

1.50

3,00

Срани

2,50



Рис. 3. Изотермы сорбции ионов металлов катионитом КУ-2-8 в координатах линейной формы уравнения Фрейндлиха

Сорбционные характеристики поглощения ионов цветных металлов

Таблица 2

Катион	Диапазон Концентра-	Уравне	/равнение Ленгмюра		ΔG, кДж/	Уравнение Фрейндлиха	
	ций, моль/л	А <sub>тах</sub> , ммоль/г	k	<b>R</b> <sup>2</sup>	моль	n	<b>R</b> <sup>2</sup>
Feon	16,0-193	1,724	0,136	0,990	-12,2	1,52	0,999
Ni <sup>2+</sup>	3,0 - 57,7	0,521	0,082	0,978	-10,9	1,69	0,978
Cu <sup>2+</sup>	0,2-2,5	0,027	1,027	0,981	-17,2	1,69	0,980
Co <sup>2+</sup>	0,1-1,4	0,020	1,253	0,970	-17,7	1,75	0,981

катионитом КУ-2—8. рассчитанные по уравнениям Ленгмюра и Фрейнлиха

Значения коэффициентов корреляции R<sup>2</sup> приближаются к единице при использовании для расчетов уравнения Ленгмюра, и расчетах по уравнению Фрейндлиха только для железа. Для меди коэффициент корреляции R<sup>2</sup>=0,980 – 0,981, для никеля R<sup>2</sup>=0,978, для кобальта – коэффициент корреляции 0,970 при расчетах по уравнению Ленгмюра и 0,981 при расчетах по уравнению Фрейндлиха.

#### Заключение

Промышленный катионит КУ-2 – 8 может быть использован для извлечения железа, никеля, меди и кобальта из техногенных растворовразличного состава, образующихся при бактериально-химическом выщелачивании кобальт-медно-никелевых руд.При этом катионит не проявляет ярко выраженной селективности к каким-либо ионам, перечисленным выше. Ионы цветных металлов в порядке возрастания сорбционной емкости располагаются в ряд: Fe<sub>общ</sub> >Ni<sup>2+</sup>>Cu<sup>2+</sup>>Co<sup>2+</sup>, что корреспондируется с соотношением концентраций в растворе. Высокие коэффициенты корреляции подтверждают, что сорбционное извлечение цветных металлов и железа может быть описано с помощью уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха. Установлены значения свободной энергии Гиббса  $\Delta G$ , кДж/моль:  $\Delta G(Fe_{oбщ}) = -12,2$ ;  $\Delta G(Ni^{2+}) =$ = -10,9;  $\Delta G(Cu^{2+}) = -17,2$ ;  $\Delta G(Co^{2+}) = -17,7$ .

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Байгозин Д.В., Калинкина Л.М., Митилинеос А.Г., Кынин А.Т. Конкурентная сорбция катионов меди (II) и свинца (II) на синтетических волокнистых и гранулированных ионообменных материалах // Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т. 14. Вып. 3. С. 502 – 510.

2. Белова Т.П., Гавриленко Ю.С., ЕршоваЛ.С. Адсорбция меди, никеля, кобальта и железа натуральным цеолитом из водных растворов в динамическом режиме // Горный информационно-аналитический бюллетень (Научнотехнический журнал). — 2014. № S2. — С. 300 — 307.

3. Белова Т.П., Ратчина Т.И., Ершова Л.С. Сорбционное извлечение никеля из продуктивных растворов бактериально-химического выщелачивая кобальт-медно-никелевых руд // Горный информационно-аналитический бюллетень (Научно-технический журнал). Отдельный выпуск «Камчатка». М.: ЗАО Горная книга. 2017. № S32. С. 303 – 309. DOI: 10.25018/0236 – 1493 – 2017 – 12 – 32 – 303 – 309

4. ГОСТ 10896—78. Иониты. Подготовка к испытанию. Переизданиесизм. 1.1998. 7с.

5. Золотов Ю.А. Основы аналитической химии. М.: Высшая школа. 2002.351с.

6. Тимофеев К.Л., Усольцев А.В., Краюхин С.А., Мальцев Г.И. Кинетика сорбции ионов индия и цинка слабокислотными катионитами // Сорбционные и хроматографические процессы.2015.Т. 15.Вып. 5.С 720-729.

7. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. М.: Альянс. - 2004. - 305 с.

8. Хайнасова Т.С. Факторы, влияющие на бактериально-химические процессы переработки сульфидных руд // Записки горного института. — 2019. Т. 235. №1. С. 47 — 54. DOI: https://doi.org/10.31897/pmi.2019.1.47.

9. Хайнасова Т.С., Левенец О.О. Бактериально-химическое выщелачивание как экологически безопасный способ переработки сульфидной кобальтмедно-никелевой руды // Разведка и охрана недр (научно-технический журнал). 2015. №1. С. 49-54.

10. Хайнасова Т.С., Левенец О.О., Балыков А.А. Бактериально-химические процессы переработки руд и их исследование в Камчатском крае. / Т.С. Хайнасова, // Горный информационно-аналитический бюллетень (Научно-технический журнал). Отдельный выпуск № 31. С 223 – 233.

11. Хамизов Р.Х., Свешникова Д.А., Кучерова А.Е., Синяева Л.А. Кинетическая модель сорбционных процессов в ограниченном объеме: сравнение расчетных и экспериментальных данных // Журнал физической химии. 2018. Т. 92. №10. С. 1619—1625 12. Черемисина О.В., Шенк Й., Черемисина Е.А., Пономарева М.А. Термодинамическая модель ионообменных процессов на примере сорбции церия из сложносолевых растворов // Записки горного института. 2019. Т. 237. № 3. С. 307 – 316.DOI: https://doi.org/10.31897/pmi.2019.3.307

13. Belova T.P., Selivanova O.N. Adsorption of metal ions by sorbents composed of marine alga saccharina bongardiana and poriferous aluminosilicates // Journal of Environmental Science and Engineering. 2012. Vol. 1. № 4. C. 514-521. DOI: 10.7868/S020303061702002X

14. *Belova T.P.* Adsorption of heavy metal ions (Cu2+, Ni2+, Co2+ and Fe2+) from aqueous solutions by natural zeolite // Heliyon. 2019. T. 5. № 9. C. e02320. DOI: 10.1016/J.heliyon.2019.e02320

15. Cheng, C.Y. Solvent extraction of nickel and cobalt with synergistic systems consisting of carboxylic acid and aliphatic hydroxyoxime // Hydrometallurgy. 2006. V. 84. № 1–2. P. 109–117.

16. *Grinstead R.R.* Selective absorption of copper, nickel, cobalt and other transition metals ions from sulfuric acid solutions with the chelating ion exchange resin XFS 4195 // Hydrometallurgy. 1984. Vol. 12, N 3. P. 387-400.

17. Van Der Zeeuw A.J. Metals extraction with carboxylic acids I. Composition of complexes with nickel, cobalt (II) and iron (III) // Hydrometallurgy. 1979. V. 4. P. 21 - 37. TAS

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Белова Татьяна Павловна — кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник, tpbel@yandex.ru, Научно-исследовательский геотехнологический центр Дальневосточного отделения Российской академии наук.

#### Belova T.P.

## Adsorption of iron nickel, copper and cobalt ions from solutions of bacterial-chemical leaching of cobalt-copper-nickel ore

**Abstract:** The article presents experimental data on the sorption of non-ferrous metals and iron from real solutions of bacterial-chemical leaching of cobalt-coppernickel ores from the Shanuch deposit (Kamchatka). The washing and wastewater are formed in the process of bacterial-chemical leaching of cobalt-copper-nickel ores in addition to highly concentrated productive solutions. They contain low concentrations of iron, nickel, copper and cobalt, which pollute the environment. The sorption method is one of methods of valuable components recovery from various composition solutions. The relative of constants dissociation of sulfa groups in the cation exchanger phase were calculated from the titration curves using the Henderson-Hasselbach equation. The sorption properties of KU-2 – 8 cation exchanger with respect to iron, cobalt, nickel and copper with their joint presence in real solutions of bacterial-chemical leaching were investigated by the limited volume method. The conditional dissociation constants of

sulfa groups in the cation exchanger phase are calculated. According to the Langmuir equation, adsorption constants for iron, nickel, copper and cobalt are calculated, and the exponents in the Freundlich equation are determined.

*Key words:* bacterial-chemical leaching, cobalt-copper-nickel ores, sorption, sorption capacity, iron, nickel, copper, cobalt, ion exchanger KU-2-8.

*For citation:* Belova T.P. Adsorption of iron nickel, copper and cobalt ions from solutions of bacterial-chemical leaching of cobalt-copper-nickel ore. MIAB. Mining Inf. Anal. Bull. 2020;12/46:87-98. [In Russ] DOI: 10.25018/0236-1493-2020-12-46-87-98.

## REFERENCES

1. Bajgozin D.V., Kalinkina L.M., Mitilineos A.G., Kynin A.T. Competitive sorption of copper (II) and lead (II) cations on synthetic fibrous and granular ion-exchange materials. *Sorbcionnye i hromatograficheskie processy*. 2014. T. 14. Vyp. 3. pp. 502–510. [In Russ]

2. Belova T.P., Gavrilenko Yu.S., ErshovaL.S. Adsorption of copper, nickel, cobalt and iron by natural zeolite from aqueous solutions in dynamic mode. *MIAB*. *Mining Inf. Anal. Bull.* 2014. no. S2. pp. 300–307. [In Russ]

3. Belova T.P., Ratchina T.I., Ershova L.S. Sorbcionnoe izvlechenie nikelya iz produktivnyh rastvorov bakterial'no-himicheskogo vyshchelachivaya kobal'tmedno-nikelevyh rud. *MIAB. Mining Inf. Anal. Bull.* Otdel'nyj vypusk «Kamchatka». Moscow: ZAO Gornaya kniga. 2017. no. S32. S. 303 – 309. DOI: 10.25018/0236 – 1493 – 2017 – 12 – 32 – 303 – 309 [In Russ]

4. GOST 10896-78. lonity. Podgotovka k ispytaniyu. Pereizdaniesizm. 1.1998. 7s. [In Russ]

5. Zolotov Yu.A. Osnovy analiticheskoj himii. Moscow: Vysshaya shkola. 2002.351s. [In Russ]

6. Timofeev K.L., Usol'cev A.V., Krayuhin S.A., Mal'cev G.I. Kinetika sorbcii ionov indiya i cinka slabokislotnymi kationitami. Sorbcionnye i hromatograficheskie processy.2015.T. 15.Vyp. 5.S 720–729. [In Russ]

7. Frolov Yu.G. Kurs kolloidnoj himii. Moscow: Al'yans. 2004. 305 s. [In Russ]

8. Hajnasova T.S. Faktory, vliyayushchie na bakterial'no-himicheskie processy pererabotki sul'fidnyh rud. Zapiski gornogo instituta. 2019. T. 235. no.1. S. 47 – 54. DOI: https://doi.org/10.31897/pmi.2019.1.47. [In Russ]

9. Hajnasova T.S., Levenec O.O. Bakterial'no-himicheskoe vyshchelachivanie kak ekologicheski bezopasnyj sposob pererabotki sul'fidnoj kobal't-mednonikelevoj rudy. Razvedka i ohrana nedr (nauchno-tekhnicheskij zhurnal). 2015. no.1. S. 49-54. [In Russ]

10. Hajnasova T.S., Levenec O.O., Balykov A.A. Bakterial'no-himicheskie processy pererabotki rud i ih issledovanie v Kamchatskom krae. / T.S. Hajnasova,. *MIAB. Mining Inf. Anal. Bull.* Otdel'nyj vypusk no. 31. S 223 – 233. [In Russ]

11. Hamizov R.H., Sveshnikova D.A., Kucherova A.E., Sinyaeva L.A. Kinetic model of sorption processes in a limited volume: comparison of calculated and experimental data. *ZHurnal fizicheskoj himii*. 2018. T. 92. no.10. pp. 1619–1625 [In Russ]

12. Cheremisina O.V., Shenk J., Cheremisina E.A., Ponomareva M.A. Thermodynamic model of ion exchange processes on the example of cerium sorption from complex salt solutions. *Zapiski gornogo instituta*. 2019. T. 237. no. 3. pp. 307 – 316. DOI: https://doi.org/10.31897/pmi.2019.3.307 [In Russ]

13. Belova T.P., Selivanova O.N. Adsorption of metal ions by sorbents composed of marine alga saccharina bongardiana and poriferous aluminosilicates. *Journal of Environmental Science and Engineering*. 2012. Vol. 1. no. 4. pp. 514–521. DOI: 10.7868/S020303061702002X.

14. Belova T.P. Adsorption of heavy metal ions (Cu2+, Ni2+, Co2+ and Fe2+) from aqueous solutions by natural zeolite. *Heliyon*. 2019. T. 5. no. 9. pp. e02320. DOI: 10.1016/J.heliyon.2019.e02320.

15. Cheng, C.Y. Solvent extraction of nickel and cobalt with synergistic systems consisting of carboxylic acid and aliphatic hydroxyoxime. *Hydrometallurgy*. 2006. V. 84. no. 1-2. pp. 109-117.

16. Grinstead R.R. Selective absorption of copper, nickel, cobalt and other transition metals ions from sulfuric acid solutions with the chelating ion exchange resin XFS 4195. *Hydrometallurgy*. 1984. Vol. 12, N 3. pp. 387-400.

17. Van Der Zeeuw A.J. Metals extraction with carboxylic acids I. Composition of complexes with nickel, cobalt (II) and iron (III). *Hydrometallurgy*. 1979. V. 4. pp. 21–37.

# INFORMATION ABOUT THE AUTHOR

*Belova T.P.,* Cand. Sci. (Eng.), Leading Researcher, tpbel@yandex.ru, Research Geotechnological Center, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Russia.



ГИАБ. Горный информационно-аналитический бюллетень / MIAB. Mining Informational and Analytical Bulletin, 2020;12/46:99–103

УДК 66.061.34+579.66+550.72

## Р.Г. Давлетбаев

# ПРИНЦИПИАЛЬНАЯ СХЕМА УСТАНОВКИ ДЛЯ ПАРАЛЛЕЛЬНОГО СОРБЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ СУЛЬФАТОВ МЕТАЛЛОВ ИЗ ПРОДУКТИВНОГО РАСТВОРА БИОВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ

**Аннотация:** Рассмотрены базовые принципы биохимического выщелачивания сульфидных руд, и существующие методы повышения эффективности процессов биовыщелачивания. На основании предыдущих результатов экспериментов выделены факторы, мешающие достижению высокой степени извлечения ценных компонентов. Предложена принципиальная схема установки, обеспечивающая извлечение из продуктивного раствора сульфатов металлов параллельно с процессом биовыщелачивания.

*Ключевые слова*: биохимия, биовыщелачивание, биохимическое выщелачивание, переработка сульфидных руд.

**Для цитирования**: Давлетбаев Р.Г. Принципиальная схема установки для параллельного сорбционного извлечения сульфатов металлов из продуктивного раствора биовыщелачивания // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2020. – №12 (специальный выпуск46). – С.99–103. DOI:10.25018/0236-1493-2020-12-46-99-103.

#### Введение

Переработка сульфидных руд с использованием в качестве катализатора химических процессов жизнедеятельность ацидофильных хемолитотрофных микроорганизмов признана перспективным направлением развития технологии извлечения полезных компонентов. В сравнении с традиционными методами, процесс биовыщелачивания является более привлекательным, в связи с уменьшением расхода энергии, транспортных издержек и вредного воздействия на окружающую среду, что способствовало распространению данного метода переработки руд во многих промышленно развитых странах [1].

В основе механизма биовыщелачивания лежит реакция окисления ионов двухвалентного железа бактериями с образованием Fe<sup>3+</sup> [2]:

$$4Fe^{2+} + O_2 + 4H^+ \xrightarrow{\text{бактерии}} 4Fe^{3+} + 2H_2O.$$

Трехвалентное железо является сильным окислителем многих сульфидных минералов. При определенных его концентрациях и высоких значениях pH в растворе могут образовываться гидроокислы железа [2]:

© Р.Г. Давлетбаев, 2020

$$Fe^{3+} 3H_2O \xrightarrow{XUMUYECKU} \downarrow Fe(OH)_3 + 3H^+$$

Биовыщелачивание сульфидных руд выглядит следующим образом (на примере выщелачивания пирита) [2]:

$$2 \operatorname{FeS}_{2} + \frac{15}{2} \operatorname{O}_{2} + \operatorname{H}_{2} \operatorname{O} \xrightarrow{\text{бактерии}} \operatorname{Fe}_{2}(\operatorname{SO}_{4})_{3} + \operatorname{H}_{2} \operatorname{SO}_{4},$$
  

$$\operatorname{FeS}_{2} + 2 \operatorname{Fe}^{3+} \xrightarrow{\text{химически}} 3 \operatorname{Fe}^{2+} + 2 \operatorname{SO}_{4},$$
  

$$2 \operatorname{Fe}^{2+} + \frac{1}{2} \operatorname{O}_{2} + 2 \operatorname{H}^{+} \xrightarrow{\text{бактерии}} 2 \operatorname{Fe}^{3+} + \operatorname{H}_{2} \operatorname{O},$$
  

$$\operatorname{S}^{0} + \operatorname{H}_{2} \operatorname{O} + \frac{3}{2} \operatorname{O}_{2} \xrightarrow{\text{бактерии}} \operatorname{H}_{2} \operatorname{SO}_{4},$$
  

$$\operatorname{S}^{0} + \operatorname{6} \operatorname{Fe}^{3+} + 4 \operatorname{H}_{2} \operatorname{O} \xrightarrow{\text{химически}} \operatorname{6} \operatorname{Fe}^{3+} + \operatorname{SO}_{4}^{2-} + 8 \operatorname{H}^{+}.$$

Бактерии многократно ускоряют процесс окисления сульфидных руд по сравнению с химическим окислением. В результате данного процесса сульфиды металлов превращаются в сульфаты, которые образуют сложный по составу раствор. По результатам экспериментов при 30 °С извлечение металлов (никеля и кобальта) из сульфидной медно-никелевой руды с помощью биовыщелачивания может достигать до 80 % [3].

# Существующие механизмы повышения эффективности выщелачивания

Разработаны и успешно опробованы двухстадийные технологии биохимического выщелачивания, в которых процесс окисления руды трехвалентным железом аппаратно отделен от процесса бактериальной регенерации двухвалентного железа до трехвалентного. Применение такой технологии для золотомышьяковых концентратов позволяет сократить время процесса выщелачивания до нескольких суток, а степень извлечения некоторых компонентов достигает 93 % [4]. Применение двухстадийного процесса позволяет осуществлять выщелачивание при температуре 70 - 80 °C, что существенно ускоряет процесс окисления сульфидов и увеличивает степень извлечения за счет повышения предела растворимости сульфатов.

Также существует технологическая схема трехстадийного биовыщелачивания сульфидной кобальт-медно-никелевой руды (рис. 1), со степенью извлечения 73,3 % Ni, 67,5 % Со и 15,6 % Cu [1].

Достижение предела растворимости сульфатов — главный фактор, снижающий скорость окисления и степень извлечения полезных компонентов из руды. Повышение температуры — бесспорно эффективный способ увеличения предела растворимости, но не единственный.



# Рис. 1. Схема трехстадийного биовыщелачивания сульфидной кобальт-медно-никелевой руды [1]

Лабораторные эксперименты по разбавлению пульпы в реакторе свежими порциями раствора показали, что данная методика также увеличивает процент извлечения полезного компонента из руды [5]. Однако недостатком метода является необходимость увеличения объема чистого раствора, в результате чего возрастут издержки, в том числе и на реактивы, а также усложнится дальнейшая переработка.

## Биовыщелачивание с паралельным извлечением

Для устранения недостатков и увеличения эффективности имеющихся методов быовыщелачивания предлагается установка, которая позволит эффективнее и технологичнее проводить процесс биовыщелачивания, благодаря внедрению механизма, обеспечивающего параллельное извлечение полезных компонентов. Основной принцип работы заключается в понижении концентрации сульфатов металлов в пульпе непосредственно на этапе биовыщелачивания с возвращением обедненного раствора обратно в реактор. Принципиальная схема установки представлена на рис. 2.



Рис. 2. Принципиальная схема установки реакторного биовыщелачивания с параллельным извлечением полезного компонента: 1 биохимический реактор; 2 бак-сепаратор; 3 — сорбционная колонна Установка включает отдельный бак-сепаратор (2) и сорбционную колонну (3). С определенной периодичностью часть объема пульпы из биохимического реактора (1) перекачивается в бак-сепаратор, где в результате отстаивания твердая часть пульпы оседает и сливается обратно в реактор. Очищенная от твердых частиц и примесей жидкая фаза пульпы пропускается через сорбционную колонну, где из нее извлекаются растворенные сульфаты металлов. Пройдя через сорбционную колонну, раствор возвращается обратно в реактор для участия в дальнейшем процессе биовыщелачивания. На месте сорбционной колонны также возможно применение других средств извлечения ценных компонентов, отвечающих условиям параллельного извлечения.

Очевидно, что предлагаемый вариант извлечения может создать непредвиденные, как положительные, так и отрицательные, реакции со стороны бактерий. Коллектив авторов НИГТЦ ДВО РАН ведет лабораторные исследования для определения параметров работы, преимуществ, недостатков и перспективности методики с использованием установки.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Трухин Ю.П., Левенец О.О.* Трехстадийная технология биовыщелачивания сульфидной кобальт-медно-никелевой руды // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2011. №10. С. 102—110. URL: https://cyberleninka.ru/article/n/trehstadiynaya-tehnologiya-biovyschelachivaniya-sulfidnoy-kobalt-medno-nikelevoy-rudy (дата обращения: 01.10.2019).

2. Каравайко Г.И., Росси Дж., Агате А., Грудев С., Авакян З.А. Биогеотехнология металлов. Практическое руководство. М.: Центр международных проектов ГКНТ, 1989. 375 с.

3. Балыков А.А., Трухин Ю.П. Исследования бактериально-химического выщелачивания сульфидной медно-никелевой руды в проточном режиме // Горный информационно-аналитический бюллетень. Отдельный выпуск 2. «Камчатка». 2014. С. 290 – 299.

4. Фомченко Н.В. Двухстадийное бактериально-химическое окисление сульфидных концентратов золота и цветных металлов: автореф. дис. ... д-ра тех. наук: 03.01.06 / Фомченко Наталья Викторовна. М., 2012. 32 с.

5. Левенец О.О. Бактериально-химическое выщелачивание сульфидной кобальт-медно-никелевой руды при разных плотностях пульпы. Вестник ДВО РАН. 2014. № 4 (176). С. 96 — 100. ПИАБ

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРЕ

Давлетбаев Равиль Габдулмунирович — научный сотрудник, rawil@bk.ru, Научно-исследовательский геотехнологический центр Дальневосточного отделения Российской академии наук.

## Davletbaev R.G.

# A flow sheet for parallel sorption extraction of metal sulfates from a pregnant bioleach solution

**Abstract:** The article discusses the basic principles of the sulfide ores biochemical leaching and existing methods to improve the efficiency of bioleaching processes. Based on the previous experimental results the factors limiting the achievement of a high degree of recovery of valuable components are identified. A flow sheet for the extraction of metal sulfates from a pregnant solution in parallel with the bioleaching process is proposed.

*Key words:* biochemistry, bioleaching, biochemical leaching, processing of sulfide ores. *For citation:* Davletbaev R.G. A flow sheet for parallel sorption extraction of metal sulfates from a pregnant bioleach solution. MIAB. Mining Inf. Anal. Bull. 2020;12/46:99-103. [In Russ] DOI: 10.25018/0236-1493-2020-12-46-99-103.

## REFERENCES

1. Truhin Yu.P., Levenec O.O. Three-stage technology of bioleaching of sulphide cobalt-copper-nickel ore. *MIAB. Mining Inf. Anal. Bull.* 2011. no. 10. S. 102 – 110. URL: https://cyberleninka.ru/article/n/trehstadiynaya-tehnologiya-biovyschelachivaniya-sulfidnoy-kobalt-medno-nikelevoy-rudy (data obrashcheniya: 01.10.2019). [In Russ]

2. Karavajko G.I., Rossi Dzh., Agate A., Grudev S., Avakyan Z.A. *Biogeotekhnologiya metallov. Prakticheskoe rukovodstvo* [Biogeotechnology of metals. Practical guide]. Moscow: Centr mezhdunarodnyh proektov GKNT, 1989. 375 s. [In Russ]

3. Balykov A.A., Truhin Yu.P. Studies of bacterial-chemical leaching of sulfide copper-nickel ore in the flow mode. *MIAB. Mining Inf. Anal. Bull.* Otdel'nyj vypusk 2. «Kamchatka». 2014. pp. 290–299. [In Russ]

4. Fomchenko N.V. *Dvuhstadijnoe bakterial'no-himicheskoe okislenie sul'fidnyh koncentratov zolota i cvetnyh metallov* [Two-stage bacterial-chemical oxidation of sulfide concentrates of gold and non-ferrous metals]: avtoref. dis. ... d-ra tekh. nauk: 03.01.06 / Fomchenko Natal'ya Viktorovna. Moscow, 2012. 32 p. [In Russ]

5. Levenec O.O. Bacterial-chemical leaching of sulphide cobalt-copper-nickel ore at different pulp densities. *Vestnik DVO RAN.* 2014. no. 4 (176). pp. 96 –100. [In Russ]

## INFORMATION ABOUT THE AUTHOR

*Davletbaev R.G.*, Researcher, rawil@bk.ru, Research Geotechnological Center, Far Eastern Branch of Russian Academy of Sciences, Russia.



ГИАБ. Горный информационно-аналитический бюллетень / MIAB. Mining Informational and Analytical Bulletin, 2020;12/46:104–111

УДК 550.72

# В.А. Иодис

# СПОСОБЫ ПОДЗЕМНОГО БИОВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ СУЛЬФИДНЫХ РУД

**Аннотация:** Представлен анализ запатентованных способов подземного биовыщелачивания — способа подземного биовыщелачивания сульфидных руд *Халезова Б.Д., Смирных Л.В.* и др., способа биовыщелачивания цветных металлов из руд *Скрипченко Л.Н.* и *Илялетдинова А.Н.*, способа подземного выщелачивания полезных ископаемых *Кулагина А.И.*, *Бубнова В.К.* и др. Были выявлены преимущества и недостатки данных способов. Анализ способов показал необходимость формирования базы, как российских, так и зарубежных патентов.

*Ключевые слова*: подземное биовыщелачивание, сульфидные руды, металлы, бактериальный раствор, медь, цинк.

**Для цитирования**: *Иодис В.А.* Способы подземного биовыщелачивания сульфидных руд // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2020. – № 12 (специальный выпуск 46). – С. 104–111. DOI: 10.25018/0236-1493-2020-12-46-104-111.

## Введение

Способы подземного биологического выщелачивания имеют большое значение при добыче металлов из руд в глубинах их залегания. В природе бактерии окисляют сульфидные руды и перерабатывают содержащиеся в них металлы в растворимую форму. Бактериальный раствор просачивается через рудное тело и металлы переходят в раствор. Раствор с металлами направляют в установку для извлечения. Процесс идет при температуре 5 — 80°С и значении водородного показателя pH 1,0 — 3,0. Мезофильные и термофильные бактерии, окисляющие сульфидные минералы, имеют свои индивидуальные оптимумы жизнедеятельности (20 — 40°С и 45°С соответственно), поэтому важнейшей задачей организации процесса биовыщелачивания — это активизация их деятельности [1 — 18].

Целью работы является обзор и анализ результатов патентных исследований способов подземного биовыщелачивания сульфидных руд с выявлением их преимуществ и недостатков.

#### Описание способов подземного биовыщелачивания

Одно из первых авторских свидетельств к изобретению для способа подземного биовыщелачивания сульфидных руд принадлежит Халезову Б.Д., Смирных Л.В. и др. [19]. Изобретение заключалось в подаче выщелачивающего раствора на руду в месте ее залегания с одновременной подачей воздуха в течении,  $\tau = 1 - 2$  ч. За это время биовыщелачиваемый раствор полностью насыщался кислородом из воздуха. Далее подачу воздуха и как следствие насыщение раствором кислородом прекращали на 1-3 ч. В этот период кислород в растворе расходовался на дыхание бактерий и окисление. Позже подача воздуха возобновлялась. Схема технологического процесса представлена на рис. 1. К преимуществам данного способа можно отнести интенсификацию процесса выщелачивания при снижении энергозатрат на аэрацию раствора, однако среднемесячные значения извлечения меди и цинка невелики. Это подтверждается зависимостью извлечения меди и цинка от способа аэрации. представленной в табл. 1. Как видно из табл. 1, скорость биовыщелачивания Си и Zn при естественной подаче воздуха меньше, чем при циклической его подаче, в 9 и 4,2 раза соответственно. При принудительно-прерывистой подаче скорость также снижается в 1,4-2 раза.

Уже через год *Скрипченко Л.Н.* и *Илялетдинов А.Н.* патентуют способ биовыщелачивания цветных металлов из руд [20]. До процесса промывания руды в руду нагнетали биовыщелачивающий раствор при плотности бактерий 10<sup>5</sup> Кл/г. Высокая окислительная активность бактерий обеспечивала интенсификацию процесса биовыщелачивания. Схема технологического процесса представлена на рис. 2.

Извлечение солей мелаллов достигалось промывкой руды подкисленным раствором без металлов. Это способствовало интенсификации выделения металлов из руды, а также усиливалось взаимодействие бактерий и промывочного раствора с рудным телом, что увеличивало окисление на протяжении процесса.

Таблица 1

Показатели извлечения меди и цинка в зависимости от способа аэрации руды [19]

Показатели	Способ аэрации			
	Естественная аэрация	Принуди- тельно-посто- янная подача воздуха	Принуди- тельно-преры- вистая подача воздуха	
Среднемесячное извлечение меди, %	0,45	2,08	4,13	
Среднемесячное извлече- ние цинка, %	0,8	2,38	3,40	



Рис. 1. Схема технологического процесса способа подземного биовыщелачивания сульфидных руд [19]



Рис. 2. Схема технологического процесса способа биовыщелачивания цветных металлов из руд [20]

Поддержание водородного показателя рН промывочного раствора в пределах 2,0 – 2,2 способствовало эффективному извлечению солей металлов, а также растворению гидроокиси железа, кроме этого растворение пустой породы и чрезмерное образование шламов не происходило. Результаты применения данного способа приведены в табл. 2. Недостатком изобретения [20] является сравнительно небольшая скорость выщелачивания металлов и степень извлечения.

Известен способ биовыщелачивания сульфидной руды [21]. Месторождение с содержанием меди не менее 0,2 %, бурили с получением сети скважин 2,5×3 м. В скважины размещали заряды и взрывали с образованием блоков размером 30×40×40 м. В блоки подавали растворы солей форфора, азота в количестве 400 мг/л, витамины группы В, серной кислоты (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) с начальной концентрацией 2 г/л при рН 1,6, содержащий живые клетки бактерий Thiobacillus ferrooxidans.

После заполнения блока раствором последний выдерживали в течении *τ* = 40 – 60 сут. Выпуск раствора производился до момента уменьшения концентрации Си в растворе. После снижения концентрации Си ниже 0,9 г/л в блок подавали раствор серной кислоты концентрации 20 – 30 г/л. который губительно действовал на бактерии. потерявшие в ходе выщелачивания способность к окислительно-восстановительным процессам на поверхности рудных минералов. В течении 1,5 — 2 суток происходили 20-30 периодов деления активных клеток бактерий. В этот период производили нагнетание раствора повышенной концентрации и вели выпуск продуктивных растворов.

Таблииа 2

#### Показатели скорости вышелачивания и извлечения меди и цинка в зависимости от способа подачи выщелачивающего раствора [20]

Раствор для выщелачивания	Извле- каемый элемент	Скорость процесса, мг/сут	Процент извлечения, %
Раствор с микроорганизмами	Cu	69	6,9
при значении водородного показателя pH 2,0—2,2. Подача поочередная.	Zn	64,0	14
Раствор с микроорганизмами	Cu	41	3,3
	Zn	47	8





Способ [21] повышает эффективность процесса биовыщелачивания, однако при его осуществлении имеет место большой расход серной кислоты, что сказывается на эксплуатационных затратах.

#### Заключение

В результате анализа запатентованных способов подземного биовыщелачивания были выявлены их преимущества и недостатки. Анализ показал ограниченное количество запатентованных разработок по данной теме. Для дальнейших исследований по данной тематике необходимо сформировать базу, как российских, так и зарубежных патентов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хайнасова Т.С. О механизме биовыщелачивания сульфидных руд // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2018. № 557. С. 242 – 248.

2. Алискеров А.А., Яроцкий Г.П. Введение в проблему горнопромышленного освоения Камчатки. Петропавловск-Камчатский: Издательство Камчатского Государственного педагогического университета, 2003. 265 с.

3. *Pradhan D., Pal S., Sukla L.B.* et al. Bioleaching of low-grade copper ore using indigenous microorganisms // Indian Journal of Chemical Technology. – 2008. – V. 15. – P. 588–592.

4. *Han C.J.* Physiological studies of extremely thermoacidophilic microorganisms under normal and stressed conditions // Dissertation for the Degree of Doctor of Phylosophy. North Carolina State University. 1998. 220 p.

5. *Hawkes R.B., Franzman P.D.*, O'hara G., *Plumb J.J.* Ferroplasma cupricumulans sp. nov., novel moderately thermophilic, acidophilic archaeon isolated from an industrial-scale chalcocite bioleach heap // Extremophiles. 2006. V. 10. P. 525 – 530.

6. *Heijnen J.J., Boon M.* Chemical oxidation kinetics of pyrite in bioleaching processes // Hydrometallurgy. 1998. V. 48. № 1. P. 27 – 41.

7. Srichandan H., Gahan C.S., Kim D.-J., Lee S.-W. Bioleaching of spent catalyst using moderate thermophiles with different pulp densities and varying size fractions without Fe supplemented growth medium // International journal of chemical and biological engineering. -2012. -V. 6. -P. 22-28.

8. Заварзин Г.А. Литотрофные микроорганизмы. М.: Наука, 1972. 254 с.

9. Каравайко Г.И., Кузнецов С.И., Голомзик А.И. Роль микроорганизмов в выщелачивании металлов из руд. М.: Наука, 1972. 248 с.

10. Yang C., Qin W., Lai S. et al. Bioleaching of a low grade nickel-coppercobalt sulfide ore // Hydrometallurgy. - 2011. - V. 106. - N 1/2. - P. 32-37.

11. Qureshi N., Annous B.A., Thaddeus E.C., Karcher P., Maddox I.S. Biofilm reactors for industrial bioconversion processes: employing potential of enhanced reaction rates // Microbial cell factories. 2005. V. 4.  $\mathbb{N}^2$  24. P. 1–21.

12. Левенец О.О. Исследование бактериального окисления сульфидной кобальт-медно-никелевой руды / Актуальные аспекты современной микробио-

логии: Материалы VII молодежной школы-конф. с междунар. участием. — М.: МАКС Пресс, 2011. — С. 121—123.

13. *Трухин Ю.П., Хайнасова Т.С.* Исследование кинетики и механизма биовыщелачивания сульфидной Со-Си-Ni руды в периодическом режиме // Горный информ.-аналит. бюл. — 2011. — № 10. — С. 111—117.

14. Norris P.R., Clark D.A., Owen J.P., Waterhous S. Characteristics of Sulfobacillus acidophilus sp. nov. And other moderately thermophilic mineralsulfideoxidizing bacteria // Microbiology. 1996. V. 142. № 4. P. 775 – 783.

15. Хайнасова Т.С. Факторы, влияющие на бактериально-химические процессы переработки сульфидных руд // Записки Горного института. 2019. Т. 235. С. 47 – 54.

16. Хайнасова Т.С. Экологические аспекты распространения ацидофильных хемолитотрофных микроорганизмов, перспективных для биовыщелачивания // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2018. № 557. С. 198 – 207.

17. Schippers A. Chapter 1. Microorganisms involved in bioleaching and nucleic acid-based molecular methods for their identification and quantification. // Microbial Processing of Metal Sulfides. Springer Netherlands. 2007. P. 3-33.

18. Хайнасова Т.С. Бактериально-химические способы переработки руд / Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). — М: Издательство «Горная книга», 2018. – №12 (специализированный выпуск 57). — С.192—197.

19. SU 998549, Бюл. № 7, опубл. 23.02.1983 г.

20. SU 943309, А, Бюл. № 8, опубл. 28.02.1984 г.

21. SU 1578322, A1, Бюл. № 26, опубл. 15.07.1990 г. ШАБ

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРЕ

Иодис Валентин Алексеевич — кандидат технических наук; ведущий научный сотрудник; iodisva@mail.ru, Научно-исследовательский геотехнологический центр Дальневосточного отделения Российской академии наук.

## Iodis V.A.

## Methods for un-situ bioleaching of sulfide ore

**Abstract:** The paper presents an analysis of patented studies of underground bioleaching methods – a method of underground bioleaching of sulfide ores B.D. Khalezova, L.V. Smirnykh. et al., a method for bioleaching non-ferrous metals from ores *Skripchenko L.N.* and *Ilyaletdinov A.N.*, method of underground leaching of minerals *Kulagina A.I.*, *Bubnova V.K.* and others Were identified the advantages and disadvantages of these methods. Analysis of the methods showed the need to form a base of both Russian and foreign patents.

Key words: in-situ bioleaching, sulfide ores, metals, bacterial solution, copper, zinc.

*For citation: Iodis V.A.* Methods for un-situ bioleaching of sulfide ore. MIAB. Mining Inf. Anal. Bull. 2020;12/46:104-111. [In Russ] DOI: 10.25018/0236-1493-2020-12-46-104-111.

## REFERENCES

1. Hajnasova T.S. On the mechanism of bioleaching of sulfide ores. *MIAB*. *Mining Inf. Anal. Bull.* 2018. no. S57. pp. 242 – 248. [In Russ]

2. Aliskerov A.A., Yarockij G.P. *Vvedenie v problemu gornopromyshlennogo* osvoeniya Kamchatki. Petropavlovsk-Kamchatskij [Introduction to the problem of mining development of Kamchatka]. Izdatel'stvo Kamchatskogo Gosudarstvennogo pedagogicheskogo universiteta, 2003. 265 p. [In Russ]

3. Pradhan D., Pal S., Sukla L.B. et al. Bioleaching of low-grade copper ore using indigenous microorganisms. *Indian Journal of Chemical Technology*. 2008. V. 15. pp. 588-592.

4. Han C.J. Physiological studies of extremely thermoacidophilic microorganisms under normal and stressed conditions. Dissertation for the Degree of Doctor of Phylosophy. North Carolina State University. 1998. 220 p.

5. Hawkes R.B., Franzman P.D., O'hara G., Plumb J.J. Ferroplasma cupricumulans sp. nov., novel moderately thermophilic, acidophilic archaeon isolated from an industrial-scale chalcocite bioleach heap. *Extremophiles*. 2006. V. 10. pp. 525 – 530.

6. Heijnen J.J., Boon M. Chemical oxidation kinetics of pyrite in bioleaching processes. *Hydrometallurgy*. 1998. V. 48. no. 1. pp. 27–41.

7. Srichandan H., Gahan C.S., Kim D.-J., Lee S.-W. Bioleaching of spent catalyst using moderate thermophiles with different pulp densities and varying size fractions without Fe supplemented growth medium. *International journal of chemical and biological engineering*. 2012. V. 6. pp. 22–28.

8. Zavarzin G.A. *Litotrofnye mikroorganizmy* [Lithotrophic microorganisms]. Moscow: Nauka, 1972. 254 p. [In Russ]

9. Karavajko G.I., Kuznecov S.I., Golomzik A.I. *Rol' mikroorganizmov v vyshchelachivanii metallov iz rud* [The role of microorganisms in the leaching of metals from ores]. Moscow: Nauka, 1972. 248 p. [In Russ]

10. Yang C., Qin W., Lai S. et al. Bioleaching of a low grade nickelcoppercobalt sulfide ore. *Hydrometallurgy*. 2011. V. 106. N 1/2. pp. 32-37.

11. Qureshi N., Annous B.A., Thaddeus E.C., Karcher P., Maddox I.S. Biofilm reactors for industrial bioconversion processes: employing potential of enhanced reaction rates. Microbial cell factories. 2005. V. 4. no. 24. pp. 1-21.

12. Levenec O.O. *Issledovanie bakterial'nogo okisleniya sul'fidnoj kobal't-medno-nikelevoj rudy* [Investigation of bacterial oxidation of sulfide cobalt-copper-nickel ore]. Aktual'nye aspekty sovremennoj mikrobiologii: Materialy VII molodezhnoj shkoly-konf. s mezhdunar. uchastiem. Moscow: MAKS Press, 2011. pp. 121 – 123. [In Russ]

13. Truhin Yu.P., Hajnasova T.S. *Issledovanie kinetiki i mekhanizma biovyshchelachivaniya sul'fidnoj So-Su-Ni rudy v periodicheskom rezhime* [Investigation of the kinetics and mechanism of bioleaching of sulfide Co-Si-Ni ore

in the periodic mode]. *MIAB. Mining Inf. Anal. Bull.* 2011. no. 10. pp. 111-117. [In Russ]

14. Norris P.R., Clark D.A., Owen J.P., Waterhous S. Characteristics of Sulfobacillus acidophilus sp. nov. And other moderately thermophilic mineralsulfideoxidizing bacteria. *Microbiology*. 1996. V. 142. no. 4. pp. 775–783.

15. Hajnasova T.S. Factors influencing bacterial and chemical processes of processing of sulfide ores. *Zapiski Gornogo instituta*. 2019. T. 235. pp. 47–54. [In Russ]

16. Hajnasova T.S. Ecological aspects of the spread of acidophilic chemolithotrophic microorganisms promising for bioleaching. *MIAB. Mining Inf. Anal. Bull.* 2018. no. S57. pp. 198–207. [In Russ]

17. Schippers A. Shapter 1. Microorganisms involved in bioleaching and nucleic acid-based molecular methods for their identification and quantification. Microbial Processing of Metal Sulfides. *Springer Netherlands*. 2007. pp. 3–33.

18. Hajnasova T.S. Bacterial and chemical methods of ore processing. *MIAB. Mining Inf. Anal. Bull.* Moscow: Izdatel'stvo «Gornaya kniga», 2018. no.12 (specializirovannyj vypusk 57). S.192–197. [In Russ]

19. SU 998549, Byul. no. 7, opubl. 23.02.1983 g. [In Russ]

20. SU 943309, A, Byul. no. 8, opubl. 28.02.1984 g. [In Russ]

21. SU 1578322, A1, Byul. no. 26, opubl. 15.07.1990 g. [In Russ]

## INFORMATION ABOUT THE AUTHOR

*Iodis V.A.;* Cand. Sci. (Eng.); leading researcher, iodisva@ mail.ru Research Geotechnological Center, Far Eastern Branch of Russian Academy of Sciences, Russia. ГИАБ. Горный информационно-аналитический бюллетень / MIAB. Mining Informational and Analytical Bulletin, 2020;12/46:112–119

УДК 550.72

## В.А. Иодис

# СПОСОБЫ КУЧНОГО БИОХИМИЧЕСКОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ СУЛЬФИДНЫХ РУД, СОДЕРЖАЩИХ СU, NI И ДРУГИЕ ЦЕННЫЕ МЕТАЛЛЫ

**Аннотация:** Представлен анализ запатентованных способов кучного биохимического выщелачивания — способа кучного выщелачивания цветных металлов из сульфидных руд *Скрипченко Л.Н.* и *Илялетдинова А.Н.*, способа кучного выщелачивания медных руд, способа извлечения никеля из биовыщелачиваемого раствора, способа биоокисления с использованием кучного метода, способа высокотемпературного выщелачивания меди в кучах, способа кучного бактериального выщелачивания сульфидсодержащей руды *Панина В.В., Адамова Э.В.* и др. Были выявлены преимущества и недостатки данных способов, выявлены наиболее оптимальные способы для добычи металлов из руд в местах залегания.

*Ключевые слова*: биохимическое выщелачивание, биоокисление, сульфидные руды, металлы.

**Для цитирования**: *Иодис В.А.* Способы кучного биохимического выщелачивания сульфидных руд, содержащих Си, Ni и другие ценные металлы // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2020. – № 12 (специальный выпуск 46). – С. 112–119. DOI: 10.25018/0236-1493-2020-12-46-112-119.

#### Введение

Биовыщелачивание, биоокисление цветных металлов из руд и концентратов в получило широкое распространение в мире. Метод биовыщелачивания и биоокисления наиболее экологичен, имеет наименьшие эксплуатационные и капитальные затраты. Процесс проводится при участии ионов  $Fe^{3+}$  в растворе  $H_2SO_4$ . Ионы  $Fe^{3+}$  образуются при окислении железосодержащей руды хемолитотрофными микроорганизмами. К способам биовыщелачивания относятся кучное, чановое, реакторное. Способ кучного выщелачивания выгоден и применяется при выделении металлов из руд в местах добычи [1–15].

Целью работы является обзор запатентованных способов кучного биохимического выщелачивания с выявлением достоинств и недостатков существующих изобретений.

#### Описание способов кучного биохимического выщелачивания

Одно из первых изобретений для кучного вышелачивания цветных металлов из сульфидных руд принадлежит Скрипченко Л.Н. и Илялетдинову А.Н. [16]. заключающееся в вышелачивании забалансовой сульфидной руды максимальной/минимальной крупности 15 — 20/0 — 0,5 мм, составом - 71,7 % Си в первичных сульфидах, 20 % Си во вторичных сульфидах, 8,3 % Си в окисленных минералах, 63,0 % ZnS, 37 % ZnO. Процесс проводили при плотности орошения 70 л/т и продолжительности от 2 до 24 ч (пауза между орошениями составляла от 2 до 3 сут). Руду промывали водой, водным раствором H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, добавляли микроорганизмы, которые окисляли Cu, Zn и FeO. Культивирование микроорганизмов осуществляли при водородном показателе раствора 2.5, температуре ≈ 20°С, аэрации воздухом. Плотность биомассы была 9,5.108/мг. Далее в руду подавали раствор с водородным показателем 2,0-2,2 и опять активную биомассу. Из полученного раствора получали Cu, Zn, Fe. Интенсивность выщелачивания данного способа увеличивалась в процессе, скорость окисления достигала 64 – 68,9 мг/сут, а степень извлечения металлов из руд — 6.89 %.

Недостатком изобретения является большая продолжительность, связанная с периодическими паузами в ходе процесса.

В 1995 г. «Унипромедь» был запатентован способ кучного биохимического выщелачивания медных руд [17]. Отвал с сульфидными минералами подготавливался слоями. Сульфидный слой засыпался в середину отвала в количестве – (5-20):1. Глубина залегания слоя с сульфидными минералами от поверхности отвала составляла не менее 8 м. Поверхность отвала орошалась слабокислым раствором H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. На выходе содержание меди в растворе составляло  $\approx 15-17$  %, при значениях водородного показателя раствора  $\approx 1,6-2$ .

Равномерное выщелачивание Си по высоте отвала с сульфидными минералами — главное достоинство способа.

ВНР Minerals International Ink. предложили в 2002 г. кучное биовыщелачивание руды с извлечением никеля, который выделялся из раствора, селективно экстрагировался. Для экстрагирования использовался ионообменный полимер (ИП). С полимера Ni извлекали минеральной кислотой [18]. Состав руды был следующим — до 12 % никеля, до 0,8 % кобальта, до 54 % железа, до 34 % серы, до 13 % диоксида кремния. Для биовыщелачивания использовали энергию электрохимического окислении S и окисления Fe<sup>2+</sup> до Fe<sup>3+</sup>. Руду суспендировали в водной питательной среде, содержащей до 1 г/л сульфата амония, до 0,5 г/л дигидроортофосфата калия и до 0,2 г/л соли сульфата магния в присутствии мезофильных бактерий. В процессе суспендирования водородный показатель приводили к значению ≈ 1,8, использовав H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. После выщелачиванием руды суспензию разделяли на водный раствор, содержащий Ni и твердый осадок. При присутствии в суспензии ИП суспензию делили на не содержащий раствор Ni, Ni с ИП и твердый осадок. Далее ИП смешивали с неорганической кислотой и получали раствор с концентрацией Ni до 6 г/л. Экспериментальные данные [18] приводятся в таблице.

Таблица

Экспериментальные данные, полученные в работе [18]

Продолжи-	Растворени	е никеля, %	Концентрация раствора, г/л		
тельность выщелачи- вания, дни	Никелевая руда*	Никелевый концентрат**	Никель	Железо	
0	0	0	0,05	0,20	
3	8	6	0,41	1,06	
7	14	33	2,10	0,98	
10	17	60	3,80	5,06	
14	27	79	5,00	5,99	
17	37	87	5,50	6,06	

*Примечание*: \* Никелевая руда — от 0,59% Ni, 0,17% Co, 54% Fe, 34,4% S, 1,4% Si; \*\* Никелевый концентрат — от 12,3% Ni, 0,17% Co, 27% Fe, 21,2% S, 6,1% Si.

К достоинству кучного биовыщелачивания руды [18] относится достаточно высокий процент извлечения никеля, однако использование полимеров и минеральной кислоты усложняет процесс.

Способ кучного биоокисления запатентован в 2002 г. Byomin *Technologies S.A.* и Echo Bay Mines Ltd [19]. При осуществлении способа (рис.) сульфидную руду делили на две части. Первую часть направляли в реактор для биоокисления, затем смешивали в сосуде перемешивания с некоторым количеством второй части. Это делалось для более полноинокулированного минерального продукта, обезвоженного продукта биоокисления и жидкой суспензии видов микроорганизмов. Обезвоженный продукт размещали в отвале, где он обрабатывался жидкой суспензией адаптированных микроорганизмов.

Основным и единственным недостатком кучного способа биоокисления является сложность процесса его осуществления.



Рис. Схема способа кучного способа биоокисления [19]

Известен способ кучного биовыщелачивания меди при высоких температурах [20]. В способе использовали отвал с сульфидными минералами (концентрация 10 кг S на 1 т твердых компонентов) высотой 2,5 м и шириной 5 м. Отвал нагревали от температуры 50°С и вводили термофильные микроорганизмы. Далее отвал обрабатывали раствором H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и Fe<sup>3+</sup>. Продолжительность биовыщелачивания при растворении более 50 % Си составляет около 210 дней.

К недостаткам способа можно отнести энергозатраты на нагревание отвала, сложность поддержания параметров процесса.

Способ обработки сульфидных медно-цинковых руд [21] включал биохимического выщелачивание руды. Руда была сложена на водой непроницаемой поверхности. Поверхность расположенна под некоторым углом к горизонту. Для биовыщелачивания использовали водный раствор  $H_2SO_4$  (концентрация не менее 10 г/дм<sup>3</sup>), ионы Fe<sup>3+</sup> (концентрация 15 г/дм<sup>3</sup>), хемолитотрофные микроорганизмы. Продолжительность биовыщелачивания при растворении более 89 % Zn, 81% Cu составляла 165 дней.

Довольно высокий процент растворения Cu и Zn при сравнительно небольшой продолжительности процесса является преимуществом даного способа.

#### Заключение

В результате патентного поиска способов кучного биохимического выщелачивания были выявлены их преимущества и недостатки. В дальнейшем при разработке способа кучного биохимического выщелачивания сульфидных руд необходимо дополнить сформированную в НИГТЦ ДВО РАН патентную базу по бактериально-химическому выщелачиванию сульфидных медно-никелевых руд иностранными изобретениями.

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Трухин Ю.П.*, *Степанов В.А.*, *Сидоров М.Д*. Камчатская никеленосная провинция // Доклады Академии наук. 2008. Т. 418. № 6. С. 802 – 805.

2. *Каравайко Г.И.*, Росси Дж., *Агате А.* и др. Биогетехнология металлов. Практическое руководство. М.: Центр международных проектов ГКНТ, 1989. 375 с.

3. Golyshina O., Timmis K.N. Ferroplasma and relatives, recently discoveret cell wall-lacking archaea making a living in extremely acid, heavy metalrich environments // Environ. Microbiol. 2005. V. 7. № 9. P. 1277 – 1288.

4. Zakharchuk L.M., Egorova M.A., Tsaplina I.A. et al. Activity of the enzymes of carbon metabolism in Sulfobacillus sibiricus under various conditions of cultivation. Microbiology. 2003. V. 72. № 5. P. 553-557.

5. Хайнасова Т.С. О механизме биовыщелачивания сульфидных руд // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2018. № 557. С. 242 – 248.

6. *Pradhan D., Pal S., Sukla L.B.* et al. Bioleaching of low-grade copper ore using indigenous microorganisms // Indian Journal of Chemical Technology. – 2008. – V. 15. – P. 588–592.

7. Хайнасова Т.С. Факторы, влияющие на бактериально-химические процессы переработки сульфидных руд // Записки Горного института. 2019. Т. 235. С. 47 – 54.

8. Хайнасова Т.С. Экологические аспекты распространения ацидофильных хемолитотрофных микроорганизмов, перспективных для биовыщелачивания // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2018. № 557. С. 198 – 207.

9. Алискеров А.А., Яроцкий Г.П. Введение в проблему горнопромышленного освоения Камчатки. Петропавловск-Камчатский: Издательство Камчатского Государственного педагогического университета, 2003. 265 с.

10. Dufresne S., Bousquet J., Boissinot M., Guay R. Sulfobacillus disulfidfooxidans sp. nov., a new acidophilic, disulfide-oxidizing, gram-positive, spore-forming bacterium // International journal of systematic bacteriology. 1996. V. 46. № 4. P. 1056-1064.

11. Ferrer M., Golyshina O.V., Beloqui A. et al. The cellular machinery of Ferroplasma acidiphilum is iron-protein-dominated // Nature. 2007. V. 445. P. 91-94.

12. Srichandan H., Gahan C.S., Kim D.-J., Lee S.-W. Bioleaching of spent catalyst using moderate thermophiles with different pulp densities and varying size fractions without Fe supplemented growth medium // International journal of chemical and biological engineering. -2012. -V. 6. -P. 22-28.

13. Заварзин Г.А. Литотрофные микроорганизмы. М.: Наука, 1972. 254 с.

14. *Qureshi N., Annous B.A., Thaddeus E.C., Karcher P., Maddox I.S.* Biofilm reactors for industrial bioconversion processes: employing potential of enhanced reaction rates // Microbial cell factories. 2005. V. 4. N<sup>o</sup> 24. P. 1 - 21.

15. *Каравайко Г.И., Кузнецов С.И., Голомзик А.И.* Роль микроорганизмов в выщелачивании металлов из руд. М.: Наука, 1972. 248 с.

16. SU 943309, А, Бюл. № 8, опубл. 28.02.1984 г.

17. RU 2038470, C1, Бюл. № 8, опубл. 27.06.1995 г. (Досрочное прекращение действия патента РФ на изобретение).

18. RU 2178467, C2, Бюл. № 2, опубл. 20.01.2002 г. (Досрочное прекращение действия патента РФ на изобретение, дата прекращения действия патента: 13.12.2002 г.).

19. RU 2188243, C2, Бюл. № 24, опубл. 27.08.2002 г. (не действует).

20. US 6802888, C22B 3/18, опубл. 12.10.2004 г.

21. RU 2339709, C1, Бюл. № 33, опубл. 27.11.2008 г. (Досрочное прекращение действия патента РФ на изобретение, дата прекращения действия патента: 17.04.2009 г.). ГИАБ

# ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРЕ

*Иодис Валентин Алексеевич* — кандидат технических наук; ведущий научный сотрудник; iodisva@mail.ru, Научно-исследовательский геотехнологический центр Дальневосточного отделения Российской академии наук.

## Iodis V.A.

Methods for heap biochemical leaching of sulfide ore containing Cu, Ni and other valuable metals

**Abstract:** The paper presents an analysis of patented methods of heap biochemical leaching – a method for heap leaching of non-ferrous metals from sulfide ores L.N. Skripchenko. and *Ilyaletdinov A.N.*, a method for heap leaching of copper ores, a method for recovering nickel from a bioleachable solution, an integrated biooxidation method for leaching sulphide ores using reservoir / heap methods, a method for high-temperature leaching of copper in heaps, a method for heap bacterial leaching of sulphide-containing ores. V., *Adamova E.V.* and etc. The advantages and disadvantages of these methods were identified, the most optimal for the extraction of metals from ores in places of occurrence were identified.

Key words: biochemical leaching, biooxidation, sulfide ores, metals.

*For citation: lodis V.A.* Methods for heap biochemical leaching of sulfide ore containing Cu, Ni and other valuable metals. MIAB. Mining Inf. Anal. Bull. 2020;12/46:112-119. [In Russ] DOI: 10.25018/0236-1493-2020-12-46-112-119.

#### REFERENCES

1. Truhin Yu.P., Stepanov V.A., Sidorov M.D. *Kamchatskaya nikelenosnaya provinciya* [Kamchatka nickel-bearing province]. Doklady Akademii nauk. 2008. T. 418. no. 6. S. 802 – 805. [In Russ]

2. Karavajko G.I., Rossi Dzh., Agate A. i dr. *Biogetekhnologiya metallov* [Biogeotechnology metals]. Prakticheskoe rukovodstvo. Moscow: Centr mezhdunarodnyh proektov GKNT, 1989. 375 p. [In Russ]

3. Golyshina O., Timmis K.N. Ferroplasma and relatives, recently discoveret cell wall-lacking archaea making a living in extremely acid, heavy metalrich environments. *Environ. Microbiol.* 2005. V. 7. no. 9. P. 1277–1288.

4. Zakharchuk L.M., Egorova M.A., Tsaplina I.A. et al. Activity of the enzymes of carbon metabolism in Sulfobacillus sibiricus under various conditions of cultivation. *Microbiology*. 2003. V. 72. no. 5. pp. 553-557.

5. Hajnasova T.S. On the mechanism of bioleaching of sulfide ores. *MIAB*. *Mining Inf. Anal. Bull.* 2018. no. S57. pp. 242-248. [In Russ]

6. Pradhan D., Pal S., Sukla L.B. et al. Bioleaching of low-grade copper ore using indigenous microorganisms. *Indian Journal of Chemical Technology*. 2008. V. 15. pp. 588 – 592.

7. Hajnasova T.S. Factors influencing bacterial and chemical processes of processing of sulfide ores. *Zapiski Gornogo instituta.* 2019. T. 235. pp. 47-54. [In Russ]

8. Hajnasova T.S. Ecological aspects of the spread of acidophilic chemolithotrophic microorganisms promising for bioleaching. *MIAB. Mining Inf. Anal. Bull.* 2018. no. S57. pp. 198–207. [In Russ]

9. Aliskerov A.A., Yarockij G.P. *Vvedenie v problemu gornopromyshlennogo osvoeniya Kamchatki* [Introduction to the problem of mining development of Kamchatka]. Petropavlovsk-Kamchatskij: Izdatel'stvo Kamchatskogo Gosudarstvennogo pedagogicheskogo universiteta, 2003. 265 p. [In Russ]

10. Dufresne S., Bousquet J., Boissinot M., Guay R. Sulfobacillus disulfidfooxidans sp. nov., a new acidophilic, disulfide-oxidizing, gram-positive, spore-forming bacterium. *International journal of systematic bacteriology*. 1996. V. 46. no. 4. pp. 1056 – 1064.

11. Ferrer M., Golyshina O.V., Beloqui A. et al. The cellular machinery of Ferroplasma acidiphilum is iron-protein-dominated. Nature. 2007. V. 445. pp. 91–94.

12. Srichandan H., Gahan C.S., Kim D.-J., Lee S.-W. Bioleaching of spent catalyst using moderate thermophiles with different pulp densities and varying size fractions without Fe supplemented growth medium. *International journal of chemical and biological engineering*. 2012. V. 6. pp. 22–28.

13. Zavarzin G.A. *Litotrofnye mikroorganizmy* [Autotrophic microorganisms]. Moscow: Nauka, 1972. 254 p. [In Russ]

14. Qureshi N., Annous B.A., Thaddeus E.C., Karcher P., Maddox I.S. Biofilm reactors for industrial bioconversion processes: employing potential of enhanced reaction rates. *Microbial cell factories*. 2005. V. 4. no. 24. pp. 1-21.

15. Karavajko G.I., Kuznecov S.I., Golomzik A.I. *Rol' mikroorganizmov v vyshchelachivanii metallov iz rud* [The role of microorganisms in leaching metals from ores]. Moscow: Nauka, 1972. 248 p. [In Russ]

16. SU 943309, A, Byul. no. 8, opubl. 28.02.1984 g. [In Russ]

17. RU 2038470, S1, Byul. no. 8, opubl. 27.06.1995 g. (Dosrochnoe prekrashchenie dejstviya patenta RF na izobretenie). [In Russ]

18. RU 2178467, S2, Byul. no. 2, opubl. 20.01.2002 g. (Dosrochnoe prekrashchenie dejstviya patenta RF na izobretenie, data prekrashcheniya dejstviya patenta: 13.12.2002 g.). [In Russ]

19. RU 2188243, S2, Byul. no. 24, opubl. 27.08.2002 g. (ne dejstvuet). [In Russ]

20. US 6802888, S22V 3/18, opubl. 12.10.2004 g. [In Russ]

21. RU 2339709, S1, Byul. no. 33, opubl. 27.11.2008 g. (Dosrochnoe prekrashchenie dejstviya patenta RF na izobretenie, data prekrashcheniya dejstviya patenta: 17.04.2009 g.). [In Russ]

## INFORMATION ABOUT THE AUTHOR

*Iodis V.A.*, Cand. Sci. (Eng.); leading researcher, iodisva@ mail.ru, Research Geotechnological Center, Far Eastern Branch of Russian Academy of Sciences, Russia.



ГИАБ. Горный информационно-аналитический бюллетень / MIAB. Mining Informational and Analytical Bulletin, 2020;12/46:120–127

УДК 550.72

## В.А. Иодис

# СПОСОБЫ ЧАНОВОГО БАКТЕРИАЛЬНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ СУЛЬФИДНЫХ РУД, СОДЕРЖАЩИХ NI, СU И ДРУГИЕ ЦЕННЫЕ МЕТАЛЛЫ

**Аннотация**: Представлен анализ запатентованных изобретений/способов чанового бактериального выщелачивания — способа переработки сульфидных медно-цинковых концентратов *Фомченко Н.В.*, способа бактериального выщелачивания сульфидной руды *Живаевой А.Б.* и *Рожсновой И.К.*, способа переработки сульфидных продуктов цветных металлов *Фомченко Н.В.*, *Волчек А.М.* и др., комбинированного способа бактериального выщелачивания руды Ханссон С., Петерссон И., способа переработки сульфидных медно-цинковых продуктов *Брюса В.Р.*, способа переработки сульфидных медно-цинковых продуктов *К.*, *Сособа П.*, *Сособа Переработки* измельченных сульфидных минеральных продуктов с применением бактерий для извлечения металлов *Крыловой Л.Н.*, *Травниковой* О.Н. и др., с выявлением их преимуществ и недостатков.

*Ключевые слова*: чановое бактериальное выщелачивание, сульфидные руды, металлы.

**Для цитирования**: *Иодис В.А.* Способы чанового бактериального выщелачивания сульфидных руд, содержащих Ni, Cu и другие ценные металлы // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2020. – № 12 (специальный выпуск 46). – C. 120–127. DOI: 10.25018/0236-1493-2020-12-46-120-127.

#### Введение

Технологии переработки ценных руд с использованием чанового бактериального выщелачивания (ЧБВ) является перспективным направлением биогидрометаллургии. Технология ЧБВ экологически безопасна при небольших эксплуатационных и капитальных затратах процесса. На сегодняшний день важным направлением ЧБВ является поиск способов его интенсификации. ЧБВ обладает преимуществами в сравнении, например, с кучным выщелачиванием — это более эффективный контроль изменения основных параметров процесса, снижение продолжительности технологического процесса, а также более высокий процент извлечения ценных компонентов [1–14].

Цель работы заключается в анализе результатов патентного поиска, а именно способов чанового бактериального выщелачивания сульфидных руд с выявлением их преимуществ и недостатков.

#### Описание способов чанового бактериального выщелачивания

По данным, доступным автору, одним из первых запатентованных изобретений для ЧБВ является способ переработки сульфидных медноцинковых концентратов (СМЦК) [15], заключающийся в выщелачивании СМЦК культурой *Thiobacillus ferrooxidans*. Двух стадийная степень извлечения составила  $\approx$  6 % Cu, 13 % Zn, 38 % S, 28 % Fe. В I стадии проводили перемешивание жидкой и твердой фаз 1 к 4 при подаче воздуха. Частота мешалки составляла от 17 до 83 об/с. Далее отделяли биовыщелачивающий раствор и направляли на II стадию биовыщелачивания. II стадия также проходила при подаче в раствор воздуха. Продолжительность стадии составляла — 40—60 ч. Извлечение меди составляло 5—25 %, а цинка 30—75 %.

Недостатком изобретения является низкая производительность процесса, выражающаяся в недостаточно высокой скорости перехода металлов в раствор при переработке сульфидных медно-цинковых продуктов (СМЦП).

В 1995 г. Живаевой А.Б. и Рожновой И.К. предложен способ биовыщелачивания руды с судьфидными минералами [16]. Руда в полиэтиленовых емкостях окислялась до значения водородного показателя 2,5. В руду с бактериальным раствором подавали воздух. Из бактериального раствора Си и Zn извлекали. С присутствием в растворе фенобарбитала суточное извлечение металлов составляло до 2%, что можно отнести к недостаткам, как низкое значение.

Известен способ переработки сульфидных продуктов Си и Ni [17]. Способ осуществлялся ступенчато. Сначала ЧБВ (I ступень) проводили в установке с постоянным перемешиванием (частота вращения – 25 об/с, продолжительность 21600 с), при отношении жидкой (Жд) к твердой (Тв) фазе – 6/1, при этом из полученной взвеси отделялась тяжелая фракция (Тжф) с соотношением Жд/Тв – 4/1. Оставшуюся легкую фракцию (Лф) направляли на II ступень, продолжительность которой составляла 144000 с и проходила до полного окисления растворенного железа (II) и понижения кислотности до 1,6. Осадок, образовавшийся во II ступени направлялся на отделение S. Раствор обогащенный Си и Ni, разделялся на два потока в количестве, обратном их содержанию. Меньшая часть этого потока направлялась на выделение ценных компонентов, а большая часть потока на первую ступень выщелачивания. Полученные данные переработки продуктов Си и Ni [17] приведены в табл. 1.

К достоинству способа переработки сульфидных продуктов меди и никеля, относится достаточно высокий процент извлечения при сравнительно небольшой продолжительности процесса. В 2002 г. ВНР Minerals International Ink. предложили комбинированный способ биовыщелачивания руды до полного растворения Ni [18], который селективно выделяли из бактериального раствора. Для выделения из раствора использовался ионообменный полимер (ИП). После чего Ni извлекали из ИП неорганической кислотой. Это упрощало технологический процесс и повышало степени извлечения. Состав руды представлен в табл. 2.

В процессе суспендирования водородный показатель приводили к значению ≈ 1,8, использовав H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. После выщелачивания руды суспензию разделяли на водный раствор, содержащий Ni и твердый осадок. При присутствии в суспензии ИП суспензию делили на не содержащий раствор Ni, Ni с ИП и твердый осадок. Далее ИП смешивали с неорганической кислотой и получали раствор с концентрацией Ni до 6 г/л.

К достоинству изобретения [18] относится достаточное высокий процент извлечения никеля, однако использование полимеров, минеральной кислоты усложняет технологический процесс.

Таблица 1

№ опыта	Основные пара	Извлечение компо- нентов в раствор, %	
	I ступень	Тжф	Медь/Никель
1	Жд/Тв — 5/1 8,3 об/с	Жд/Тв — 5/1	70/80
2	Жд/Тв — 6/1 16,6 об/с	Жд/Тв — 4/1	70/80
3	Жд/Тв — 5/1 8,3 об/с	Жд/Тв — 3/1	75/82
4	Жд/Тв — 7/1 16,6 об/с	Жд/Тв — 5/1	70/75
5	Жд/Тв — 3/1 25 об/с	Жд/Тв — 2/1	55/70

Данные переработки продуктов Cu и Ni [17]

Таблица 2

Состав	руды	работы	[18]	

Процентное отношение никеля, %	Процентное отношение кобальта, %	Процентное отношение железа, %	Процентное отношение серы, %	Процентное отношение оксида кремния, %
до 12	до 0,8	до 54	до 34	до 13

Способ переработки СМЦП был запатентован в 2003 г. [19]. Двухступенчатый способ включал биовыщелачивание культурой микроорганизмов с выделением меди, цинка в раствор. Первая ступень осуществлялась при перемешивании продолжительностью 36000 с. На I ступени отделялись хвосты (Илф), которые подвергались бактериальному выщелачиванию на II ступени. Во II ступени в раствор подавался воздух. I ступень проходила при концентрации ионов железа (III) 12 г/л, при мере кислотности 1,7, температуре до 80°С. Процесс останавливали при образовании 60% Илф от всей массы. II ступень останавливали при достижении концентрации ионов железа (III) 15 г/л. Продолжительность данной ступени составляла 108000 с, мера кислотности — 1,8, температуре ≈ 32°С, Ионы железа (III) возвращали на I ступень. Извлечение Си в бактериальный раствор составляло 61%, а Zn 61%.

Недостатками переработки СМЦП [19] являются невысокая скорость окисления и извлечения Си и Zn, сложность технологического процесса.

НИГТЦ ДВО РАН совместно с Институтом микробиологии им. С.Н. Виноградского РАН в 2009 г. запатентован способ переработки СМНП и пирротинового концентрата [20]. Изобретение заключалось в выщелачивании Ni, Co, Cu раствором с микроорганизмами вида *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Раствор содержал 9 г/л ионов Fe<sup>3+</sup> и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> добавляли до значения водородного показателя 1,3, температуры 85°С. В качестве минерального сырья использовали СМЦП месторождения Шануч (Камчатский край). Сырье измельчали до 90% класса крупности, при содержании 6,2 % Ni, 1,1% Cu, 0,16% Со или полученный из нее пирротиновый концентрат. Соотношение выщелачивающего раствора и руды составляло 5 к 1. Выщелачивание осуществляли при перемешивании с частотой вращения 6,7 об/с, продолжительностью до 216000 с.

Достоинством изобретения является упрощение технологического процесса, увеличение выхода ценных металлов: Ni — 80 %; Co — 92 %; Cu — 59 %.

Запатентован способ переработки измельченных сульфидных минеральных продуктов с применением бактерий для извлечения сульфидов [21]. Изобретение включало ЧБВ в последовательно соединенных 2 чанах. В них использовалось интенсивное мешание, при мере кислотности раствора 1,8, концентрации ионов железа (III) более 3 г/л, температуре ≈ 100°С. В раствор добавлялась H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Разделение пульпы на Жд и Тв осуществлялось после ее спуска из 2-го чана. После этого Тв возвращали на биовыщелачивание в 1-й чан. ЧБВ железа в Жд вели в отдельном реакторе до значения меры кислотности 2,2 и температуры 90°С с аэрацией воздуха и добавлением питательных веществ для микроорганизмов. После окисления железа проводили возврат Жд в 1-й чан ЧБВ.

При выщелачивании со средней продолжительностью 64800 с способ [21] имеет высокий процент извлечения сульфидов — 92,6 %.

## Заключение

В результате патентного обзора способов чанового бактериального выщелачивания были выявлены преимущества и недостатки запатентованных изобретений. Наиболее оптимальным, имеющим высокий процент извлечения и простоту реализации, является способ переработки сульфидных руд и пирротинового концентрата [20], где выход металлов в раствор при скорости перемешивания 400 об/мин составил — Ni — 80 %; Co — 92 %; Cu — 59 %. Для проведения дальнейших исследований и разработки более экономичного, инновационного способа чанового бактериального выщелачивания сульфидных руд необходимо формирования базы патентов по данной тематике с привлечением новых российских и зарубежных изобретений.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Robbins E.I. Bacteria and Archaea in acidic environments and a key to morphological indentification // Hydrobiologia. 2000. V. 433. P. 61-89.

2. Schippers A., Sand W. Bacterial leaching of metal sulfides proceeds by two indirect mechanisms via thiosulfate or via polysulfides and sulfur // Applied and Environmental Microbiology. 1999. V. 65. № 1. P. 319-321.

3. *Bosecker K*. Bioleaching: metal solubilization by microorganisms // FEMS Microbiol. Rev. 1997. V. 20. P. 591-604.

4. Norris P.R., Clark D.A., Owen J.P., Waterhous S. Characteristics of Sulfobacillus acidophilus sp. nov. And other moderately thermophilic mineralsulfideoxidizing bacteria // Microbiology. 1996. V. 142. № 4. P. 775 – 783.

5. *Tributsch H*. Direct vs indirect bioleaching // Hydrometallurgy. 2001. V. 59. P. 177 – 185.

6. Coram N.J., Rawlings D.E. Molecular relationship between two groups of the genus groups of the genus Leptospirillum and the findings that Leptospirillum ferriphilum sp. nov. dominates South African commercial biooxidation tanks that operate at 400 C // Appl. and Environ. Microbiol. 2002. V. 68. № 2. P. 838-845.

7. *Rodriguez Y., Ballester A., Blazquez M.L.* et al. New information on the pyrite bioleaching mechanism at low and high temperature // Hydrometallurgy. 2003. V. 71. P. 37 – 46.

8. *Pennisi E.* Extreme home for simple organisms // Science Now. 2000. P. 1–2. *Pivovarova T.A.*, Kondrat, eva T.F., *Batrakov S.G.* et al. Phenotypic Features of Ferroplasma acidiphilum Strains YT and Y-2 // Micribiology. 2004. V. 71. N<sup>o</sup> 6. P. 698–706. 9. *Трухин Ю.П.*, *Степанов В.А.*, *Сидоров М.Д*. Камчатская никеленосная провинция // Доклады Академии наук. 2008. Т. 418. № 6. С. 802 – 805.

10. Zhuravleva A.E., Tsaplina I.A., Ismailiv A.D. et al. Metabolism peculiarities of bacteria of the genus Sulfobacillus // Advanced materials research. 2007. V. 20-21. P. 469-472.

11. Kinzler K., Gehrke T., Telegdi J., Sand W. Bioleaching – a result of interfacial processes caused by extracellular polymeric substances (EPS) // Hydrometallurgy. 2003. V. 71. P. 83–88.

12. Liu H.-L., Chen Y.-W., Lan Y.-W., Cheng Y.-C. SEM and AFM images of pyrite surfaces after bioleaching by the indigenous Thiobacillus thiooxidans // Appl. Microbiol. Biotechnol. 2003. V. 62. P. 414-420.

13. *Pradhan D., Pal S., Sukla L.B.* et al. Bioleaching of low-grade copper ore using indigenous microorganisms // Indian Journal of Chemical Technology. – 2008. – V. 15. – P. 588–592.

14. Хайнасова Т.С. Факторы, влияющие на бактериально-химические процессы переработки сульфидных руд // Записки Горного института. 2019. Т. 235. С. 47 – 54.

15. SU 1511287, А1, Бюл. № 36, опубл. 30.09.1989 г.

16. RU 2046938, C1, опубл. 27.10.1995 г. (Досрочное прекращение действия патента РФ на изобретение).

17. RU 94035845, A1, опубл. 10.07.1996 г.

18. RU 2178467, C2, Бюл. № 2, опубл. 20.01.2002 г. (Досрочное прекращение действия патента РФ на изобретение, дата прекращения действия патента: 13.12.2002 г.).

19. RU 2203336, C1, Бюл. № 12, опубл. 27.04.2003 г. (Досрочное прекращение действия патента РФ на изобретение, дата прекращения действия патента: 06.03.2004 г.).

20. RU 2367691, C1, Бюл. № 26, опубл. 20.09.2009 г.

21. RU 2418870, C2, Бюл. № 32, опубл. 20.11.2010 г. (Досрочное прекращение действия патента РФ на изобретение, дата прекращения действия патента: 13.05.2016 г.). ГИАБ

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРЕ

Иодис Валентин Алексеевич; кандидат технических наук; ведущий научный сотрудник, iodisva@mail.ru; Научно-исследовательский геотехнологический центр Дальневосточного отделения Российской академии наук.

## Iodis V.A.

Methods for vat bacterial leaching of sulfide ore containing Ni, Cu and other valuable metals

**Abstract:** The paper presents an analysis of patented inventions / methods of vat bacterial leaching – a method for processing sulfide copper-zinc concentrates *Fomchenko* 

*N.V.*, a method for bacterial leaching of sulfide ore *Zhivaeva A.B.* and *Rozhnova I.K.*, a method for processing sulfide products of non-ferrous metals *Fomchenko N.V.*, *Volchek A.M.* et al., the combined method of bacterial leaching of ore Hansson S., Petersson I., method of processing sulfide copper-zinc products *Bruce V.R.*, method of processing sulfide copper-nickel ores and pyrrhotite concentrate *Sukhanova M.A.*, *Pivovarova T.A.* et al., a method for processing crushed sulfide mineral products using bacteria for the extraction of metals L.N. Krylova, O.N. Travnikova. and others, with the identification of their advantages and disadvantages.

Key words: vat bacterial leaching, sulfide ores, metals.

*For citation: Iodis V.A.* Methods for vat bacterial leaching of sulfide ore containing Ni, Cu and other valuable metals. MIAB. Mining Inf. Anal. Bull. 2020;12/46:120-127. [In Russ] DOI: 10.25018/0236-1493-2020-12-46-120-127.

#### REFERENCES

1. Robbins E.I. Bacteria and Archaea in acidic environments and a key to morphological indentification. *Hydrobiologia*. 2000. V. 433. pp. 61–89.

2. Schippers A., Sand W. Bacterial leaching of metal sulfides proceeds by two indirect mechanisms via thiosulfate or via polysulfides and sulfur. Applied and Environmental *Microbiology*. 1999. V. 65. no. 1. pp. 319-321.

3. Bosecker K. Bioleaching: metal solubilization by microorganisms. *FEMS Microbiol. Rev.* 1997. V. 20. pp. 591-604.

4. Norris P.R., Clark D.A., Owen J.P., Waterhous S. Characteristics of Sulfobacillus acidophilus sp. nov. And other moderately thermophilic mineralsulfideoxidizing bacteria. *Microbiology*. 1996. V. 142. no. 4. pp. 775–783.

5. Tributsch H. Direct vs indirect bioleaching. *Hydrometallurgy*. 2001. V. 59. pp. 177-185.

6. Coram N.J., Rawlings D.E. Molecular relationship between two groups of the genus groups of the genus Leptospirillum and the findings that Leptospirillum ferriphilum sp. nov. dominates South African commercial biooxidation tanks that operate at 400 C. *Appl. and Environ. Microbiol.* 2002. V. 68. no. 2. pp. 838-845.

7. Rodriguez Y., Ballester A., Blazquez M.L. et al. New information on the pyrite bioleaching mechanism at low and high temperature. *Hydrometallurgy*. 2003. V. 71. pp. 37 - 46.

8. Pennisi E. Extreme home for simple organisms. Science Now. 2000. pp. 1-2. Pivovarova T.A., Kondrat, eva T.F., Batrakov S.G. et al. Phenotypic Features of Ferroplasma acidiphilum Strains YT and Y-2. Micribiology. 2004. V. 71. no. 6. pp. 698-706.

9. Truhin Yu.P., Stepanov V.A., Sidorov M.D. *Kamchatskaya nikelenosnaya provinciya* [Kamchatka nickel-bearing Province]. Doklady Akademii nauk. 2008. T. 418. no. 6. pp. 802-805. [In Russ]

10. Zhuravleva A.E., Tsaplina I.A., Ismailiv A.D. et al. Metabolism peculiarities of bacteria of the genus Sulfobacillus. Advanced materials research. 2007. V. 20-21. pp. 469-472.

11. Kinzler K., Gehrke T., Telegdi J., Sand W. Bioleaching a result of interfacial processes caused by extracellular polymeric substances (EPS). *Hydrometallurgy*. 2003. V. 71. pp. 83–88.

12. Liu H.-L., Chen Y.-W., Lan Y.-W., Cheng Y.-C. SEM and AFM images of pyrite surfaces after bioleaching by the indigenous Thiobacillus thiooxidans. Appl. Microbiol. Biotechnol. 2003. V. 62. pp. 414-420.

13. Pradhan D., Pal S., Sukla L.B. et al. Bioleaching of low-grade copper ore using indigenous microorganisms. *Indian Journal of Chemical Technology*. 2008. V. 15. pp. 588–592.

14. Hajnasova T.S. Factors affecting bacterial and chemical processes of sulfide ore processing. *Zapiski Gornogo instituta*. 2019. T. 235. pp. 47–54. [In Russ]

15. SU 1511287, A1, Byul. no. 36, opubl. 30.09.1989 g. [In Russ]

16. RU 2046938, S1, opubl. 27.10.1995 g. (Dosrochnoe prekrashchenie dejstviya patenta RF na izobretenie). [In Russ]

17. RU 94035845, A1, opubl. 10.07.1996 g. [In Russ]

18. RU 2178467, S2, Byul. no. 2, opubl. 20.01.2002 g. (Dosrochnoe prekrashchenie dejstviya patenta RF na izobretenie, data prekrashcheniya dejstviya patenta: 13.12.2002 g.). [In Russ]

19. RU 2203336, S1, Byul. no. 12, opubl. 27.04.2003 g. (Dosrochnoe prekrashchenie dejstviya patenta RF na izobretenie, data prekrashcheniya dejstviya patenta: 06.03.2004 g.). [In Russ]

20. RU 2367691, S1, Byul. no. 26, opubl. 20.09.2009 g. [In Russ]

21. RU 2418870, S2, Byul. no. 32, opubl. 20.11.2010 g. (Dosrochnoe prekrashchenie dejstviya patenta RF na izobretenie, data prekrashcheniya dejstviya patenta: 13.05.2016 g.). [In Russ]

#### INFORMATION ABOUT THE AUTHOR

*Iodis V.A.*, Cand. Sci. (Eng.); leading researcher, iodisva@ mail.ru, Research Geotechnological Center, Far Eastern Branch of Russian Academy of Sciences, Russia.



ГИАБ. Горный информационно-аналитический бюллетень / MIAB. Mining Informational and Analytical Bulletin, 2020;12/46:128–138

УДК 550.72

## В.А. Иодис

# АППАРАТЫ ДЛЯ БАКТЕРИАЛЬНО-ХИМИЧЕСКОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ СУЛЬФИДНЫХ РУД

**Аннотация**: Представлен анализ конструкций, работы, способов регулирования параметров запатентованных аппаратов, реакторов, ферментеров для бактериально-химического выщелачивания: аппарата для выщелачивания руд и концентратов Кивера В.Р, реактора для аэрации пульпы Баттергема Р.Дж., установки биологического выщелачивания Дью Д.В., Бассова П. и др., ферментера для бактериального окисления сульфидных руд и концентратов Санчез-Вазкьюэза Б. Эстрада-де-лос-Сантоса Ф. и др., полезной модели ферментера для бактериального окисления сульфидных руд и концентратов Мязина В.П., Баранова В.В. и др.

*Ключевые слова*: реактор, ферментер, бактериально-химическое выщелачивание, сульфидные руды.

**Для цитирования**: *Иодис В.А.* Аппараты для бактериально-химического выщелачивания сульфидных руд // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2020. – № 12 (специальный выпуск 46). – С. 128–138. DOI: 10.25018/0236-1493-2020-12-46-128-138.

## Введение

Руды, содержащие сульфиды, являются сырьем для получения Ni и Cu, однако их традиционная добыча связана с выбросами в атмосферу SO<sub>2</sub>, частиц тяжелых металлов (Ni, Cu, Co, As), загрязнение тяжелыми металлами водоемов, прямое и косвенное загрязнение подземных вод, деградация почвы. Избежать разрушительного воздействия традиционных технологий добычи Ni и Cu на окружающую среду позволяют биогидрометаллургические способы, которые полностью исключают загрязнение атмосферы, водоемов и почвы. К таким способам относится бактериально-химическое выщелачивание (БХВ) культурами хемолитотрофных микроорганизмов. Важнейшей задачей развития данных металлургических процессов является усовершенствование биологически-реакторных установок, снабжение их современными системами контроля параметров процесса [1-16].

Целью работы является обзор и анализ запатентованных аппаратов для БХВ сульфидных руд.

#### Обзор аппаратов для бактериально-химического выщелачивания

Одним из первых изобретений для интенсификации и упрощения процесса выщелачивания был аппарат для выщелачивания руд и концентратов [17]. Аппарат состоит из корпуса в форме прямоугольника, разделенного перегородками на камеры, крышку, механизма спуска пульпы (рис. 1). Камера имеет треугольное дно. В каждой камере установлен аэроподъемник. Аэроподъемник необходим для перемешивания пульпы и подачи в нее воздуха. Аэроподъемник можно двигать по вертикали при помощи крепежной муфты, а также гайки. Для перемещения пульпы по камерам в перегородке сделано отверстие. В каждой камере к перегородке примыкает карман. также имеющий возможность перемещения по вертикали. Жидкие реагенты добавляются по необходимости в камеру через воронку. Воронка крепится в крышке. В стенках крайних камер аппарата сделаны штуцеры и для входа и выхода пульпы. Пульпа необходимой плотности входит через штуцер в первую камеру аппарата. С момента заполнения камеры пульпа направляется в следующую камеру через отверстие в перегородке. Далее, заполнив весь аппарат, пульпа начинает выходить через штуцер. Твердые частицы приходят во взвешенное состояние аэроподъемником. Карман направляет поток пульпы в донную часть камеры. В данном аппарате предусмотрен аварийный выпуск материала из камеры, осуществляемый с помощью пружинного клапана.

Достоинством аппарата [17] можно назвать возможность его непрерывной работы. К недостаткам можно отнести невозможность автоматического регулирования таких параметров, как водородный показатель, температура, плотность, скорости подачи пульпы.

Теchnological Resources PTY. Limited (Au) в 1999 г. предложили конструкцию реактора для аэрации пульпы при бактериально-химическом выщелачивании [18], содержащую бак смеси 9 для жидкости (рис. 2), разделяющийся на две камеры 3, 4, устройство Вентури 7, крыльчатку 8, линию рециркуляции 10. Внутренняя камера снизу и сверху открыта. В реакторе для аэрации пульпы используется линия рециркуляции жидкости 6 и устройство Вентури 7. Циркуляционный насос 15 обеспечивает нагнетание жидкости вниз через одну из камер 3, 4. Внешняя камера 3 предназначена для возврата аэрированной смеси в отводную трубу 2 над крыльчаткой 8. Для направления аэрированной взвеси по отводной трубе 2 во внешней камере 3 имеется возвратное сопло 6.

К недостаткам реактора [18] можно отнести отсутствие в устройстве терморегуляции, что не позволяет поддерживать заданную температуру биовыщелачивания.



Рис. 1. Общий вид аппарата для выщелачивания руд и концентратов [17]: 1 — корпус; 2 — перегородка; 3 — камеры; 4 — крышка; 5 механизм спуска пульпы; 6 — аэроподъемник; 7 — гайка; 8 — муфта; 9 отверстие; 10 — карман; 11 — воронка; 12 — штуцер для загрузки пульпы; 13 — штуцер для выгрузки пульпы

В 2012 г. запатентована установка биологического выщелачивания [19], представленная на рис. 3. Установка содержит биореактор 26, имеющий лопастную мешалку 14, приводимую во вращение электродвигателем 18, резервуар 2 из которого суспензию сульфидных минералов подают в биоректор, где происходит биовыщелачивание при температуре выше 40°С. Для определения и контроля концентраций кислорода и диоксида углерода использованы зонды 24, 26 (положения зондов позиции 24А. 26А), устройства управления 10, 11, клапаны 7, 9, Расход воздуха из резервуара 4 в жиклер 13 регулируется клапаном 5. Подачу суспензии 1 из резервуара 2 в резервуар 26 обеспечивает регулирующий клапан 3 через впускную трубу 16. Нагрев реактора и суспензии осуществляется за счет энергии, выделяющейся при окислении сульфидов, а температуру можно регулировать с помощью внутренней и внешней систем охлаждения 12, 28. В крышке 19 предусмотрены небольшие вентиляционные отверстия 20, которые предназначены для выхода газа, который может быть рекуперирован или обработан.



Рис. 2. Общий вид реактора [18]: 1 — открытый нижний конец отводной трубы; 2 — вертикальная отводная труба; 3 — внутренняя камера; 4 — внешняя камера; 5 — открытый верхний конец отводной трубы;
6 — возвратное кольцо; 7 — устройство Вентури; 8 — крыльчатка; 9 — бак смеси; 10 — линия рециркуляции; 11 — насос

Изобретение [19] позволяет достичь более высоких скоростей реакции, удельной эффективности окисления (почти в 3 раза) за счет использования комбинации высокотемпературного биовыщелачивания, добавления углекислого газа и кислорода, регулирования их концентрации. Однако концентрации растворенных углекислого газа и кислорода не должны подниматься выше определенных значений, при которых рост микроорганизмов будет подавляться.

Известен ферментер для **бактериального** окисления сульфидных руд и концентратов [20], включающий корпус круглой формы, с размещенной внутри него системой подачи воздуха и перемешивания (рис. 4), снабженный герметичной крышкой с технологическими отверстиями под датчики контроля параметров, устройство подачи пульпы, систему подачи воздуха в пульпу, устройства для подачи и вывода минеральных продуктов.

Изобретение позволяет непрерывно проводить процесс биовыщелачивания. Биореактор работает в диапазоне температур от 45° С до 80°С и давлении от 1406 до 2109 кг/см<sup>2</sup> и включает систему для очистки и улавливания паров, выходящих из отверстия 7, рис. 3.



Рис. 3. Установка для биологического выщелачивания [19]: 1 — суспензия;
2 — резервуар для подачи суспензии; 3 — регулирующий клапан; 4 — резервуар с воздухом; 5, 7, 9 — клапаны для регулирования количества газа; 6 — резервуар с углекислым газом; 8 — резервуар с кислородом; 10 — устройство управления для подачи углекислого газа; 11 — устройство управления для подачи кислорода;
12 — внутренняя система охлаждения; 13 — жиклер; 14 — лопастная часть мешалки; 15 — свободная поверхность суспензии; 16 — впускная труба; 17 — газ над свободной поверхностью суспензии; 18 — электродвигатель мешалки; 19 — крышка резервуара; 20 — вентиляционные отверстия; 21 — зонд для определения концентрации диоксида углерода; 22 — положение зонда, определяющего концентрацию кислорода; 23 — положение зонда, определяющего концентрации кислорода в суспензии; 24 — зонд для определения кислорода в суспензии; 25 — суспензия в резервуаре; 26 — резервуар; 27 — змеевики; 28 — внешняя система охлаждения

Существенным недостатком ферментера [20] является низкая степень аэрации пульпы кислородом (до 3,5 мг/л), ввиду низкой производительности аэраторов, в результате чего невозможно реализовать требуемую высокую скорость окисления сульфидных минералов. Также существующая система аэрации данного устройства не позволяет во время эксплуатации производить замену и обслуживание аэраторов (очистку). В результате чего снижаются технологические показатели и нарушаются заданные режимы.



#### Рис. 4. Схема ферментера [20]:

 1 — вихревые прерыватели; 2 — нагревательные элементы; 3 — отверстие подачи пульпы на обработку; 4 — устройство подачи пульпы; 5 — система подачи воздуха и перемешивания; 6 — порт входа воздуха; 7 — выпускное отверстие для пара; 8 — отверстие выпуска обработанной пульпы; 9 корпус реактора; 10 — опорная база для фиксации корпуса реактора

В 2018 г. Мязиным В.П., Барановым В.В., Соболевым А.В. была запатентована полезная модель ферментера для бактериального окисления сульфидных руд и концентратов [21]. Сульфидный продукт, подлежащий окислению. подается через загрузочный патрубок 16 в рабочее пространство ферментера, предварительно заполненного инокулятом, где перемешивается лопастной мешалкой пропеллерного типа 2, приводимой в движение от электродвигателя 3 рис. 5. Одновременно с перемешиванием, пульпа насыщается воздухом с помощью системы аэрации, состоящей из компрессора 11, воздухопровода 12, расходомера 13 и четырех блоков для аэрации 6, установленных в ребрах корпуса, и имеющих микроотверстия по всей поверхности, через которые воздух под давлением поступает в пульпу, образовывая микропузырьки, которые эффективно насыщают пульпу кислородом. Для поддержания заданной температуры, ферментер снабжен нагревательным 18 и охлаждающим элементом 19. Нагревательный элемент представлен в виде закрытой спирали, установленной непосредственно на дне рабочей камеры ферментера. При нагреве спирали тепло передается стенке ферментера и при контакте с пульпой она подогревается. Охлаждающий элемент выполнен в виде лопастного колеса с электродвигателем. установленным под днищем ферментера, при отклонении от заданной температуры, электродвигатель начинает вращать лопастное колесо,

в результате чего снизу на корпус ферментера нагнетается атмосферный воздух и, проходя между кожухом и корпусом ферментера, охлаждает камеру, понижая температуру пульпы. Контроль за температурой пульпы осуществляется блоком управления и терморегуляции 15. Для поддержания и регулирования pH среды пульпы, а также подачи реагентов модификаторов в процесс биоокисления, конструкцией предусмотрен насос-дозатор 9, установленный в боковой части корпуса ферментера, который, при отклонении от заданных параметров, дозирует рабочий раствор смеси реагентов в рабочее пространство. Окисленный в результате биоокисления продукт в потоке самотеком сливается через разгрузочный патрубок 17 в приемную емкость.



#### Рис. 5. Общий вид ферментера [21]:

1 — корпус цилиндрической формы (нержавеющая сталь),
 2 — механическая лопастная мешалка; 3 — электродвигатель;
 4 — герметичная прозрачная крышка с технологическими отверстиями;
 5 — загрузочная горловина; 6 — съемные блоки аэратора; 7 — ребра ферментера; 8 — камеры терморегуляции; 9 — автоматический насосдозатор; 10 — электроды; 11 — компрессор; 12 — воздухопровод;
 13 — расходомер; 14 — датчик контроля температуры; 15 — блок управления и терморегуляции; 16 — загрузочный патрубок; 17 — разгрузочный патрубок; 18 — нагревательный элемент; 19 — лопастное колесо с электродвигателем; 20 — направляющий кожух

Недостатком данного ферментера [21] является отсутствие плавного регулирования и поддержания температуры пульпы из-за применения нагревательного элемента в виде закрытой спирали и охлаждающего элемента — лопастного колеса с электродвигателем.

#### Заключение

В результате обзора запатентованных аппаратов для бактериальнохимического выщелачивания сульфидных руд были выявлены достоинства и недостатки существующих изобретений. С их учетом можно приступить к проектированию, а затем и к монтажу опытной установки бактериально-химического выщелачивания. Однако в то же время необходимо формирования полной базы патентов (авторских свидетельств) по данной тематике с привлечением как российских, так зарубежных изобретений.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хайнасова Т.С., Левенец О.О., Кузякина Т.И., Мурадов С.В., Балыков А.А. Состояние и перспективы развития технологии бактериально-химического выщелачивания металлов из сульфидных руд на камчатке // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2009. № S4. С. 306 – 310.

2. Трухин Ю.П., Кузякина Т.И., Мурадов С.В., Хайнасова Т.С., Левенец О.О., Балыков А.А., Рогатых С.В. Эколого-экономические аспекты применения технологии биовыщелачивания ценных компонентов из сульфидных кобальт-медно-никелевых руд (Камчатка) // Проблемы региональной экологии. 2010. № 6. С. 117 – 122.

3. Хайнасова Т.С. Экологические аспекты распространения ацидофильных хемолитотрофных микроорганизмов, перспективных для биовыщелачивания // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2018. № 557. С. 198 – 207.

4. *Rodriguez Y., Ballester A., Blazquez M.L.* et al. New information on the pyrite bioleaching mechanism at low and high temperature // Hydrometallurgy. 2003. V. 71. P. 37–46.

5. *Pennisi E*. Extreme home for simple organisms // Science Now. 2000. P. 1-2. *Pivovarova T.A.*, Kondrat, eva T.F., *Batrakov S.G.* et al. Phenotypic Features of Ferroplasma acidiphilum Strains YT and Y-2 // Micribiology. 2004. V. 71. N<sup>o</sup> 6. P. 698-706.

6. Hawkes R.B., Franzman P.D., O'hara G., Plumb J.J. Ferroplasma cupricumulans sp. nov., novel moderately thermophilic, acidophilic archaeon isolated from an industrial-scale chalcocite bioleach heap // Extremophiles. 2006. V. 10. P. 525 – 530.

7. Хайнасова Т.С. Факторы, влияющие на бактериально-химические процессы переработки сульфидных руд // Записки Горного института. 2019. Т. 235. С. 47 – 54.

8. *Heijnen J.J., Boon M*. Chemical oxidation kinetics of pyrite in bioleaching processes // Hydrometallurgy. 1998. V. 48. № 1. P. 27-41.

9. Watling H.R. The bioleaching of nickel-copper-cobalt sulfide ore // Hydrometallurgy. - 2008. - V. 106. - P. 32-37.

10. *Трухин Ю.П., Степанов В.А., Сидоров М.Д.* Камчатская никеленосная провинция // Доклады Академии наук. 2008. Т. 418. № 6. С. 802 – 805.

11. Zakharchuk L.M., Egorova M.A., Tsaplina I.A. et al. Activity of the enzymes of carbon metabolism in Sulfobacillus sibiricus under various conditions of cultivation. Microbiology. 2003. V. 72. № 5. P. 553-557.

12. Хайнасова Т.С. О механизме биовыщелачивания сульфидных руд // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2018. № 557. С. 242 – 248.

13.*Bogdanova T.I.*, TsaplinaI.A., Kondrat'eva T.F. et al. Sulfobacillus thermotolerans sp. nov., a thermotolerant, chemolithotrophic bacterium // International journal systematicic and evolutionary microbiology. 2006. № 56. P. 1039–1042.

14. Cwalina B., Fischer H., Ledakowicz S. Bacterial leaching of nickel and cobalt from pentlandite // Physicochemical problems of mineral processing. -2000. - N 34. - P. 17 - 24.

15. Pogaku R., Kodali B. Optimization of bacterial oxidation process parameters for selective leaching of nickel by Thiobacillus ferrooxidans // International journal of chemical reactor engineering. -2006. - V. 4. - N 1. - P. 1307.

16. *Bosecker K*. Bioleaching: metal solubilization by microorganisms // FEMS Microbiol. Rev. 1997. V. 20. P. 591–604.

17. SU 707985, опубл. 05.01.1980 г., бюл. №1.

18. RU 2139131, C1, опубл. 10.10.1999 г. (Дата прекращения действия патента 03.12.2009 г.).

19. FI 122564 В, опубл. 30.03.2012 г.

20. WO 2013057557, A1, опубл. 25.04.2013 г.

21. RU 179139, U1, опубл. 28.04.2018 г., бюл. №13 (Дата прекращения действия патента 30.12.2018 г.). ПИАБ

# ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРЕ

Иодис Валентин Алексеевич — кандидат технических наук; ведущий научный сотрудник, iodisva@mail.ru, Научно-исследовательский геотехнологический центр Дальневосточного отделения Российской академии наук.

## Iodis V.A.

Apparatus for bacterial-chemical leaching of sulfide ore

**Abstract:** The article presents an analysis of designs, work, methods of regulating the parameters of patented apparatuses, reactors, fermenters for bacterial-chemical leaching: an apparatus for leaching ores and concentrates Kivera V.R, a reactor for aerating a slurry of Butterham R.J., a biological leaching unit Dew D.V., Basson P. et al., a fermenter for bacterial oxidation of sulfide ores and concentrates of Sanchez-Vascues B., Estrada de los Santos F. et al., a useful model of a fermenter for bacterial oxidation of sulfide ores and concentrates Myazin V.P. ., Baranova V.V. et al.

Key words: reactor, fermenter, bacterial-chemical leaching, sulfide ores.

*For citation:* Iodis V.A. Apparatus for bacterial-chemical leaching of sulfide ore. MIAB. Mining Inf. Anal. Bull. 2020;12/46:128-138. [In Russ] DOI: 10.25018/0236-1493-2020-12-46-128-138.

## REFERENCES

1. Hajnasova T.S., Levenec O.O., Kuzyakina T.I., Muradov S.V., Balykov A.A. State and prospects of development of the technology of bacterial-chemical leaching of metals from sulfide ores in Kamchatka. *MIAB. Mining Inf. Anal. Bull.* 2009. no. S4. pp. 306–310. [In Russ]

2. Truhin Yu.P., Kuzyakina T.I., Muradov S.V., Hajnasova T.S., Levenec O.O., Balykov A.A., Rogatyh S.V. Ecological and economic aspects of the application of bioleaching technology of valuable components from sulfide cobalt-copper-nickel ores (Kamchatka). *Problemy regional'noj ekologii.* 2010. no. 6. pp. 117–122. [In Russ]

3. Hajnasova T.S. Ecological aspects of the spread of acidophilic chemolithotrophic microorganisms promising for bioleaching. *MIAB. Mining Inf. Anal. Bull.* 2018. no. S57. pp. 198–207. [In Russ]

4. Rodriguez Y., Ballester A., Blazquez M.L. et al. New information on the pyrite bioleaching mechanism at low and high temperature. *Hydrometallurgy*. 2003. V. 71. pp. 37 – 46.

5. Pennisi E. Extreme home for simple organisms. Science Now. 2000. pp. 1–2. Pivovarova T.A., Kondrat, eva T.F., Batrakov S.G. et al. Phenotypic Features of Ferroplasma acidiphilum Strains YT and Y-2. *Microbiology*. 2004. V. 71. no. 6. pp. 698-706.

6. Hawkes R.B., Franzman P.D., O'hara G., Plumb J.J. Ferroplasma cupricumulans sp. nov., novel moderately thermophilic, acidophilic archaeon isolated from an industrial-scale chalcocite bioleach heap. *Extremophiles*. 2006. V. 10. pp. 525 – 530.

7. Hajnasova T.S. Factors influencing bacterial and chemical processes of processing of sulfide ores. *Zapiski Gornogo instituta*. 2019. T. 235. pp. 47–54. [In Russ]

8. Heijnen J.J., Boon M. Chemical oxidation kinetics of pyrite in bioleaching processes. *Hydrometallurgy*. 1998. V. 48. no. 1. pp. 27 – 41.

9. Watling H.R. The bioleaching of nickel-copper-cobalt sulfide ore. *Hydrometallurgy*. 2008. V. 106. pp. 32-37.

10. Truhin Yu.P., Stepanov V.A., Sidorov M.D. *Kamchatskaya nikelenosnaya provinciya* [Kamchatka Nickel province]. Doklady Akademii nauk. 2008. T. 418. no. 6. pp. 802–805. [In Russ]

11. Zakharchuk L.M., Egorova M.A., Tsaplina I.A. et al. Activity of the enzymes of carbon metabolism in Sulfobacillus sibiricus under various conditions of cultivation. *Microbiology*. 2003. V. 72. no. 5. pp. 553-557.

12. Hajnasova T.S. On the mechanism of bioleaching of sulfide ores. *MIAB*. *Mining Inf. Anal. Bull.* 2018. no. S57. pp. 242-248. [In Russ]
13.Bogdanova T.I., TsaplinaI.A., Kondrat'eva T.F. et al. Sulfobacillus thermotolerans sp. nov., a thermotolerant, chemolithotrophic bacterium. *International journal systematicic and evolutionary microbiology*. 2006. no. 56. pp. 1039–1042.

14. Cwalina B., Fischer H., Ledakowicz S. Bacterial leaching of nickel and cobalt from pentlandite. Physicochemical problems of mineral processing. 2000. no. 34. pp. 17-24.

15. Pogaku R., Kodali B. Optimization of bacterial oxidation process parameters for selective leaching of nickel by Thiobacillus ferrooxidans. *International journal of chemical reactor engineering*. 2006. V. 4. no. 1. pp. 1307.

16. Bosecker K. Bioleaching: metal solubilization by microorganisms. FEMS Microbiol. Rev. 1997. V. 20. pp. 591–604.

17. SU 707985, opubl. 05.01.1980 g., byul. no. 1. [In Russ]

18. RU 2139131, S1, opubl. 10.10.1999 g. (Data prekrashcheniya dejstviya patenta 03.12.2009 g.). [In Russ]

19. FI 122564 B, opubl. 30.03.2012 g. [In Russ]

20. WO 2013057557, A1, opubl. 25.04.2013 g. [In Russ]

21. RU 179139, U1, opubl. 28.04.2018 g., byul. no.13 (Data prekrashcheniya dejstviya patenta 30.12.2018 g.). [In Russ]

# INFORMATION ABOUT THE AUTHOR

*Iodis V.A.*, Cand. Sci. (Eng.); leading researcher, iodisva@ mail.ru Research Geotechnological Center, Far Eastern Branch of Russian Academy of Sciences, Russia.



ГИАБ. Горный информационно-аналитический бюллетень / MIAB. Mining Informational and Analytical Bulletin, 2020;12/46:139–144

УДК 66.061.34+579.66

# Г.В. Попов

# ПЕРСПЕКТИВНЫЕ СПОСОБЫ БАКТЕРИАЛЬНО-ХИМИЧЕСКОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ИЗ СУЛЬФИДНЫХ РУД

**Аннотация:** Рассмотрены перспективные способы бактериально-химического выщелачивания металлов из сульфидных руд. Выполнен анализ работ по созданию многостадийных технологических схем извлечения металлов сульфидных руд. Представлены основные характеристики процессов, достоинства и недостатки способов, пути повышения эффективности бактериально-химических процессов, оптимизации и контроля технологических параметров. Для повышения эффективности биовыщелачивания предложено применение природных сорбентов для извлечения тяжелых металлов из конечных растворов. Использование термофильных микроорганизмов позволит использовать повышенные температуры в биореакторах.

**Ключевые слова**: бактериально-химическое выщелачивание; кучное биовыщелачивание; чановое биовыщелачивание; биореакторы; ацидофильные хемолитотрофные микроорганизмы; сульфидная руда.

**Для цитирования**: *Попов Г.В.* Перспективные способы бактериально-химического выщелачивания из сульфидных руд // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2020. – № 12 (специальный выпуск 46). – С. 139–144. DOI: 10.25018/0236-1493-2020-12-46-139-144.

#### Введение

Промышленное получение металлов сульфидных руд осуществляется двумя традиционными способами: пиро- и гидрометаллургическими. Переработка руд пирометаллургическими способами требует повышенной температуры процесса, который сопровождается выделением в атмосферу загрязняющих веществ. Существенными недостатками являются высокие капитальные затраты и нерентабельность обработки низкосортной руды. Хотя гидрометаллургические способы и получили широкое применение в промышленности, бедные руды нецелесообразно перерабатывать данным способом. Бактериальное выщелачивание позволяет перевести в раствор металлы, откуда они могут быть выделены в виде товарных продуктов. Извлечение металлов с помощью бактериального выщелачивания стало альтернативной технологией традиционным способам получения металлов из суль-

© Г.В. Попов, 2020

фидных руд. Биогидрометаллургические процессы для горнодобывающей промышленности имеют меньшие эксплуатационные расходы, чем у конкурирующих технологий, поэтому экономичны в реализации по сравнению с другими процессами.

#### Бактериально-химическое выщелачивание

В последнее время использование железо- и сероокисляющих микроорганизмов в промышленном масштабе для получения металлов из сульфидных руд актуально во всем мире, в частности и в России. Бактериально-химическое выщелачивание позволяет извлекать ценные металлы не только из богатых руд, но и из бедных, а также отвалов и хвостов горнодобывающей промышленности. Процесс биологического выщелачивания основывается на бактериальном окислении Fe<sup>2+</sup> до Fe<sup>3+</sup>, бактерии являются сильным окислителем сульфидных минералов, способствующим переходу ионов металлов в раствор. В процессе происходит прямое и косвенное окисление сульфидных минералов. При прямом окислении бактерии окисляют сульфиды. Косвенное окисление сульфидных руд происходит под действием трехвалентного железа, полученного в свою очередь в результате воздействия бактерий на двухвалентное железо.

Существует чановое и кучное биовыщелачивание. Кучное бактериальное выщелачивание применяют достаточно продолжительное время на многих месторождениях. Высокие результаты извлечения достигаются при переработке низкосортных и труднообогатимых руд вторичных сульфидов. Большая длительность процесса и открытое негативное воздействие выделяющихся тяжелых металлов на окружающую среду являются основными недостатками этого способа. Экологически безопасным считается чановое бактериально-химическое выщелачивание. Помимо кучного и чанового бактериально-химического выщелачивания в настоящее время все чаще используют биореакторы проточного типа. Перемешивание пульпы осуществляется механическим или аэродинамическим способом. Использование биореакторов позволяет повысить степень извлечения металлов из руд, а также обеспечивает более эффективный контроль основных параметров процесса. Патентный поиск аппаратов и установок бактериально-химического выщелачивания металлов из сульфидных руд показывает сохраняющуюся актуальность данного направления исследований. В НИГТЦ ДВО РАН разработаны установки, которые применяются при проведении исследований бактериально-химических процессов окисления в непрерывных и периодических режимах [1, 2, 3, 4].

Оптимизация и контроль технологических параметров процесса бактериального выделения металлов являются основными задачами развития данной области. В [1] представлен биореактор предназна-

ченный для исследования процессов биологического выщелачивания в периодическом режиме, а так же установка-реактор каскадного типа для исследования процессов в непрерывном режиме. Управление технологическими параметрами процесса окисления осуществляется при помощи микроконтроллеров. В работе [2] изучена кинетика бактериально-химического извлечения металлов в непрерывном режиме, с варьированием скорости перемещения пульпы. В работе в качестве микробной суспензии живых клеток использовали полученную авторами мезофильную автохтонную ассоциацию хемолитотрофных бактерий (преимущественно бактерии *Acidithiobacillus ferrooxidans, Sulfobacillus sp*р.) полученную из окисленных руд месторождения Шануч (Камчатка) [2, 6]. При оптимальной скорости потока была достигнута максимальная степень извлечения никеля — 93,6 %.

Наибольшее влияние на кинетику процесса биовыделения оказывает температура. Повышенные температуры способствуют более эффективному извлечению металлов. Однако существует необходимость в подборе оптимальных видов термофильных ацидофильных архей. Для жизнедеятельности бактерий при высоких температурах необходимо достаточное количество поступающего кислорода в биореакторах. Наиболее распространенными бактериями для биовыщелачивания являются хемолитотрофы *Acidithiobacillus ferrooxidans* и *At. thiooxidans*. Использование автотрофных мезофиллов и умеренных термофилов обеспечивает оптимальное протекание процесса бактериально-химического выщелачивания.

Получение металлов с применением бактериального выщелачивания занимает достаточно продолжительное время, порядка 120 часов и более. В работе [5] разработана двухстадийная схема получения металлов из руд, с применением трехвалентного железа. Продолжительность процесса в лабораторных условиях составила 24 часа. Исследования показали увеличение степени извлечения меди до 93% при оптимальных условиях (скорость потока 2 л/ч и температура 75°С). В [3] предприняты попытки повышения эффективности и оптимизации процессов извлечения ценных металлов из сульфидных руд. На первой стадии были выделены и описаны автохтонные сообщества микроорганизмов из образцов медно-кобальт-никелевой руды. Вторая стадия заключалась в изучении экофизиологии представителей выделенных микробных сообществ. Заключительный этап состоял в создании лабораторной установки двухстадийного бактериально-химического выщелачивания сульфидной руды в проточном режиме. Результаты показали степень извлечения 67% Ni за 122 часа. В исследовании [4] представлена технология биологического выщелачивания сульфидной кобальт-медно-никелевой руды состоящая

из трех стадий. Все стадии процесса, включающие в себя подготовку рабочего раствора с трехвалентным железом, выщелачивание металлов из руды и бактериальное доокисление осадка руды, осуществлялись при 28°С. По предлагаемой технологии были достигнуты максимальные степени извлечения: 73 % никеля, 68 % кобальта и 16 % меди.

В НИГТЦ ДВО РАН была создана коллекция культур, пригодных для извлечения кобальта, никеля и меди из сульфидных руд [6]. В результате экспериментальных исследований из руд месторождений и рудопроявлений Камчатской никеленосной провинции были получены аборигенные хемолитотрофные микроорганизмы [6]. В [7] представлены исследования таксономического состава культуры, выделенной из руд месторождения Шануч. В результате исследований установлено присутствие бактерий Acidithiobacillus ferrooxidans, Acidiphilium spp. и некультивированных микроорганизмов. Задача исследований заключалась в получении смешанных микробных сообществ. В работе [8] были получены чистые линии железоокисляющих и сероокисляющих микроорганизмов. Бактерии из образцов накопительной культуры обладали гетеротрофным способом питания. В [9] проводили исследования по двухэтапному извлечению двух редкоземельных элементов из монацитовых песков. На первом этапе происходило извлечение из минералов с помощью лимонной кислоты и грибкового супернатанта. На второй стадии процесса происходило извлечение с применением специальных селективных электродов [9].

#### Заключение

Новым направлением в развитии биовыщелачивания является совместное использование биовыделения с электрохимией. Перспективным способом повышения эффективности биовыщелачивания металлов из сульфидной руды считается использование пористых материалов (торфа) в качестве сорбента при извлечении тяжелых металлов из конечных растворов. Использование термофильных микроорганизмов позволит использовать повышенные температуры в биореакторах. Увеличение питательной среды для хемолитотрофных бактерий, будет способствовать обильному окислению двухвалентного железа до трехвалентного.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Балыков А.А., Левенец О.О., Хайнасова Т.С. Проточный биореактор для исследования бактериально-химического выщелачивания сульфидных медно-никелевых руд и концентратов // Записки горного института. 2018. Т. 232. С. 383 – 387. DOI: 10.31897/PMI.2018.4.383.

2. Левенец О.О., Хайнасова Т.С., Балыков А.А. Кинетика бактериальнохимического выщелачивания сульфидной руды на укрупненной биореакторной установке проточного типа при трех различных скоростях протока // Успехи современного естествознания. 2018. № 6. С. 96 – 101. DOI: 10.17513/use.36788.

3. Мурадов С.В., Балыков А.А. Повышение эффективности извлечения ценных компонентов из сульфидных руд бактериально-химическим способом // Теория и практика современных гуманитарных и естественных наук. Материалы ежегодной межрегиональной научно-практической конференции. 2012. С. 26 – 29.

4. *Трухин Ю.П., Левенец О.О.* Трехстадийная технология биовыщелачивания сульфидной кобальт-медно-никелевой руды // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2011. № 10. С. 102-110.

5. Фомченко Н.В., Бирюков В.В. Двухстадийная технология бактериальнохимического выщелачивания медно-цинкового сырья ионами Fe<sup>3+</sup> с последующей их регенерацией хемолитотрофными бактериями // Прикладная биология и микробиология. 2009. № 1. Т. 45. С. 64 – 69.

6. Хайнасова Т.С., Кунгурова В.Е., Левенец О.О. Выделение аборигенных хемолитотрофных микроорганизмов из руд месторождений и рудопроявлений Камчатской никеленосной провинции // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2016. № 11. Специальный выпуск 31. С. 176–185.

7. Хайнасова Т.С., Пашкевич Р.И. Таксономический анализ культуры ацидофильных хемолитотрофных микроорганизмов, принимающей участие в биовыщелачивании сульфидной руды месторождения Шануч // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2019. № 10. С. 28 – 33.

8. Хайнасова Т.С., Хомченкова А.С., Позолотина Л.А. Выделение чистых линий ацидофильных железо- и сероокисляющих хемолитотрофных микроорганизмов из руд месторождения Шануч // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2016. № 11. Специальный выпуск 31. С. 186–194.

9. Maes S., Zhuang W.-Q., Rabaey K., Alvarez-Cohen L., Hennebel T. Concomitant leaching and electrochemical extraction of Rare Earth elements from monazite // Environmental Science and Technology. 2017. Vol. 51. P. 1654–1651. DOI: 10.1021/acs.est.6b03675.

### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРЕ

Попов Григорий Васильевич — младший научный сотрудник, Popovg.v@yandex.ru, Научно-исследовательский геотехнологический центр Дальневосточного отделения Российской академии наук.

### Popov G.V.

Prospective methods of bacterial-chemical leaching from sulfide ore

**Abstract:** The main perspective methods of bacterial-chemical leaching of metals from sulfide ores are considered. The analysis of works on the creation of multistage technological schemes for the extraction of metals from sulfide ores is carried out. The

main characteristics of the processes, the advantages and disadvantages of the methods, the ways of increasing the efficiency of bacterial-chemical processes, optimization and control of technological parameters are presented. To increase the efficiency of bioleaching, the use of natural sorbents for the extraction of heavy metals from final solutions is proposed. The use of thermophilic microorganisms will allow the use of elevated temperatures in bioreactors.

*Key words:* bacterial-chemical leaching; heap bioleaching; tank bioleaching; bioreactors; acidophilic chemolithotrophic microorganisms; sulfide ore.

*For citation: Popov G.V.* Prospective methods of bacterial-chemical leaching from sulfide ore. MIAB. Mining Inf. Anal. Bull. 2020;12/46:139-144. [In Russ] DOI: 10.25018/0236-1493-2020-12-46-139-144.

### REFERENCES

1. Balykov A.A., Levenec O.O., Hajnasova T.S. Flow bioreactor for the study of bacterial-chemical leaching of sulfide copper-nickel ores and concentrates. *Zapiski gornogo instituta*. 2018. T. 232. pp. 383–387. DOI: 10.31897/PMI.2018.4.383. [In Russ]

2. Levenec O.O., Hajnasova T.S., Balykov A.A. Kinetics of bacterial-chemical leaching of sulfide ore on an enlarged flow-type bioreactor plant at three different flow rates. *Uspekhi sovremennogo estestvoznaniya*. 2018. no. 6. pp. 96–101. DOI: 10.17513/use.36788. [In Russ]

3. Muradov S.V., Balykov A.A. *Povyshenie effektivnosti izvlecheniya cennyh komponentov iz sul'fidnyh rud bakterial'no-himicheskim sposobom* [Improving the efficiency of extraction of valuable components from sulfide ores by bacterial-chemical method]. Teoriya i praktika sovremennyh gumanitarnyh i estestvennyh nauk. Materialy ezhegodnoj mezhregional'noj nauchno-prakticheskoj konferencii. 2012. pp. 26–29. [In Russ]

4. Truhin Yu.P., Levenec O.O. Three-stage technology of bioleaching of sulphide cobalt-copper-nickel ore. *MIAB. Mining Inf. Anal. Bull.* 2011. no. 10. P. 102-110. [In Russ]

5. Fomchenko N.V., Biryukov V.V. Two-stage technology of bacterialchemical leaching of copper-zinc raw materials by  $Fe^{3+}$  ions with their subsequent regeneration by chemolithotrophic bacteria. *Prikladnaya biologiya i mikrobiologiya*. 2009. no. 1. T. 45. pp. 64–69. [In Russ]

6. Hajnasova T.S., Kungurova V.E., Levenec O.O. Isolation of native chemolithotrophic microorganisms from ores of deposits and ore occurrences of the Kamchatka nickel-bearing province. *MIAB. Mining Inf. Anal. Bull.* 2016. no. 11. Special'nyj vypusk 31. pp. 176–185. [In Russ]

7. Hajnasova T.S., Pashkevich R.I. Taxonomic analysis of the culture of acidophilic chemolithotrophic microorganisms involved in bioleaching of the sulfide ore of the Shanuch deposit. *Mezhdunarodnyj zhurnal prikladnyh i fundamental'nyh issledovanij.* 2019. no. 10. pp. 28–33. [In Russ]

8. Hajnasova T.S., Homchenkova A.S., Pozolotina L.A. Isolation of pure lines of acidophilic iron-and sulfur-oxidizing chemolithotrophic microorganisms from the ores of the Shanuch deposit. *MIAB. Mining Inf. Anal. Bull.* 2016. no. 11. Special'nyj vypusk 31. pp. 186–194. [In Russ]

# INFORMATION ABOUT THE AUTHOR

*Popov G.V.,* Jr. research scientist, Popovg.v@yandex.ru, Research Geotechnological Center, Far Eastern Branch of Russian Academy of Sciences, Russia.

ГИАБ. Горный информационно-аналитический бюллетень / MIAB. Mining Informational and Analytical Bulletin, 2020;12/46:145–154

УДК 66.061.34+579.66

# Г.В. Попов

# СПОСОБЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ СУЛЬФИДНЫХ РУД В БИОГИДРОМЕТАЛЛУРГИИ

Аннотация: Традиционными способами извлечения металлов из руды считается химическое выщелачивание сильными кислотами. Целесообразно получать таким способом металлы только при их высоком содержании. Некоторые сульфидные руды месторождений невозможно переработать с помощью гидрометаллургических способов. Поиск новых решений добычи металлов обуславливается сокращением полезных ископаемых во всем мире и высокими энергетическими затратами на их переработку. В качестве альтернативного способа, при низких содержаниях ценных металлов в руде, предложено биовыщелачивание ацидофильными железои сероокисляющими микроорганизмами. Биогидрометаллургия позволяет снизить энергетические затраты и упростить переработку руды за счет окислительных реакций с участием бактерий. Микроорганизмы используют для извлечения не только тяжелых металлов из сульфидов, но и получения редкоземельных элементов, при этом биогидрометаллургия является более экологически чистым процессом, по сравнению с пирометаллургическими способами переработки. Бактериальнохимическое выщелачивание играет важную роль в металлургии, позволяя технически перерабатывать сульфидные руды небольших и удаленных месторождений. За последние время накоплен большой опыт использования бактериально-химического выщелачивания для получения меди, цинка, золота, кобальта и никеля. Целью настоящего обзора является рассмотрение и обсуждение последних достижений в области биогидрометаллургии. В статье рассмотрены различные способы биовыщелачивания, технические характеристики биореакторов, микроорганизмы и культуры, используемые при извлечении металлов из руд, отвалов и хвостов горнодобывающей промышленности.

**Ключевые слова**: биовыщелачивание; кучное биовыщелачивание; чановое биовыщелачивание; биореакторы; ацидофильные хемолитотрофные микроорганизмы; сульфидная руда.

**Для цитирования**: *Попов Г.В.* Способы извлечения тяжелых металлов из сульфидных руд в биогидрометаллургии // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2020. – № 12 (специальный выпуск 46). – С. 145–154. DOI: 10.25018/0236-1493-2020-12-46-145-154.

#### Введение

Металлы широко используются в современном мире. Рост спроса на них увеличивается в связи с ростом населения и потреблением новых портативных устройств. Богатые руды, как первичные ресурсы получения большинства металлов, с каждым годом истощаются, становятся беднее, увеличиваются энергетические затраты на их переработку. Возрастают масштабы экологических проблем, связанные с традиционными гидрометаллургическими процессами извлечения металлов. Низкосортные руды невозможно целесообразно и рационально переработать традиционными способами гидрометаллургии. Извлечение металлов из руды сопровождается большим количеством отходов, в которых содержатся значительные концентрации металлов. Перспективным и экологически безвредным считается отрасль гидрометаллургии, которая использует окислительную активность микроорганизмов для извлечения металлов из руд, особенно для низкосортных [13]. С помощью биологического выщелачивания можно добывать медь, никель, кобальт из бедных руд и хвостов горнодобывающей промышленности. Биогидрометаллургические способы переработки являются менее энергоемкими, чем альтернативные технологии.

Традиционно биогидрометаллургия применялась для биоизвлечения золота из сульфидных золотосодержащих руд. Однако в последнее время биовыщелачивание используют при переработке оксидных руд и хвостов горнодобывающей промышленности с целью получения кобальта, никеля, урана. В последнее десятилетие увеличилось число исследований, посвященных выделению тяжелых металлов из бедных руд. Однако нужно учитывать, что не все виды руд подходят для этого процесса. Наличие некоторых минералов и примесей, негативно сказывается на процессы биовыщелачивания.

Все больший интерес вызывает изучение биовыщелачивания металлов смешанными культурами, поскольку они обычно считаются более эффективными при окислении минералов, чем отдельные штаммы. Содержание различных сульфидов, двухвалентного железа и серы благотворно влияет на рост микроорганизмов. Мезофильные бактерии и археи получили широкое применение. Однако в некоторых случаях, например при кучном выщелачивании, достигаются высокие температуры. Это способствовало поиску термофильных ацидофильных железо- и сероокисляющих микроорганизмов. В [18] исследовали биовыщелачивание низкосортной, содержащей халькопирит, руды различными штаммами. Известно, что халькопирит характеризуется слабой кинетикой растворения при низких температурах. Поэтому при наличии халькопирита требуется повышать температуру до 60 – 70°С.

Большинство экспериментальных данных [5, 7, 19,] свидетельствует о том, что сульфидные медно-никелевые руды лучше перерабатывать с помощью ацидофильных сероокисляющих бактерий. При этом переработка имеет прямую зависимость от температуры проводимого процесса. Исследования [19] описывают результаты биовыщелачивания пентландитовых и пирротиновых концентратов. Окисление пирротина в присутствии влаги и кислорода характеризуется значительным выделением тепла. Агрессивные среды при процессах биовыщелачивания металлов обуславливают потребность в поиске устойчивых и активных микроорганизмов, которые способны переносить экстремальные температуры и низкие рН пульпы.

Используемую в работе [8] культуру, включающую Acidithiobacillus ferrooxidans, Acidithiobacillus thiooxidans, Acidithiobacillus caldus, Leptospirillum ferrooxidans и Sulfobacillus thermotolerans, выращивали при 25 °C. Кинетика биовыщелачивания железа представлена в [16]. Установлено, что при возрастании температуры степень извлечения железа возрастает, при использовании микроорганизмов Leptospirillum Ferriphilum. В [6] изучали извлечение цинка с помощью эрлифтного биореактора с использованием мезофильных и термофильных штаммов Acidithiobacillus sp. Извлечение цинка при 35 °С через 20 суток, при использовании железо- и сероокисляющих бактерий составило 90 %. В работе [10] исследовано биовыщелачивание бедной сульфидной медно-никелевой руды с использованием смеси четырех ацидофильных термофилов: A. brierlevi JCM 8954, A. manzaensis YN25, M. sedula JCM 9185 и S. metallicus JCM 9184. Штаммы были выращены в базальной среде 9 К. Эксперименты [5] проводились с умеренными термофилами (45 °C) и термофилами (70°C). Умеренные термофилы включали Acidithiobacillus caldus, Leptospirillum ferriphilum, Sulfobacillus sp. и Ferroplasma sp. В культуре термофилов преобладали Acidianus brierleyi, с меньшей долей Metallosphaera sedula и Sulfolobus sp.

В [4] перечислены основные факторы, влияющие на процесс биовыщелачивания металлов из сульфидных руд. Выявлены закономерности влияния температуры, давления и водородного показателя на рост и окислительную способность микроорганизмов, находящийся в пульпе. Сделан вывод о том, что на увеличение скорости извлечения металлов из руд и видовой состав культур влияет повышенная температура. Выявлено, что поддержание рН не более 2,5 устраняет формирование вторичных осадков. Для высокой активности штаммов и кинетики биовыщелачивания следует обеспечить газовый состав на уровне 0,2 г·л<sup>-1</sup> O<sub>2</sub> и 0,003 – 0,007 г·л<sup>-1</sup> CO<sub>2</sub>. Требуется добавление биогенных элементов для жизнедеятельности микроорганизмов.

Для улучшения биовыщелачивания металлов применяют различные инженерные решения. К ним относят биореакторы, чаны, кучи, дампы и подземные способы извлечения. В настоящее время около 5% мирового производства кобальта и никеля извлекается с помощью биовыщелачивания [12].

### Чановое биовыщелачивание и биореакторы

При чановом биовыщелачивании руду предварительно измельчают. Для облицовки чанов обычно используют кислотоустойчивые материалы, такие как резина [7]. Такой способ выделения металлов в промышленном масштабе применяют в Чили для переработки медно-оксидной руды. Однако чановое биовыщелачивание вытесняется более экономичным и эффективным способом переработки руд, таким как применение биореакторов, которые используют для переработки в основном богатой руды и концентратов. Процесс извлечения металлов при этом можно полностью контролировать (химические и физические характеристики). Стоимость эксплуатационных и капитальных затрат при этом возрастает. При выборе подходящего реактора учитывают особенности химического состава используемой руды и биологические характеристики микроорганизмов. Выделяют основные биореакторы: реакторы с мешалками (STR — stirred tank reactors); эрлифтный реактор (ALR airlift reactors); непрерывная пузырьковая колонна (CBC – continuous bubble columns) и биореактор с непрерывно вращающимся баком.

С помощью ацидофильных бактерий в биореакторе с внутренним перемешиванием извлекали токсичные вещества и ценные металлы, в том числе медь и цинк. Максимальный процент извлечения составил: Cu-7%, Zn-14,96% [9]. Компания Vale запатентовала процесс биовыщелачивания металлов из дробленой сульфидной руды в неаэрированных чанах [14]. Предложенный способ подходит не только для извлечения меди, но и получения кобальта, никеля и золота.

Перемешивающие реакторы в непрерывном режиме (CSTRs проточная установка, состоящая из каскада биореакторов) применяли в основном для извлечения золота, реже для выделения кобальта, меди и никеля. Преимуществом данных реакторов является более высокий массообмен по сравнению с колонной (CBC). Традиционно CSTRs имеют конструкцию с отношением высоты к диаметру равным 1, чтобы минимизировать статическое давление. Такая конструкция позволяет использовать воздуходувки низкого давления для аэрации [12]. В [20] использовали технологию вихревого потока. Процесс заключался в создании турбинной мешалки с короткими лопастями вала, которые поднимают твердые частицы со дна ректора. Достоинством данного типа перемешивания [20] служат низкие капитальные затраты и механическая стойкость по сравнению с обычными лопастями мешалок. В работе [8] использовали конечный шлак медеплавильного комбината Boliden Harjavalta. Шлак состоял из: 40,7% Fe; 1,7% Zn; 0,35% Cu; 0,08% Ni; 0,19% S и 0,09% С. Биовыщелачивание проводили в биореакторе рабочим объемом 85 л при постоянном перемешивании и постоянной температуре 22±2°С. Степень извлечения металлов после 29 суток выщелачивания составил 41% железа, 62% меди, 35% цинка и 44% никеля.

В [3] исследовано биовыщелачивание сульфидной кобальтомедно-никелевой руды месторождения Шануч в полунепрерывном режиме. Минеральный состав представлен магматическими и осадочными видами пород. Рудные минералы составляют 70–90%. В состав пород входит пирротин (50–75 %), пентландит (5–45 %) и халькопирит (5–15 %) [2]. Предложенный биотехнологический способ [3] имеет более высокие степени извлечения (Ni – 69,1%; Co – 69,2%; Cu – 8,2%) при меньшем времени контакта фаз, по сравнению с аналогичными способами биовыщелачивания никеля, кобальта и меди из сульфидных минералов и руд в мезофильных условиях.

В НИГТЦ ДВО РАН разработана и апробирована технология бактериально-химического выщелачивания сульфидной медно-никелевой руды в проточном режиме [1]. В экспериментах использовалась медноникелевая руда месторождения Шануч с содержанием 4,79% никеля, 0,75% меди и 0,12% кобальта. В исследованиях применяли автохтонную мезофильную микробную ассоциацию ОК [1]. Лабораторная установка состояла из четырех последовательно соединенных реактора с рабочим объемом 4,5 л каждый. При оптимальной скорости протока пульпы степень извлечения никеля составляла 76%, кобальта — 75% и меди — 22%.

В исследовании [10] было изучено влияние L-Цистеина на биовыщелачивание сульфида никеля и меди с использованием четырех смешанных термофилов в качестве инокулята. Результаты исследований показали степень извлечения никеля — 80,4% и меди — 68,2% после 16 суток биовыщелачивания без L-Цистеина; а при его добавлении — 83,7% Ni и 81,4% Cu. В работе [11] был разработан гибридный процесс, который предполагал совместное использование органических кислот и микроорганизмов для биовыщелачивания кобальта и меди из сульфидных медно-кобальтовых руд. Максимальные степени извлечения составили 87,91% для кобальта и 58,52% для меди.

### Кучное биовыщелачивание

При кучном биовыщелачивании используют бедные руды для переработки сульфидов и извлечения металлов. Традиционно такой способ применяли, когда сульфиды металлов не могли быть сконцентрированы [7]. Преимуществом кучного биовыщелачивания являются низкие эксплуатационные затраты. Высокие цены на тяжелые металлы, например никель и кобальт, увеличивают интерес к его применению для низкосортных сульфидных руд. Важным моментом является понимание гидродинамики процесса. Успешные результаты опытно-промышленного извлечения из низкосортных никельсодержащих сульфидных руд были получены на шахте Talvivaara, расположенной в Sotkamo, Финляндия [17], на шахте Radio Hill, Западная Австралия [15], в Испании с применением медно-никелевого концентрата [5]. Исследования [15] показали максимальные степени извлечения никеля — 90%. Эксперименты были проведены при участии смешанной культуры, которая включала представителей родов *Sulfobacillus* и *Thermoplasma*. Извлечение металлов в работе [17] составило: никель — 92%, цинк — 82%, кобальт — 14% и меди 2% за 500 дней.

Использование отвалов для переработки руд связанно с большими размерами частиц. В связи с этим капитальные затраты на дробление руды отсутствуют, что позволяет переработать большее количество сульфидной руды. Однако извлечение таким способом занимает очень много времени из-за плохого переноса кислоты и низких концентраций кислорода внутри отвалов [7]. Добыча полезных ископаемых на местах с помощью микроорганизмов еще один способ, который может существенно уменьшить поверхностное воздействие на окружающую среду.

#### Заключение

Технический прогресс в последние годы позволил биогидрометаллургии стать перспективным направлением в переработке сульфидных руд, концентратов и хвостов горнодобывающей промышленности. Основные преимущества бактериального выщелачивания тяжелых металлов по сравнению с пирометаллургией заключаются в его относительной простоте, мягких условиях эксплуатации, низких капитальных затратах, низкой энергоемкости, а также в отсутствии негативного влияния на окружающую среду. Использование биореакторов является основным направлением развития биогидрометаллургии. Биореакторы. за счет управления и контроля процессом биовыщелачивания способствуют более эффективной переработке руды и извлечению большего количества тяжелых металлов. Поиск новых уникальных микроорганизмов позволит оптимизировать процесс. Подтверждена перспективность применения термофильных ацидофильных железо- и сероокисляющих микроорганизмов. Оптимизирование процесса извлечения металлов можно достичь за счет усовершенствования мешалок реакторов, использование химически-стойких материалов для облицовки внутренних поверхностей и применения электродов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Балыков А.А., Трухин Ю.П. Исследования бактериально-химического выщелачивания сульфидно-никелевой руды в проточном режиме // Горный

информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). — 2014. — Специальный выпуск № 2. — С. 290—299.

2. *Кунгурова В.Е.* Минеральный и химический состав сульфидной медноникелевой руды месторождения Шануч (Камчатка) // Геология, география и глобальная энергия. — 2018. — № 4. — Т. 71. — С. 99—110.

3. Левенец О.О. Балыков А.А., Яковишина О.А. Бактериальное выщелачивание сульфидной кобальт-медно-никелевой руды месторождения Шануч в мезофильных условиях // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2013. – № 10. – С. 89–93.

4. Хайнасова Т.С. Факторы, влияющие на бактериально-химические процессы переработки сульфидных руд // Записки Горного института. — 2019. — Т. 235. — С. 47 – 54. DOI: 10.31897/PMI.2019.1.47.

5. *Gericke M., Govender Y.* Bioleaching strategies for the treatment of nickelcopper sulphide concentrates // Minerals Engineering, 2011, Vol. 24, pp. 1106 – 1112. DOI: 10.1016/j.mineng.2011.02.006.

6. Ghassaa S., Noaparast M., Shafaei S.Z., Abdollahi H., Gharabaghi M., Boruomand Z. A study on the zinc sulfide dissolution kinetics with biological and chemical ferric reagents // Hydrometallurgy, 2017, Vol. 171, pp. 362-373. DOI: 10.1016/j.hydromet.2017.06.012.

7. Kaksonen A.H., Boxall N.J., Gumulya Y., Khaleque H.N., Morris C., Bohu T., Cheng K.Y., Usher K.M., Lakaniemi A.-M. Recent progress in biohydrometallurgy and microbial characterization // Hydrometallurgy, 2018, Vol. 180, pp. 7–25. DOI: 10.1016/j.hydromet.2018.06.018.

8. Kaksonen A.H., Lavonen L., Kuusenaho M., Kolli A., Narhi H., Vestola E., Puhakka J.A., Tuovinen O.H. Bioleaching and recovery of metals from final slag waste of the copper smelting industry // Minerals Engineering, 2011, Vol. 24, pp. 1113-1121. DOI: 10.1016/j.mineng.2011.02.011.

9. *Li D.*, *Zhang S*. The study of toxic elements removal and valuable metals recovery from mine tailings in gas-liquid-solid internal circulation bioreactor // Research Journal of Chemistry and Environment, 2011, Vol. 15, pp. 990–993.

10. *Li S., Zhong H., Hu Y., Zhao J., He Z., Gu G.* Bioleaching of a low-grade nickel–copper sulfide by mixture of four thermophiles // Bioresource Technology, 2014, Vol. 153, pp. 300–306. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.12.018.

11. Liu R., Mao Z., Liu W., Wang Y., Cheng H., Zhou H., Zhao K. Selective removal of cobalt and copper from Fe (III)-enriched high-pressure acid leach residue using the hybrid bioleaching technique // Journal of Hazardous Materials, 2020, Vol. 384. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.121462.

12. Mahmoud A., Cezac P., Hoadley A.F. A., Contamine F., D'Hugues P. A review of sulfide minerals microbially assisted leaching in stirred tank reactors // International Biodeterioration and Biodegradation, 2017, Vol. 119, pp. 118–146. DOI: 10.1016/j.ibiod.2016.09.015.

13. Naseri T., Bahaloo-Horeh N., Mousavi S.M. Environmentally friendly recovery of valuable metals from spent coin cells through two-step bioleaching using *Acidithiobacillus thiooxidans* // Journal of Environmental Management, 2019, Vol. 235, pp. 357 – 367. DOI: 10.1016/j.jenvman.2019.01.086.

14. Patent 9,085,812 *B2 U.S.* Sulfide ore leaching process. Du Plessis C.A., Mora-Huertas N.E., Hilario Guimaraes F., Bowes K.G. 2015.

15. Patent № 7,189,527 *B2 U.S.* Bacterial oxidation of sulphide ores and concentrates. Hunter C.J., Williams T.L., Purkiss S.A. R., Chung L.W.-C., Connors E., Gilders R.D. 2007. 8p.

16. Prabhu S.V., Ramesh G., Adugna A.T., Beyan S.M., Assefa G. Kinetics of iron bioleaching using isolated *Leptospirillum Ferriphilum*: effect of temperature // International Journal of Innovative Technology and Exploring Engineering, 2019, Vol. 8, pp. 76–81. DOI: 10.35940/ijitee.L3210.1081219.

17. *Riekkola-Vanhanen M*. Talvivaara black schist bioheapleaching demonstration plant // Advanced Materials Research, 2007, Vol. 20, pp. 30 – 33.

18. Song J., Franzmann P.D., Lin J., Lin J., Kaksonen A.H. Respirometry studies of bioleaching of low-grade chalcopyrite ore using six acidophilic strains // Minerals Engineering, 2011, Vol. 24, pp. 1139 – 1145. DOI: 10.1016/j.mineng.2011.03.011.

19. *Watling H.R.* The bioleaching of nickel-copper sulfides // Hydrometallurgy, 2008, Vol. 91, pp. 70 – 88. DOI: 10.1016/j.hydromet.2007.11.012.

20. Wu J., Wang S., Nguyen B., Connor T., Marjavaara D., Eriksson O. Gain improved tank slurry agitation via swirl flow technology // Engineering and Mining Journal, 2016, Vol. 217, pp. 78–80.

# ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРЕ

Попов Григорий Васильевич — младший научный сотрудник, Popovg.v@yandex.ru, Научно-исследовательский геотехнологический центр Дальневосточного отделения Российской академии наук.

### Popov G.V.

Methods for extraction of heavy metals from sulphide ores in biohydrometallurgy

**Abstract:** Chemical leaching with strong acids is considered a traditional method for recovering metals from ore. It is advisable to obtain in this way metals only with their high content. Some of the sulfide ores of the deposits cannot be processed using hydrometallurgical methods. The search for new solutions for the extraction of metals is caused by the reduction of minerals around the world and the high energy costs for their processing. As an alternative method, at low contents of valuable metals in the ore, bioleaching with acidophilic iron and sulfur-oxidizing microorganisms is proposed. Biohydrometallurgy can reduce energy costs and simplify ore processing through oxidative reactions involving bacteria. Microorganisms are used to extract not only heavy metals from sulfides, but also to obtain rare earth elements, while biohydrometallurgy is a more environmentally friendly process in comparison with pyrometallurgical processing methods. Bacterial-chemical leaching plays an important role in metallurgy, allowing the technical processing of sulfide ores from small and remote deposits. In recent years, a large experience has been accumulated in the use of bacterial-chemical leaching for the production of copper, zinc, gold, cobalt and nickel. The purpose of this review is to review and discuss recent advances in biohydrometallurgy. The article discusses various methods of bioleaching, technical characteristics of bioreactors, microorganisms and

cultures used in the extraction of metals from ores, dumps and tailings of the mining industry.

*Key words:* bioleaching; heap bioleaching; tank bioleaching; bioreactors; acidophilic chemolithotrophic microorganisms; sulfide ore.

*For citation: Popov G.V.* Methods for extraction of heavy metals from sulphide ores in biohydrometallurgy. MIAB. Mining Inf. Anal. Bull. 2020;12/46:145-154. [In Russ] DOI: 10.25018/0236-1493-2020-12-46-145-154.

# REFERENCES

1. Balykov A.A., Truhin Yu.P. Research of bacterial-chemical leaching of sulphide-nickel ore in a flow-through mode. *MIAB. Mining Inf. Anal. Bull.* 2014. Special'nyj vypusk no. 2. pp. 290–299. [In Russ]

2. Kungurova V.E. Mineral and chemical composition of sulfide copper-nickel ore of the Shanuch deposit (Kamchatka). *Geologiya, geografiya i global'naya energiya*. 2018. no. 4. T. 71. pp. 99-110. [In Russ]

3. Levenec O.O. Balykov A.A., Yakovishina O.A. Bacterial leaching of cobaltcopper-nickel sulfide ore from the Shanuch deposit under mesophilic conditions. *MIAB. Mining Inf. Anal. Bull.* 2013. no. 10. pp. 89–93. [In Russ]

4. Hajnasova T.S. Factors affecting the bacterial-chemical processes of processing sulfide ores. *Zapiski Gornogo instituta*. 2019. T. 235. pp. 47–54. DOI: 10.31897/PMI.2019.1.47. [In Russ]

5. Gericke M., Govender Y. Bioleaching strategies for the treatment of nickelcopper sulphide concentrates. *Minerals Engineering*, 2011, Vol. 24, pp. 1106–1112. DOI: 10.1016/j.mineng.2011.02.006.

6. Ghassaa S., Noaparast M., Shafaei S.Z., Abdollahi H., Gharabaghi M., Boruomand Z. A study on the zinc sulfide dissolution kinetics with biological and chemical ferric reagents. *Hydrometallurgy*, 2017, Vol. 171, pp. 362-373. DOI: 10.1016/j.hydromet.2017.06.012.

7. Kaksonen A.H., Boxall N.J., Gumulya Y., Khaleque H.N., Morris C., Bohu T., Cheng K.Y., Usher K.M., Lakaniemi A.-M. Recent progress in biohydrometallurgy and microbial characterization. *Hydrometallurgy*, 2018, Vol. 180, pp. 7–25. DOI: 10.1016/j.hydromet.2018.06.018.

8. Kaksonen A.H., Lavonen L., Kuusenaho M., Kolli A., Narhi H., Vestola E., Puhakka J.A., Tuovinen O.H. Bioleaching and recovery of metals from final slag waste of the copper smelting industry. *Minerals Engineering*, 2011, Vol. 24. pp. 1113-1121. DOI: 10.1016/j.mineng.2011.02.011.

9. Li D., Zhang S. The study of toxic elements removal and valuable metals recovery from mine tailings in gas-liquid-solid internal circulation bioreactor. *Research Journal of Chemistry and Environment*, 2011, Vol. 15, pp. 990–993.

10. Li S., Zhong H., Hu Y., Zhao J., He Z., Gu G. Bioleaching of a low-grade nickel-copper sulfide by mixture of four thermophiles. *Bioresource Technology*, 2014, Vol. 153, pp. 300 – 306. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.12.018.

11. Liu R., Mao Z., Liu W., Wang Y., Cheng H., Zhou H., Zhao K. Selective removal of cobalt and copper from Fe (III)-enriched high-pressure acid leach residue

using the hybrid bioleaching technique. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, Vol. 384. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.121462.

12. Mahmoud A., Cezac P., Hoadley A.F. A., Contamine F., D'Hugues P. A review of sulfide minerals microbially assisted leaching in stirred tank reactors. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 2017, Vol. 119, pp. 118–146. DOI: 10.1016/j.ibiod.2016.09.015.

13. Naseri T., Bahaloo-Horeh N., Mousavi S.M. Environmentally friendly recovery of valuable metals from spent coin cells through two-step bioleaching using Acidithiobacillus thiooxidans. *Journal of Environmental Management*, 2019, Vol. 235, pp. 357 – 367. DOI: 10.1016/j.jenvman.2019.01.086.

14. Patent 9,085,812 B2 U.S. Sulfide ore leaching process. Du Plessis C.A., Mora-Huertas N.E., Hilario Guimaraes F., Bowes K.G. 2015.

15. Patent no. 7,189,527 B2 U.S. Bacterial oxidation of sulphide ores and concentrates. Hunter C.J., Williams T.L., Purkiss S.A. R., Chung L.W.-C., Connors E., Gilders R.D. 2007. 8 p.

16. Prabhu S.V., Ramesh G., Adugna A.T., Beyan S.M., Assefa G. Kinetics of iron bioleaching using isolated Leptospirillum Ferriphilum: effect of temperature. *International Journal of Innovative Technology and Exploring Engineering*, 2019, Vol. 8, pp. 76–81. DOI: 10.35940/ijitee.L3210.1081219.

17. Riekkola-Vanhanen M. Talvivaara black schist bioheapleaching demonstration plant. *Advanced Materials Research*, 2007, Vol. 20, pp. 30-33.

18. Song J., Franzmann P.D., Lin J., Lin J., Kaksonen A.H. Respirometry studies of bioleaching of low-grade chalcopyrite ore using six acidophilic strains. *Minerals Engineering*, 2011, Vol. 24, pp. 1139 – 1145. DOI: 10.1016/j.mineng.2011.03.011.

19. Watling H.R. The bioleaching of nickel-copper sulfides. *Hydrometallurgy*, 2008, Vol. 91, pp. 70 – 88. DOI: 10.1016/j.hydromet.2007.11.012.

20. Wu J., Wang S., Nguyen B., Connor T., Marjavaara D., Eriksson O. Gain improved tank slurry agitation via swirl flow technology. *Engineering and Mining Journal*, 2016, Vol. 217, pp. 78–80.

# INFORMATION ABOUT THE AUTHOR

*Popov G.V.,* Jr. research scientist, Popovg.v@yandex.ru, Research Geotechnological Center, Far Eastern Branch of Russian Academy of Sciences, Russia.



ГИАБ. Горный информационно-аналитический бюллетень / MIAB. Mining Informational and Analytical Bulletin, 2020;12/46:155–166

УДК 66.061.34 + 579.66

### Д.П. Рындов

# УСТАНОВКИ ДЛЯ ЧАНОВОГО БИОВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ СУЛЬФИДНЫХ РУД В ПРОТОЧНОМ РЕЖИМЕ

**Аннотация:** Биовыщелачивание сульфидных руд в серии реакторов с механическим перемешиванием в непрерывном режиме характеризуется стабильными значениями основных микробиологических и физико-химических показателей процесса, что позволяет более эффективно извлекать целевые компоненты из минерального сырья. Приведены примеры лабораторных, полупромышленных и опытно-промышленных установок непрерывного чанового биовыщелачивания.

*Ключевые слова*: чановое биовыщелачивание, сульфидная руда, реактор с механическим перемешиванием, проточный режим.

**Для цитирования**: *Рындов Д.П.* Установки для чанового биовыщелачивания сульфидных руд в проточном режиме // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2020. – № 12 (специальный выпуск 46). – С. 155–166. DOI: 10.25018/0236-1493-2020-12-46-155-166.

#### Введение

Чановое биовыщелачивание в проточном режиме осуществляется в серии последовательно соединенных реакторов, в котором непрерывный процесс дает возможность более эффективно контролировать параметры и их изменения, а также обеспечивает лучшую гомогенизацию пульпы благодаря установленным мешалкам. Бактериальная культура постоянно поддерживается в фазе экспоненциального роста, что обеспечивает максимальную интенсивность выщелачивания. Таким образом, lag-фаза развития микроорганизмов, с которой связана низкая скорость процесса в начале биовыщелачивания исключается, что обес спечивает достижение высоких и стабильных показателей извлечения целевых металлов [1].

При моделировании и разработке систем реакторов для непрерывного биовыщелачивания учитывается возможность измерения и регулирования температуры пульпы, pH и Eh. Разрабатываются системы предотвращения испарений из реакторов. Совершенствуются системы агитации и барботажа для поддержания оптимальной гомогенизации пульпы и поддержания оптимального количества растворенных газов на протяжении всего процесса. При разработке вышеупомянутых

© Д.П. Рындов, 2020

систем также необходимо учитывать возможность автоматизации процессов с помощью контроллеров и систем управления.

Цель настоящей работы — сравнение и анализ конструкций аппаратов, используемых в биовыщелачивании сульфидных руд в проточном режиме.

В работе Каравайко и соавторов [2] представлен пример установки, функционирующей в проточном режиме. В установку «БИЛАФ-1» (рис. 1) входит серия 3—5 соединенных последовательно герметизированных реактора объемом 2-2.5 литров каждый. Перемешивание пульпы осуществляется за счет механической мешалки и системы аэрации, подающей воздух в дно реакторов. Первый реактор выполняет функцию контактного чана для подготовки пульпы. Также он оборудован пульпоподающем устройством, постепенно опускающим пульпозаборную трубку. При опускании трубки ниже уровня раствора, пульпа захватывается небольшим избыточным давлением воздуха, созданным системой аэрации, и переносится далее в следующий реактор. Такое устройство позволяет плавно регулировать скорость подачи пульпы. В остальных реакторах трубки для переноса пульпы установлены статично. Пульпа захватывается и переносится в последующие реакторы при превышении уровня рабочего объема. Серия реакторов заканчивается приемной емкостью для финальной продукции [2].





 реакторы для выщелачивания; 2 — контактный чан;
 пульпоподающее устройство; 4 — приемная емкость финальной продукции; 5 — пульпа. Перемещение пульпы обозначено пунктирной линией

Jacqueline May Weston [3] исследовала биовыщелачивание меди из халькоцитовых руд и концентратов в непрерывном режиме. В своей работе она использовала установку следующей конфигурации (рис. 2). Установка включала в себя серию последовательно соединенных биореакторов разных объемов. Объем первого реактора составлял 4 л, второго и третьего реактора 2 л. Контактный чан объемом 8 л, предназначенный для приготовления пульпы, не обеспечивался подачей воздуха и подогревом. Непрерывность подачи пульпы осуществлялась периодически 2 или 3 раза в час по 10 с в зависимости от требуемого времени нахождения пульпы. Дополнительно были установлены перегородки внутри реакторов, разделяющие основной объем рабочего раствора от подающей новой порции пульпы для того, чтобы ее подача происходила на дно реакторов. Патрубки для отвода пульпы в последующие реакторы установлены на высоте, обеспечивающей рабочий объем реактора. Между реакторами для ввода и вывода пульпы были использованы трубки из ПВХ. Уровень рН (требуемый рН 2) постоянно измерялся и поддерживался в первом реакторе с помощью контроллера



Рис. 2. Принципиальная схема установки непрерывного биовыщелачивания меди из халькоцитовых руд и концентратов [3]: Feed Tank — контактный чан; М — мешалка; TC — контроллер температуры; pHC — контроллер pH; Feed Pump — пульпоподающий насос; Timer — таймер; Acid Pump — насос подачи кислоты; Acid Supply емкость с кислотой; Bioleaching stage — биореактор; Product Tank емкость готовой продукции; Air — воздух путем добавления 6M  $H_2SO_4$  специальным насосом. Подача кислоты производилась через специальные полимерные трубки марки «Tygon». В контактный чан и остальные реакторы кислота не добавлялась. Скорость перемешивания была установлена в диапазоне от 600 до 1100 об/мин, что соответствовало линейной скорости лопасти импеллера от 2,3 до 4,2 м/с для первого реактора и от 1,8 до 3,3 м/с для второго и третьего реакторов. Растворенный кислород измерялся специальным устройством. Перемешивание осуществлялось 4-х лопастными импеллерами с углом наклона лопасти 45 °. В контактном чане, где среда не была корозионно-агресивной, использовались импеллеры из нержавеющей стали марки 316. Из-за сложности изготовления импеллера нужного размера (2 – 7/8») из титана для первого реактора использовались во втором и третьем реакторе.

В работе Danilo Borja и соавторов [4] проводились исследования по биовыщелачиванию богатых мышьяком хвостов арсенопиритовых руд. Установка проточного типа состояла из последовательно подключенных реакторов объемом 2,5 л (реактор 1) и два по 0,7 л (реакторы 2 и 3) (рис. 3) с рубашкой, и представляла собой герметичную систему, за исключением вентиляционных отверстий, соединенных с конденсаторами испарений, установленных наверху каждого биореактора. Реакторы,





А – система перемешивания; В – перистальтический насос; С – контроллер температуры системы обогрева; Е – ротаметр; F – система конденсирования; G – контактный чан; Н – Реактор 1 (объем – 2500 мл, диаметр 14см, высота 24см); I – Реактор 2 (объем 700 мл, диаметр 9,5 см, высота 13 см); К – Реактор 3 (объем 700 мл, диаметр 9,5 см, высота 13 см); L – коллектор выходной продукции

снабженные отбойниками, были сделаны из стекла. Пульпа перемешивалась механически с помощью смесительной системы с осевым импеллером, установленным на вращающемся валу. Суспензию непрерывно готовили в 6-литровом смесительном резервуаре (контактном чане), оборудованном вращающимся валом. Подача осуществлялась импульсами в реактор 1 с помощью калиброванного перистальтического насоса. Далее перелив из одного реактора в последующие происходил самотеком. Импульсная подача из контактного чана в реактор 1 производилась 24 раза в день с использованием таймера переключения. Скорость потока составляла примерно 560 мл/день и 780 мл/день в течение 7 дней и 5 дней общего времени нахождения пульпы. pH раствора поддерживали равным 1.5. добавляя вручную 20% серную кислоту в контактный чан. На протяжении всего эксперимента использовалась среда Сильвермана и Лундгрена без железа (ОК) [5]. Выщелоченный раствор собирали на выходе из реактора 3. Потери при испарении в системе реакторов периодически восстанавливались путем добавления подкисленной дистиллированной воды вручную.

В работе M. Lotfalian и соавторов [6] представлен проточный процесс биовыщелачивания халькопиритового концентрата с электрохимическим контролем окислительно-восстановительного потенциала. Процесс осуществляли в трех реакторах непрерывного действия с мешалкой. Принципиальная схема реактора приведена на рис. 4. Объем первого реактора составлял 12 л, а второй и третий реакторы по 5 л каждый. Установка также включала резервуар для приготовления пульпы на входе и емкость для сбора продуктов биовыщелачивания на выходе. Пульпа из резервуара подавалась в первый реактор с помощью перистальтического насоса и далее по каскаду реакторов самотеком. Реакторы были обеспечены системой перемешивания, которая состояла из мешалки с двумя импеллерами. Реакторы снабжали воздухом, обогашенным углекислым газом (2 % об) и подаваемым с помощью расположенного под мешалкой барботера. Температуру поддерживали на уровне (47 °C), требуемом для жизнедеятельности умеренно термофильных бактерий, с помошью нагревательного элемента и контролера. Для электрохимического контроля потенциала пульпы использовали двухэлектродную систему. Анодный отсек (сплав свинец-сурьма) был отделен от основной камеры керамической мембраной для управления электрохимическими реакциями. В качестве катодного электрода применяли сетку из нержавеющей стали, погруженную в пульпу реактора. Контролер окислительно-восстановительного потенциала, который регулировал постоянный ток между анодом и катодом, использовался для снижения Eh до заданного значения.



Рис. 4. Принципиальная схема реактора [6]: 1 — патрубок для подачи пульпы; 2 — нагревательный элемент с контроллером; 3 — термометр; 4 — Eh-электрод; 5 — патрубок для отвода пульпы; 6 — анодный электрод; 7 распределитель воздуха; 8 — слив пульпы; 9 — катодный электрод; 10 керамическая мембрана; 11 — анодная камера

L. Cancho и соавторы в своей работе [7] исследовали эффективность извлечения меди и цинка из концентрированной халькопиритовой руды методом биовыщелачивания в каскаде биореакторов. На рисунке 5 показана принципиальная схема установки. В состав установки входит контактный чан (А), перистальтический насос (В), для подачи свежей пульпы в первый из трех реакторов. В последующие реакторы пульпа поступает путем перелива. Все реакторы и контактный чан были оборудованы механическими мешалками (М). Каскад заканчивается коллектором для финальной продукции (Р).

В первых трех экспериментах, все емкости, включая контактный чан, имели рабочий объем 2,4 литра. Во всех трех реакторах регулировалась температура. Также вся система была герметична для предотвращения выхода испарений. Температура регулировалась с помощью контроллера, оснащенного датчиками типа термопара (Т). Подача воздуха для культивирования микроорганизмов в реакторы осуществлялась через стеклянные трубки (О), была установлена на уровне 0,5 л/мин и регулировалась цифровым жидкостным манометром (D). В системе подачи воздуха между двумя устройствами была установлена колба (F) для предотвращения обратного хода жидкости.

Последний тест был проведен на усовершенствованной установке. Усовершенствования в основном касались системы перемешивания, в которую были добавлены отбойники и подача воздуха в дно реакторов. Также было увеличено время нахождения пульпы в системе для улучшения адаптации микроорганизмов. Для этого первый реактор был увеличен в объеме вдвое относительно второго и третьего реакторов с 3 л до 6 л.



Рис. 5. Принципиальная схема установки для проточного биовыщелачивания концентрированной халькопиритовой руды [7]: А — контактный чан; В — перистальтический насос; М — мешалка; Т термопара; О — стеклянные трубки; D — жидкостный манометр; F — колба; R1, R2, R3 — реакторы 1, 2 и 3; Р — коллектор финальной продукции

В работах [8—10] изучали извлечение целевых металлов из сульфидных руд методом биовыщелачивания в установках непрерывного

типа. В работе 1997 года [8] использовалась установка, состоящая из четырех емкостей, изготовленных из нержавеющей стали марки 306-L. каждая объемом 22 л. и расположенных каскадом. Пульпа переходила из одной емкости в другую путем перелива. Сырье состояло из пульпы высокой плотности пиритового концентрата (40 % мас. в воде) и потока концентрированной питательной среды. Два потока исходных материалов подавались отдельно в первый резервуар в пропорциях, которые были рассчитаны для получения желаемой концентрации и времени пребывания пульпы в установке. Все биореакторы были идентичны. Отношение высоты к диаметру реактора было равным 1. Каждый содержал четыре внутренних отбойника (с интервалом 90°), прикрепленных к внутренней стенке емкости. Воздух, обогащенный диоксидом углерода (1 % об), подавался под турбину на дно резервуара. Система перемешивания (Robin Industries), установленная на вращающемся валу, состояла из нижней турбины диаметром 110 мм с шестью вертикальными плоскими лопастями для рассеивания воздуха и пропеллера диаметром 160 мм с 3 лопастями для поддержания гомогенности пульпы. Температуру пульпы поддерживали постоянной на уровне 35 °C за счет циркуляции холодной воды через внутренний змеевик из нержавеющей стали для охлаждения и с помощью внешней электронагревательной ленты для нагрева. В каждом резервуаре рН регулировали от 1,3 до 1,5 путем добавления в пульпу раствора известняка 500 г/л CaCO<sub>3</sub>. В конце первоначального эксперимента первый и второй реакторы объемом 22 л были заменены одним реактором объемом 49 л с такими же техническими характеристиками.

В эксперименте 2002 года [9] описана лабораторная установка, состоящая из трех последовательно соединенных реакторов: одного реактора на 50 л и двух на 21 л. Все реакторы были изготовлены из нержавеющей стали марки 304-L, соотношение высоты к диаметру было равным единице. Пульпа состояла из растворенного в воде сульфидного концентрата с высокой концентрацией твердых веществ и концентрированного раствора питательной среды и попадала из одного реактора в следующий самотеком при переполнении рабочего объема. Температура раствора поддерживалась на постоянном уровне 78 °С. Сверху реакторы были герметично закрыты и соединялись с системой конденсации испарений для минимизации потерь жидкости. Перемешивание пульпы в емкостях осуществлялось с помощью комбинированной (аксиально-радиальной) системы мешалок. Под импеллер на дно резервуаров подавался воздух, обогащенный диоксидом углерода. В эксперименте, указанном источнике [9], были следующие начальные рабочие условия: концентрация твердых веществ состав-

162

ляла 4 % по массе; расход воздуха 1000 нл/ч в первом реакторе и 600 нл/ч в остальных; содержание углекислого газа в подаваемом воздухе 1 % по объему; значение рН в первом реакторе поддерживали выше 1,3 за счет регулирования рН в исходной суспензии; скорость перемешивания 350 об/мин во всех емкостях; время пребывания пульпы в первом реакторе составляло 3 дня. В источнике указано, что были созданы четырнадцать различных рабочих условий в течение 6 месяцев; их можно разделить на три основных периода, соответствующих ступенчатому увеличению концентрации твердых веществ.

В эксперименте 2008 года [10] процесс биовыщелачивания в проточном режиме был проведен в лабораторной установке из четырех емкостей из нержавеющей стали марки 304-L: одна 50-литровая емкость (R1) и три 20-литровые (R2, R3, R4). Во всех емкостях отношение высоты к диаметру доведено до 1. Емкости были выставлены в каскад, чтобы при переполнении пульпа перетекала из одного бака в следующий. Подача осуществлялась пульпой высокой плотности из концентрата пирита (40 % мас. пирита в воде) и концентратом питательного вещества. Два этих питающих потока закачивались отдельно в первый бак в пропорции, соответствующей концентрации твердых частиц 20 % для питающей пульпы. Каждый реактор был оборудован конденсатором для предотвращения чрезмерного испарения. Пульпа для выщелачивания перемешивалась составной (осевой/радиальной) системой (так называемая BROGIM-BRGM/MRM), установленной на вращающий вал. Обогащенный СО<sub>2</sub> (1 % об) воздух подавался под турбину в дно реактора.

В каждой емкости pH поддерживалась между 1,2 и 1,5 путем добавления известняковой суспензии 500 г/л CaCO<sub>3</sub>. Стандартная температура была 37 — 38 °C и поддерживалась на одном уровне путем циркулирования холодной воды через внутренние змеевики из нержавеющей стали для охлаждения и электрической нагревательной лентой для нагрева.

Стандартные условия эксплуатации по времени нахождения пульпы, аэрации и перемешивания были следующими: R1 (3 дня, 2000 л/ч, 350 об/мин), R2, R3, R4 (1,3 дня, 900, 700 и 500 л/ч, 390 об/мин). Работа проводилась в виде двух независимых экспериментов, один из которых был нацелен на исследование влияния температуры, а второй — на концентрацию ионов аммония и концентрацию CO<sub>2</sub>.

### Заключение

На основании анализа различных установок для биовыщелачивания сульфидных руд в проточном режиме можно сделать выводы, что конструкции существенно отличаются друг от друга. Присутствуют отличия, как в принципиальных схемах, так и в реализации составных систем установок.

Для сравнения, например, система чанов, выставленная в каскад, легко реализуется в виде лабораторной установки, но в промышленном масштабе не всегда есть возможность расставить чаны большого объема на разной высоте, если этого не позволяет местность. Также при малой скорости перетекания пульпы или при неправильном наклоне соединений между чанами, возможно оседание твердой фазы пульпы внутри соединяющих патрубков и соответственно их засорение, что будет менять динамику процесса биовыщелачивания и нарушать линейность процесса.

Подача новой порции пульпы в дно реактора способствует лучшему смешиванию с пульпой, уже находящейся в процессе биовыщелачивания. В другом случае, подача пульпы сверху реактора, без дополнительных механизмов ее перемешивания, не обеспечивает эффективного и равномерного смешивания, так как можно ожидать ее быстрый перелив в следующий реактор.

Материал изготовления реакторов играет важную роль в проектировании установок. Стеклянные реакторы годятся для лабораторных установок, но изготовление чанов из стекла для укрупненно-лабораторных и тем более промышленных установок представляется сложным в реализации. При изготовлении реакторов из стали необходимо подобрать коррозионностойкую марку или предусмотреть футеровку чанов стойкими материалами к коррозионно-абразивной среде.

Наличие систем измерения и регулирования Eh и pH, а также растворенного кислорода, можно отнести к достоинствам установок, так как они позволяют более точно следить за динамикой процесса биовыщелачивания, но такие системы были использованы не во всех сравниваемых выше установках. Регулирование температуры в некоторых установках было реализовано не только подогревом рабочего раствора, но и, при необходимости, его охлаждением.

Различия можно проследить в системах агитации рабочего раствора: наличие или отсутствие отбойников в реакторах, различное количество и формы импеллеров, а также материал их изготовления, что в очередной раз указывает на отличия в проектировании и построении установок для чанового биовыщелачивания в проточном режиме.

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Балыков А.А., Трухин Ю.П. Исследования бактериально-химического выщелачивания сульфидной медно-никелевой руды в проточном режиме // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2014. № S2. С. 290 – 299.

2. Каравайко Г.И., Росси Дж., Агате А., Грудев С., Авакян З.А. Биогеотехнология металлов. Практическое руководство. М.: центр международных проектов ГКНТ, 1989. 375 с.

3. Weston J.M. Continuous biological leaching of copper from a chalcocite ore and concentrate in a saline environment: A thesis submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of master of applied science. The University of British Columbia. 1995. 143 p.

4. Borja D., Nguyen K.A., Silva R.A., Ngoma E., Petersen J., Harrison S.T.L., Park J.H., Kim H. Continuous bioleaching of arsenopyrite from mine tailings using an adapted mesophilic microbial culture // Hydrometallurgy. 2019. V. 187. pp. 187 – 194.

5. *Silverman M.P., Lundgren D.G.*, 1959. Studies on the chemoautotrophic iron bacterium Ferrobacillus ferrooxidans: I. An improved medium and a harvesting procedure for securing high cell yields. J. Bacteriol. 77 (5), 642.

6. Lotfalian M., Ranjbar M., Fazaelipoor M.H., Schaffie M., Manafi Z. The effect of redox control on the continuous bioleaching of chalcopyrite concentrate // Minerals Engineering. 2015. V. 81. pp. 52–57.

7. Cancho L., Blázquez M.L., Ballester A., González F., Muñoz J.A. Bioleaching of a chalcopyrite concentrate with moderate thermophilic microorganisms in a continuous reactor system // Hydrometallurgy. 2007. V. 87. pp. 100 – 111.

8. d'Hugues P., Cezaco P., Cabralg T., Battagliao F., Truong-meyert X.M., Morins D. Bioleaching of a cobaltiferous pyrite: a continuous laboratory-scale study at high solids concentration // Minerals Engineering. 1997. V. 10. no. 5. pp. 507 – 527.

9. d'Hugues P., Foucher S., Galle'-Cavalloni P., Morin D. Continuous bioleaching of chalcopyrite using a novel extremely thermophilic mixed culture // International Journal of Mineral Processing. 2002. V. 66. pp. 107-119.

10. d'Hugues P., Joulian C., Spolaore P., Michel C., Garrido F., Morin D. Continuous bioleaching of a pyrite concentrate in stirred reactors: population dynamics and exopolysaccharide production vs. bioleaching performance // Hydrometallurgy. 2008. V. 94. pp. 34 – 41.

### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРЕ

Рындов Денис Петрович — младший научный сотрудник, ryndovd@gmail.com, Научно-исследовательский геотехнологический центр Дальневосточного отделения Российской академии наук (НИГТЦ ДВО РАН)

### Ryndov D.P.

Set-ups for vat bioleaching sulphide ores in continuous mode

**Abstract:** Bioleaching of sulphide ores in continuous reactors setups with mechanical stirring is characterized by stable values of the main microbiological and physicochemical parameters of the process, which makes it possible to more efficiently extract the target

components from mineral materials. This article provides examples of laboratory, semiindustrial and pilot-industrial set-ups for continuous vat bioleaching.

Key words: vat bioleaching, sulphide ore, stirred tank reactor, continuous mode.

*For citation:* Ryndov D.P. Set-ups for vat bioleaching sulphide ores in continuous mode. MIAB. Mining Inf. Anal. Bull. 2020;12/46:155-166. [In Russ] DOI: 10.25018/0236-1493-2020-12-46-155-166.

# REFERENCES

1. Balykov A.A., Truhin Yu.P. Studies of bacterial-chemical leaching of sulfide copper-nickel ore in the flow mode. *MIAB. Mining Inf. Anal. Bull.* 2014. no. S2. pp. 290–299. [In Russ]

2. Karavajko G.I., Rossi Dzh., Agate A., Grudev S., Avakyan Z.A. *Biogeotekhnologiya metallov* [Biogeotechnology of metals]. Prakticheskoe rukovodstvo. Moscow: centr mezhdunarodnyh proektov GKNT, 1989. 375 p. [In Russ]

3. Weston J.M. Continuous biological leaching of copper from a chalcocite ore and concentrate in a saline environment: A thesis submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of master of applied science. The University of British Columbia. 1995. 143 p.

4. Borja D., Nguyen K.A., Silva R.A., Ngoma E., Petersen J., Harrison S.T.L., Park J.H., Kim H. Continuous bioleaching of arsenopyrite from mine tailings using an adapted mesophilic microbial culture. *Hydrometallurgy*. 2019. V. 187. pp. 187 – 194.

5. Silverman, M.P., Lundgren, D.G., 1959. Studies on the chemoautotrophic iron bacterium Ferrobacillus ferrooxidans: I. An improved medium and a harvesting procedure for securing high cell yields. J. Bacteriol. 77 (5), 642.

6. Lotfalian M., Ranjbar M., Fazaelipoor M.H., Schaffie M., Manafi Z. The effect of redox control on the continuous bioleaching of chalcopyrite concentrate. Minerals Engineering. 2015. V. 81. pp. 52–57.

7. Cancho L., Blázquez M.L., Ballester A., González F., Muñoz J.A. Bioleaching of a chalcopyrite concentrate with moderate thermophilic microorganisms in a continuous reactor system. *Hydrometallurgy*. 2007. V. 87. pp. 100–111.

8. d'Hugues P., Cezaco P., Cabralg T., Battagliao F., Truong-meyert X.M., Morins D. Bioleaching of a cobaltiferous pyrite: a continuous laboratory-scale study at high solids concentration. Minerals Engineering. 1997. V. 10. no. 5. pp. 507 – 527.

9. d'Hugues P., Foucher S., Galle'-Cavalloni P., Morin D. Continuous bioleaching of chalcopyrite using a novel extremely thermophilic mixed culture. International Journal of Mineral Processing. 2002. V. 66. pp. 107 – 119.

10. d'Hugues P., Joulian C., Spolaore P., Michel C., Garrido F., Morin D. Continuous bioleaching of a pyrite concentrate in stirred reactors: population dynamics and exopolysaccharide production vs. bioleaching performance. *Hydrometallurgy*. 2008. V. 94. pp. 34-41.

# INFORMATION ABOUT THE AUTHOR

*Ryndov D.P.,* Research Assistant, ryndovd@gmail.com, Research Geotechnological Center Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Russia.

ГИАБ. Горный информационно-аналитический бюллетень / MIAB. Mining Informational and Analytical Bulletin, 2020;12/46:167–185

### УДК 66.061.34+579.66+550.72

# Т.С. Хайнасова, Ю.П. Трухин БИОВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ СУЛЬФИДНОЙ КОБАЛЬТ-МЕДНО-НИКЕЛЕВОЙ РУДЫ В СИСТЕМЕ ПРОТОЧНЫХ РЕАКТОРОВ

Аннотация: Биовыщелачивание в системе проточных реакторов может способствовать эффективному извлечению металлов. Коммерческая переработка подобным способом осуществляется, в основном, в отношении руд и концентратов для извлечения меди и золота. Цель настоящей работы — исследовать процесс биовыщелачивания высокосортной сульфидной кобальт-медно-никелевой руды в системе перемешивающих реакторов в проточном режиме при различной скорости протока пульпы (600 мл/сут, 1200 мл/сут и 2700 мл/сут). Приведены сравнительные результаты исследования кинетики извлечения никеля, меди и кобальта. Средние концентрации металлов в жидкой фазе растворе соответственно составляли 9.04, 0.44 и 0.22 г/л. Показано, что процесс позволял селективно извлекать до 65% никеля и до 58% кобальта. Медь слабо подвергалась биовыщелачиванию (до 20%). Наилучшие результаты были получены при самой низкой скорости протока (600 мл/сут). Однако из-за небольшой разницы в извлечении металлов в варианте 600 мл/сут и варианте 1200 мл/сут оптимальной скоростью протока пульпы для используемой в эксперименте установки считали 1200 мл/сут. что соответствовало времени нахождения пульпы в системе реакторов 15 суток.

**Ключевые слова**: биовыщелачивание, реакторы с механическим перемешиванием, сульфидная руда, никель, медь, кобальт/

**Для цитирования**: Хайнасова Т.С., Трухин Ю.П. Биовыщелачивание сульфидной кобальт-медно-никелевой руды в системе проточных реакторов // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2020. – № 12 (специальный выпуск 46). – С. 167–185. DOI: 10.25018/0236-1493-2020-12-46-167-185.

### 1. Introduction

High-grade base-metal deposits are less commonly discovered; therefore, mining companies are developing low-grade ore deposits to maintain production levels [1]. The companies are using various technologies to extract valuable components from low-grade ores. Sulphides are mostly concentrated and then processed at high temperature [2]. Watling [2] noted two groups of ores that are difficult to process using conventional technologies. These are ores in which pentlandite occurs in pyrrhotite and the ores which called Duluth Gabbro. The aerated stirred reactors have been shown to increase the productivity and the efficiency of bioleaching [3]. The continuity of such a process makes it possible to control the change more effectively in the main parameters and maintain the bacterial culture in the exponential growth phase. Higher capital and operating costs of reactors limit their application to the processing of high-grade ores and concentrates [3].

Most existing commercial plants that operate with stirred reactors are used to extract gold [3]. There are several studies of bioleaching of highgrade and low-grade nickel, copper and cobalt bearing sulphide and laterite ores and concentrates, projecting various technologies for both laboratory and pilot scale studies [4-13]. However, empirical studies of bioleaching of copper-bearing ore in a continuous reactor system are scarce [3, 14, 15], and there are practically no studies for nickel- and cobalt-bearing ores.

There is BioNIC<sup>®</sup> bioleaching technology as an alternative to the traditional processing of nickel sulphide concentrates [2]. The technology is the extension of the BIOX<sup>™</sup> process in which mixed cultures including *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *A. thiooxidans* and *Leptospirillum ferrooxidans* were used. The bacteria were adapted to the nickel concentrate. The technology has been tested in a pilot plant at BHP-Biliton's Queensland Nickel Yabulu Refinery (Australia) with extraction more than 90% Ni and 85% Co [2].

The composition of the cobalt-copper-nickel sulphide ore from the Shanuch deposit (Kamchatka Territory, Russia) used in this test contains basic minerals such as pyrrhotite, pentlandite and chalcopyrite. This ore is difficult to process by conventional techniques due to the presence of pentlandite tightly associated with pyrrhotite, whose content is large. In this regard, this work aims to investigate the bioleaching process of high-grade cobalt-copper-nickel sulphide ore in a system of stirring reactors operating in a continuous mode.

### 2. Materials and methods

### 2.1. Ore

The high-grade cobalt-copper-nickel sulphide ore used in this test was obtained from the Shanuch deposit (Kamchatka Territory, Russia). The mineralogical composition of the ore was determined using X-ray diffraction (XRD) analyses (Rigaku Ultima IV, Japan), which showed the presence of pyrrhotite (85-90%) as the main phase, and pentlandite (5-6%), chalcopyrite (2-5%) and violarite (0,2-0,5%) as minor phases.

The chemical analysis of the ore sample was performed using an atomic absorption spectrophotometer (AAS, Shimadzu Model AA-6300), with the following results obtained: Ni 4.79%, Cu 0.75%, and Co 0.12%. The ore sample was crushed to a particle size of 125 microns.

### 2.2. Microbial culture

The aboriginal microbial culture used in this test was isolated from oxidized leach cap (oxidized zone) from the Shanuch deposit. The microorganisms were grown in a 500 ml Erlenmeyer flask at a temperature of 28 °C and pH of 1.8 in a Silverman-Lundgren medium [16], modified without iron sulfate, with the following chemical composition: 3 g/l (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 0.1 g/l KCl; 0.5 g/l K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>; 0.5 g/l MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O; 0.01 Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. The partially oxidized ore was used as the energy substrate at a pulp density of 7.69% w/v. The enrichment culture was also adapted to increase the pulp density (4.76%, 9.09%, 16.67% w/v) used in the test ore at 30 °C in bench scale stirred-tank reactors (2 *l*).

DNA extraction, PCR amplification, sequencing, bioinformatics data processing, and interpretation of the results was carried out in collaboration with the Institute for cellular and intracellular symbiosis of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (Persistence of Microorganisms, Orenburg, Russia). The total DNA for the sample was extracted by mechanical homogenization in combination with enzymatic lysis [17]. DNA libraries for sequencing were created using the Illumina protocol (http://support.illumina. com/documents/documentation/chemistry documentation/16s/16s-metagenomic-library-prep-quide-15044223-b.pdf). Primers SD-Bact-0341-bS-17 and SD-Bact-0785-aA-21 were used to amplify the variable region V3-V4 for the 16S rRNA gene [18]. The PCR procedure was performed using a thermal cycler for amplification of T100 nucleic acids (Bio-Rad Laboratories, USA) as follows: an initial denaturation at 95 °C for 3 min, followed by 25 cycles of denaturation at 95 °C for 30 s, annealing at 56 °C for 30 s, elongation at 72 °C for 30 s, and a final extension at 72 °C for 5 min. Sequencing was performed using a system used for automatic sequencing, brand MiSeq (Illumina, USA). For this purpose, a MiSeq Reagent Kit V3 was used for pair-terminal reading of 2 × 300 bp. The microbial taxa were determined using the RDP database. It was shown that the culture was primarily composed of Acidithiobacillus ferrooxidans, Acidiphilium spp. and uncultured microorganisms [19].

### 2.3 Continuous bioleaching set-up

Fig. 1 shows the continuous bioleaching set-up used. This consists of a feeding tank (F), a peristaltic pump (PP) to supply fresh pulp to the first of four mechanically stirred reactors in a cascade arrangement (R1, R2, R3, R4), and a collector for the final product (P). The pulp was transferred by overflow from reactor to reactor [20].

In the continuous bioleaching experiment, the feeding tank has an effective capacity of 9 l, and each mechanically stirred reactor has an effective capacity of 4.5 l. The pulp was prepared in the feeding tank. The ore



**Fig. 1.** Continuous bioleaching set-up: F – feeding tank; R1-R4 – cascade of reactors; P – collector for the final product; M – gear motor; PP – peristaltic pump; T – temperature controller; A – air supply [20]

and a nutrient medium were mixed into the feeding tank without heating and aeration. The reactors were thermostatted and closed to avoid evaporation of the solution, the systems were maintained at a constant temperature of 30 °C using a temperature controller (T). The feeding tank was operated at an ambient temperature (22.5 °C). The air supply for the bacterial growth (2000 ml/min) was maintained and injected into the reactors through plastic tubes (A). Gear motors (M) rotating at a speed of 90 rpm were used to stir the pulp. Continuous flow was provided using a peristaltic pump, which was programmed to feed the pulp 8 times a day depending on the desired residence time.

### 2.4. Experimental procedure

The continuous experiment was preceded by a filling of ore and a solution of the mineral salts of the nutrient medium of Silverman and Lundgren without iron sulfate and inoculum into reactor 1 (R1) (Table 1, see initial operating conditions before tests for R1). The ratio of the solid phase to liquid phase in the pulp was 1:5 (w/w), and the ratio of the inoculum to the nutrient medium was 1:3 (v/v). The weight of the pulp at the beginning of the process was 5822 g, with a pulp density of 1.12 g/ml. Stirring of the pulp was carried out at a speed of 90 rpm and temperature of 30 °C, with air blowing at 2000 ml/min for 20 days to enable the growth and adaptation of the microorganisms to the process.

The ore and the solution of Silverman and Lundgren mineral salts without iron sulfate was placed into the feeding tank on the 21st day (table 1, see initial operating conditions before tests for the feeding tank). The pulp was stirred in the feeding tank at the same speed of 90 rpm and a temperature of 22.5 °C. The pulp from the feeding tank was fed to the first reactor and subsequent reactors (R2–R4) at a flow rate of 1200 ml/day. All four reactors were filled with the pulp within 14 days and 16 hours after the start of supplying fresh pulp from the feeding tank. An important parameter was the residence time of the pulp flow rate through the reactor cascade was varied as follows: 600 ml/day, 1200 ml/day, and 2700 ml/day.

Table 1

#### Initial operating conditions before tests

	Feeding tank	R1	R2	R3	R4
Ni input (% in ore, w/w)	4.79	4.79			
Cu input (% in ore, w/w)	0.75	0.75			
Co input (% in ore, w/w)	0.12	0.12			
Ore (%, w/w)	16	16			
pН	3.73	1.57			
Eh (mV)	139	455			
Microbial culture (cells/ml)	-	1.8·10 <sup>9</sup>			
Fe <sub>total</sub> (g/l)	0.22	26.57			
Fe <sup>3+</sup> (g/l)	0	25.75			
Fe <sup>2+</sup> (g/l)	0.22	0.82			
Ni <sup>2+</sup> (g/l)	0.44	14.1			
Cu <sup>2+</sup> (g/l)	0.001	0.58			
Co <sup>2+</sup> (g/l)	0.01	0.35			
Agitation speed (rpm)	90	90			
Temperature (°C)	22.5	30			

Redox potential, pH, bacterial population, temperature, the ratio of the solid and liquid phases of the pulp, pulp density, liquid density and metal concentration (Ni, Cu, Co, Fe) were all measured throughout the tests. The pH and redox potential were measured using a portable Kelilong PH-099-KL pH and Eh multi-monitor (Kelilong Electron Co., Ltd, China). The number of cells was directly counted under a phase-contrast microscope («Micromed 3 var. 3-20», China). The concentration of the metals was measured with an atomic absorption spectrophotometer (AAS, Shimadzu Model AA-6300, Japan).

### 3. Results and discussion

The main aim of the experiment was to study the continuous bioleaching of high-grade polymetallic ore in a cascade of mechanically stirred reactors. The experiment included three stages, which are associated with a variation in pulp flow rate and residence time. First, the bioleaching was carried out at 15 days residence time, and, then, sequentially at 7 days and 30 days residence times, respectively. The dependence of the parameters used for the bioleaching (pH, Eh, cell concentration and metal concentration) in the feeding tank and reactors on the flow rate was shown in fig. 2-9. The parameters were continuously monitored from the beginning of the bioleaching process. Table 2 presents the average values obtained for the parameters for all three tests.

Pyrrhotite (Fe<sub>1-x</sub>S) is frequently the primary component of coppernickel ores [2], which was also observed in the studied ore. Fe<sub>1-x</sub>S constitutes up to 90% of ore minerals. This mineral is characterized by acid consumption in oxidation reactions. Watling [2] presents the following pyrrhotite oxidation reactions:

$$4FeS + 3O_2 + 2H_2O \rightarrow 4FeOOH + 4S^\circ;$$

$$FeS + H_2SO_4 \rightarrow FeSO_4 + H_2S;$$

$$FeS + 5O_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow 4FeSO_4 + 2S^\circ + 2H_2O;$$

$$4FeS + 9O_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow 2Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O;$$

$$FeS + Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow 3FeSO_4 + S^\circ.$$

The second most abundant mineral, pentlandite  $((NiFe)_9S_8)$ , is oxidized in the presence of sulfuric acid and ferric iron according to the following reactions presented by Watling [2]:

$$\begin{split} 8(\text{NiFe})_9\text{S}_8 + 141\text{O}_2 + 26\text{H}_2\text{SO}_4 &\rightarrow 36\text{NiSO}_4 + 18\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 18\text{H}_2\text{O}; \\ 2(\text{NiFe})_9\text{S}_8 + 18\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 &\rightarrow 45\text{FeSO}_4 + 16\text{S}^\circ + 9\text{NiSO}_4. \end{split}$$

The oxidation of chalcopyrite (CuFeS<sub>2</sub>) is described as follows [21]:

$$4\text{CuFeS}_2 + 17\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 4\text{CuSO}_4 + 2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{H}_2\text{O};$$
$$\text{CuFeS}_2 + 2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{CuSO}_4 + 5\text{FeSO}_4 + 2\text{S}^\circ.$$

The oxidation of violarite (FeNi<sub>2</sub>S<sub>4</sub>) is described as follows [2]:

$$2\text{FeNi}_2\text{S}_4 + \text{H}_2\text{O} + 15.5\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 4\text{NiSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4;$$
  
 $\text{FeNi}_2\text{S}_4 + 9\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NiSO}_4 + 19\text{FeSO}_4 + 2\text{S}^\circ + 8\text{H}_2\text{SO}_4.$   
72

In this case, ferrous sulfate and elemental sulfur formed in the reactions are oxidized in the presence of microorganisms according to the following reactions [2]:

$$4FeSO_4 + O_2 + H_2SO_4 \xrightarrow{\text{bioassisted}} 2Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O;$$
  
$$2S^\circ + 3O_2 + 2H_2O \xrightarrow{\text{bioassisted}} 2H_2SO_4.$$

Bioleaching microorganisms are acidophiles; therefore, maintaining a correct and constant pH value for the solution was an essential condition for the growth of such microorganisms. Values of pH between 2.0 - 2.5 are optimal for the bacterial oxidation of ferrous iron and sulphide minerals [22]. During all the experiments, no acid was added. In all the tests, the pH in the reactors was below 3 and varied depending on the reactor and flow rate (Fig. 2). It was found that the pH decreased from the first (R1) reactor to the fourth reactor (R4) in the tests. The lowest values were found in the third (R3) and fourth (R4) reactors, indicating a good sulfur-oxidizing activity for the microorganisms. Table 2 shows that the average pH values in the reactors were 1.66 and 1.60, respectively. The high pH values in the pulp liquid phase were observed at the highest flow rate in all the reactors, particularly in the first (R1) and second (R2) reactors. This observation can be explained by the fact that the acid entering the pulp with the nutrient medium reacted with the ore and contributed to leaching solution alkalization. This reaction was confirmed by empirical studies [2] and previous preliminary laboratory experiments conducted in a batch mode, in flasks and reactors. This also indicates the adverse effect of a flow rate of 2700 ml/day for the sulphur-oxidizing activity of the microorganisms.



Fig. 2. The variation in pH over time with respect to the flow rate

4

#### Average values for the test parameters

	Feeding tank	R1	R2	R3	R4
Test 1: ft	low rate of 12	200 ml/day, i	residence tin 11 days	ne of 15 days	δ,
рН	2.73	2.22	1.74	1.59	1.56
Eh (mV)	231	289	390	416	426
Microbial culture	-	1.1.109	1.5·10 <sup>9</sup>	1.3·10 <sup>9</sup>	9.8·10 <sup>8</sup>
$Fe_{\alpha}$ ( $\alpha/1$ )	1.09	1.74	4.85	8.31	11.10
$Fe^{3+}$ (g/l)	0.23	1.11	4.56	7.96	10.94
$Fe^{2+}(a/l)$	0.80	0.51	0.16	0.14	0.07
$Ni^{2+}(q/l)$	1.53	3.89	6.02	7.76	9.01
$Cu^{2+}(a/l)$	0.25	0.28	0.33	0.35	0.38
Co <sup>2+</sup> (g/l) Agitation speed (rpm)	0.04 90 22.5	0.10 90 30	0.15 90 30	0.19 90 30	0.22 90 30
Test 2: j	low rate of 2 test	700 ml/day, ting time of	residence tii 16 days	ne of 7 days	,
pН	2.95	2.58	2.18	1.84	1.71
Eh (mV)	213	243	312	363	385
Microbial culture (cells/ml)	-	1.0·10 <sup>9</sup>	1.8·10 <sup>9</sup>	1.4·10 <sup>9</sup>	1.0·10 <sup>9</sup>
Fe <sub>total</sub> (g/l)	0.47	1.05	1.74	3.29	4.56
Fe <sup>3+</sup> (g/l)	0.16	0.43	1.43	3.16	4.54
Fe <sup>2+</sup> (g/l)	0.31	0.62	0.31	0.13	0.02
Ni <sup>2+</sup> (g/l)	0.92	2.04	3.47	4.78	6.14
Cu <sup>2+</sup> (g/l)	0.16	0.20	0.22	0.24	0.27
Co <sup>2+</sup> (g/l) Agitation speed (rpm) Temperature (°C)	0.02 90 22.5	0.05 90 30	0.09 90 30	0.12 90 30	0.15 90 30
Test 3: j	flow rate of 6 tes	00 ml/day, r ting time of .	esidence tim 25 days	e of 30 days	,
pН	2.82	2.08	1.73	1.55	1.52
Eh (mV)	219	293	368	411	416
Microbial culture (cells/ml)	-	1.1·10 <sup>9</sup>	1.5·10 <sup>9</sup>	1.8·10 <sup>9</sup>	1.6·10 <sup>9</sup>
Fe <sub>total</sub> (g/l)	1.32	4.00	6.24	10.77	12.00
Fe <sup>3+</sup> (q/l)	0.23	1.07	5.31	10.51	11.79

	Feeding tank	R1	R2	R3	R4
Fe <sup>2+</sup> (g/l)	1.09	2.92	0.91	0.24	0.22
Ni <sup>2+</sup> (g/l)	0.93	3.80	6.34	7.72	8.94
Cu <sup>2+</sup> (g/l)	0.27	0.40	0.44	0.44	0.43
Co <sup>2+</sup> (g/l) Agitation speed	0.02	0.10	0.16	0.19	0.22
(rpm)	90	90	90	90	90
Temperature (°C)	22.5	30	30	30	30

The redox potential (Eh) characterizes the intensity of the oxidative processes; in all the reactors, this value did not exceed 470 mV (fig. 3). The highest values were found in R2, R3, and R4 reactors at all flow rates (fig. 3, Table 2). Comparing with other tests, the test at the 600 ml/day rate gave a maximal value of Eh (463 mV). The average Eh for different flow rates was equal to the maximal value of 426 mV at the 1200 ml/day rate. Redox potential was decreased at the highest flow rate. This shows the negative effect of a high flow rate on the rate of leaching.



Fig. 3. The variation in redox potential (Eh) over time with respect to the flow rate

The microorganism concentration is one of the important factors that determines the success of the process and the stability of the kinetic parameters. The concentration of microbial cells in reactors with mechanical stirring can be high: of the order of  $10^3 - 10^9$  cells/ml and even higher [23]. In continuous bioleaching conditions, it is important to maintain the

End of table 2

required amount of biomass. The number of bacterial cells in all three tests ranged from  $10^8 - 10^9$  cells/ml (fig. 4, table 2), which is dependent on the optimal choice of flow rates. The expected highest amount of cell biomass in the reactors was observed mainly at the lowest flow rate (600 ml/day). A decrease in cell concentration was observed at higher flow rates, which could be associated with the removal of microorganisms with pulp flow and the creation of less favourable conditions for microbial growth. A decrease in cell concentration the R1 to R4 reactor was also observed; this was most pronounced at a flow rate of 1200 ml/day.



Fig. 4. The variation in microbial concentration over time with respect to the flow rate

The variation in the metal concentration (g/l) was reflected in fig. 5–9 for all experiments. It was shown that there is an increasing order in the concentration of Ni, Cu, and Co from the R1 to R4 reactor (fig. 5–7, table 2). The average concentration of Ni at the outlet from the R4 reactor was 8.94 g/l, 9.01 g/l, and 6.14 g/l at pulp flow rates of 600 ml/day, 1200 ml/day, and 2700 ml/day, respectively. The average concentration of Co and Cu in the R4 reactor was 0.22 g/L, 0.22 g/L, and 0.15 g/L and 0.43 g/L, 0.38 g/L, and 0.27 g/L at 600 ml/day, 1200 ml/day, and 2700 ml/day, respectively. Table 2 shows that the average Ni concentration in almost all the reactors reached a maximum at a flow rate of 1200 ml/day. A different trend was observed for Co and Cu. The highest average concentrations for these metals were found at a flow rate of 600 ml/day.

The increase in ferric and total iron concentrations was one of the indicators of the bioleaching efficiency of pyrrhotite in the ore and the iron-oxidizing activity of microorganisms. An increase in the total iron concentration was established together with a decrease in the concentration of ferrous iron from reactor R1 to R4. The highest concentration of ferric and total iron was marked at flow rates of 600 ml/day and 1200 ml/day, respectively (fig. 8–9, table 2).



Fig. 5. The variation in nickel concentration over time with respect to the flow rate



Fig. 6. The variation in copper concentration over time with respect to the flow rate

Various authors have calculated the metals bioleaching efficiencies using different formulas for the extraction and material balance [3, 14, 24].







Fig. 8. The variation in ferric iron concentration over time with respect to the flow rate

In the present work, the metal extraction rate (Ni, Cu, Co) from the ore to liquid phase of the pulp was determined as the ratio of the mass of metal entering per unit time with the liquid phase of the pulp from reactor R4 to the collector for the final product (P) to the mass of metal entering the feeding tank per unit time with the ore. Given the quasistationary nature of the continuous process of bioleaching in the cascade of mechanically stirred reactors, this determination allows one to establish the fraction of the

metal mass passing from the ore that was fed to the input of the continuous bioleaching set-up in the liquid phase of the technological solution obtained at the output from the continuous bioleaching set-up. Samples (points) were selected to calculate the metal extraction, provided that the process was stationary in terms of metal concentration.



Fig. 9. The variation in total iron concentration over time with respect to the flow rate

It was found that the process allows selective extraction of nickel and cobalt during the experiment (table 3), while the copper was slightly dissolved. This fact was observed in preliminary laboratory studies with flasks.

Flow rate, ml/day	Residence time, day	Extraction, %				
		Ni	Cu	Co		
600	30	65	20	53		
1200	15	58	16	58		
2700	7	46	13	48		

Residence time and metal extraction in the continuous bioleaching of cobaltcopper-nickel sulphide ore

As expected, the flow rate and residence time influenced the degree of metal extraction. From Table 3, it follows that the maximum recovery of metals from the ore (65% Ni, 20% Cu and 58% Co) as observed at flow rates of 600 ml/day and 1200 ml/day when residence times of the pulp in the reactor system were 30 days and 15 days, respectively. At a higher flow rate (2700 ml/day), it was observed that the residence time was in sufficient for deep bioleaching of the ore.

Taking into account the rate of change in the metal concentration (Ni, Cu, Co, and Fe) per unit time in the liquid phase of the pulp during the tests, the ore decomposition process was more effective at a flow rate of 600 ml/day. The concentration of the metals in all the reactors was maximum at this flow rate. Thus, the growth rate of the Ni concentration in the solution of the R4 reactor at 600 ml/day, on average, was 218 mg/l/day; for Cu, Co, and Fe, the growth rates were 11 mg/l/day, 5 mg/l/day, and 760 mg/l/day, respectively. The metal concentrations were found to be much lower at other flow rates.

Nevertheless, based on Figure 10 and Table 3, the optimal flow rate for this continuous bioleaching set-up was experimentally determined to be 1200 ml/day because an increase in the residence time caused by reducing the flow rate by 2 times slightly increased the degree of metal extraction and did not contribute to the deep destruction of the ore.



Fig. 10. Dependence of metal extraction on flow rate and residence time

Thus, at a flow rate of 1200 ml/day and residence time of 15 days, 58% of Ni and Co extractions are obtained. The following technological parameters for the leaching solution were observed on average at the plant outlet: pH 1.57, Eh 432 mV, cell number  $1.1 \cdot 10^9$  cells/ml, 11 g/L Fe<sub>total</sub>, 11 g/L Fe<sup>3+</sup>, 9 g/L Ni, 0.38 g/L Cu and 0.22 g/L Co.

# 4. Conclusions

Based on the continuous bioleaching of high-grade polymetallic ore in a cascade of mechanically stirred reactors, it was shown that such a process allowed for the selective recovery of up to 65% nickel and 58% cobalt, while copper was only slightly leached (up to 20%). The highest values of metal recovery were noted at pulp flow rates of 600 ml/day and 1200 ml/day. However, due to the slight difference in the extraction of the metals, the optimal pulp flow rate for this installation was considered to be 1200 ml/day, which corresponded to 15 days of time spent in the reactor system.

Improving the condensation system and returning the pulp liquid phase to the reactors, as well as changing the configuration of the agitators and modernizing the aeration system, could have a positive effect on the degree of metal recovery.

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cameron R.A., Lastra, R., Gould W.D., Mortazavi S., Thibault Y., Bedard P.L., Morin L., Koren D.W., Kennedy K.J. Bioleaching of six nickel sulphide ores with differing mineralogies in stirred-tank reactors at 30 °C // Minerals Engineering. 2013. V. 49. pp. 172–183.

2. *Watling H.R.* The bioleaching of nickel-copper sulfides // Hydrometallurgy. 2008. V. 91. pp. 70-88.

3. Cancho L., Blázquez M.L., Ballester A., González F., Muñoz J.A. Bioleaching of a chalcopyrite concentrate with moderate thermophilic microorganisms in a continuous reactor system // Hydrometallurgy. 2007. V. 87. pp. 100 - 111.

4. Coto O., Galizia F., Hernández I., Marrero J., Donati E. Cobalt and nickel recoveries from laterite tailings by organic and inorganic bio-acids // Hydrometallurgy. 2008. V. 94. pp. 18-22.

5. *Watling H.R.* The bioleaching of sulphide minerals with emphasis on copper sulphides – A review // Hydrometallurgy. 2006. V. 84. pp. 81–108.

6. *Watling H.R., Elliot A.D., Maley M.*, van *Bronswijk W., Hunter C.* Leaching of a low-grade, copper-nickel sulfide ore. 1. Key parameters impacting on Cu recovery during column bioleaching // Hydrometallurgy. 2009. V. 97. pp. 204-212.

7. Zhen S., Yan Z., Zhang Y., Wang J., Qin W. Column bioleaching of a low grade nickel-bearing sulfide ore containing high magnesium as olivine, chlorite and antigorite // Hydrometallurgy. 2009. V. 96. pp. 337–341.

8. *Cruz F.L.S., Oliveira V.A., Guimarães D., Souza A.D., Leão V.A.* High-temperature bioleaching of nickel sulfides: thermodynamic and kinetic implications // Hydrometallurgy. 2010. V. 105. pp. 103 – 109.

9. Yang C., Qin W., Lai S., Wang J., Chang Z. Bioleaching of a low grade nickel-copper-cobalt sulfide ore // Hydrometallurgy. 2011. V. 106. pp. 32-37.

10. Cameron R.A., Lastra R., Mortazavi S., Bedard P.L., Kennedy K.J. Bioleaching of a low-grade ultramafic nickel sulphide ore in stirred-tank reactors at elevated pH // Hydrometallurgy. 2009. V. 97. pp. 213–220.

11. Cameron R.A., Lastra R., Mortazavi S., Gould W.D., Kennedy K.J. Elevated-pH bioleaching of a low-grade ultramafic nickel sulphide ore in stirred-tank reactors at 5 to 45 °C // Hydrometallurgy. 2009. V. 99. pp. 77–83.

12. Ahmadi A., Khezri M., Abdollahzadeh A.A., Askari M. Bioleaching of copper, nickel and cobalt from the low grade sulfidic tailing of Golgohar Iron Mine, Iran // Hydrometallurgy. 2015. V. 154. pp. 1–8.

13. Nasab M.H., Noaparast M., Abdollahi H., Amoozegar M.A. Indirect bioleaching of Co and Ni from iron rich laterite ore, using metabolic carboxylic acids generated by P. putida, P. koreensis, P. bilaji and A. niger // Hydrometallurgy. 2020. V. 193. 105309.

14. Weston J.M. Continuous biological leaching of copper from a chalcocite ore and concentrate in a saline environment. A thesis submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of master of applied science. The University of British Columbia. 1995.143 p.

15. d'Hugues P., Foucher S., Galle-Cavalloni P., Morin D. Continuous bioleaching of chalcopyrite using a novel extremely thermophilic mixed culture // International Journal of Mineral Processing. 2002. V. 66. pp. 107–119.

16. Silverman M.P., Lundgren D.G. Studies on the chemoautotrophic iron bacterium Ferrobacillusferrooxidans I. An improved medium and a harvesting procedure for securing high cell yields // Journal of Bacteriology. 1959. V. 77. pp. 642–647.

17. Белькова Н.Л. Модифицированная методика выделения суммарной ДНК из водных проб и грунтовых вытяжек методом ферментативного лизиса. В кн.: Молекулярно-генетические методы анализа микробных сообществ. Разнообразие микробных сообществ внутренних водоемов России: учебно-методическое пособие. Ярославль: Изд-во ООО «Принтхаус», 2009. С. 53–63.

18. Klindworth A., Pruesse E., Schweer T., Peplies J., Quast C., Horn M., Glöckner F.O. Evaluation of general 16S ribosomal RNA gene PCR primers for classical and next-generation sequencing-based diversity studies // Nucleic Acids Research. 2013. V. 41. pp. 1-11.

19. Хайнасова Т.С., Пашкевич Р.И. Таксономический анализ культуры ацидофильных хемолитотрофных микроорганизмов, принимающей участие в биовыщелачивании сульфидной руды месторождения Шануч // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2019. № 10(1). С. 28–33.

20. Балыков А.А., Трухин Ю.П. Исследование бактериально-химического выщелачивания сульфидной медно-никелевой руды в проточном режиме. Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). Отдельный выпуск «Камчатка». 2014. № ОВ2. С. 290 – 299.

21. Jonglertjunya W. Bioleaching of chalcopyrite. PhD thesis. The University of Birmingham. 2003. 265 p.

22. *Bosecker K*. Bioleaching: metal solubilization by microorganisms // FEMS microbiology reviews. 1997. V. 20. pp. 591–604.

23. Das T., Ayyappan S., Chaudhury G.R. Factors affecting bioleaching kinetics of sulfide ores using acidophilic microorganisms // Biometals. 1999. V. 12(1). pp. 1-10.

24. Borja D., Nguyena K.A., Silva R.A., Ngoma E., Petersen J., Harrison S.T.L., Park J.H., Kim H. Continuous bioleaching of arsenopyrite from mine tailings using an adapted mesophilic microbial culture. Hydrometallurgy. 2019. V. 187. pp. 187–194. MAS

# ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

*Хайнасова Татьяна Сергеевна*<sup>1</sup> — кандидат биологических наук, старший научный сотрудник, khainasova@yandex.ru;

*Трухин Юрий Петрович*<sup>1</sup> — доктор геолого-минералогических наук, профессор, главный научный сотрудник;

<sup>1</sup> Научно-исследовательский геотехнологический центр Дальневосточного отделения Российской академии наук (НИГТЦ ДВО РАН).

### Khainasova T.S., Trukhin Yu.P.

Bioleaching of a sulphide cobalt-copper-nickel ore in a continuous reactor system

**Abstract:** The metal extraction efficiency for bioleaching processes can be greatly improved by using stirred-tank reactors. Recently, research has focused on developing a continuous bioleaching process for the treatment of gold and copper ores and concentrates. The present work aimed to investigate the process for continuous bioleaching of high-grade cobalt-copper-nickel sulphide ore with stirred-tank reactors operating at different pulp flow rates (600 ml/day, 1200 ml/day and 2700 ml/day). Comparative results obtained for the kinetics of nickel, copper, and cobalt extraction were presented. The average concentrations for these metals in solution were 9.04 g/l, 0.44 g/l, and 0.22 g/l, respectively. It was shown that the process allowed for selective extraction of up to 65% nickel and 58% cobalt, while copper was only weakly bioleached (up to 20%). The best results were obtained at the lowest pulp flow rate (600 ml/day). However, experiments showed that the optimal pulp flow rate was 1200 ml/day due to the slight difference in the recovery of metals generated compared with a flow rate of 600 ml/day. This flow rate corresponded to a residence time of 15 days for the pulp in the reactor system.

*Key words:* bioleaching, stirred-tank reactors, sulphide ore, nickel, copper, cobalt. *For citation:* Khainasova T.S., Trukhin Yu.P. Bioleaching of a sulphide cobaltcopper-nickel ore in a continuous reactor system. MIAB. Mining Inf. Anal. Bull. 2020;12/46:167-185. [In Russ] DOI: 10.25018/0236-1493-2020-12-46-167-185.

# REFERENCES

1. Cameron R.A., Lastra, R., Gould W.D., Mortazavi S., Thibault Y., Bedard P.L., Morin L., Koren D.W., Kennedy K.J. Bioleaching of six nickel sulphide ores with differing mineralogies in stirred-tank reactors at 30 °C. Minerals Engineering. 2013. V. 49. pp. 172–183.

2. Watling H.R. The bioleaching of nickel-copper sulfides. *Hydrometallurgy*. 2008. V. 91. pp. 70–88.

3. Cancho L., Blázquez M.L., Ballester A., González F., Muñoz J.A. Bioleaching of a chalcopyrite concentrate with moderate thermophilic microorganisms in a continuous reactor system. *Hydrometallurgy*. 2007. V. 87. pp. 100–111.

4. Coto O., Galizia F., Hernández I., Marrero J., Donati E. Cobalt and nickel recoveries from laterite tailings by organic and inorganic bio-acids. *Hydrometallurgy*. 2008. V. 94. pp. 18–22.

5. Watling H.R. The bioleaching of sulphide minerals with emphasis on copper sulphides A review. *Hydrometallurgy*. 2006. V. 84. pp. 81–108.

6. Watling H.R., Elliot A.D., Maley M., van Bronswijk W., Hunter C. Leaching of a low-grade, copper-nickel sulfide ore. 1. Key parameters impacting on Cu recovery during column bioleaching. *Hydrometallurgy*. 2009. V. 97. pp. 204–212.

7. Zhen S., Yan Z., Zhang Y., Wang J., Qin W. Column bioleaching of a low grade nickel-bearing sulfide ore containing high magnesium as olivine, chlorite and antigorite. *Hydrometallurgy*. 2009. V. 96. pp. 337–341.

8. Cruz F.L.S., Oliveira V.A., Guimarães D., Souza A.D., Leão V.A. Hightemperature bioleaching of nickel sulfides: thermodynamic and kinetic implications. *Hydrometallurgy*. 2010. V. 105. pp. 103–109.

9. Yang C., Qin W., Lai S., Wang J., Chang Z. Bioleaching of a low grade nickel-copper-cobalt sulfide ore. *Hydrometallurgy*. 2011. V. 106. pp. 32–37.

10. Cameron R.A., Lastra R., Mortazavi S., Bedard P.L., Kennedy K.J. Bioleaching of a low-grade ultramafic nickel sulphide ore in stirred-tank reactors at elevated pH. *Hydrometallurgy*. 2009. V. 97. pp. 213–220.

11. Cameron R.A., Lastra R., Mortazavi S., Gould W.D., Kennedy K.J. Elevated-pH bioleaching of a low-grade ultramafic nickel sulphide ore in stirred-tank reactors at 5 to 45 °C. *Hydrometallurgy*. 2009. V. 99. pp. 77–83.

12. Ahmadi A., Khezri M., Abdollahzadeh A.A., Askari M. Bioleaching of copper, nickel and cobalt from the low grade sulfidic tailing of Golgohar Iron Mine, Iran. *Hydrometallurgy*. 2015. V. 154. pp. 1–8.

13. Nasab M.H., Noaparast M., Abdollahi H., Amoozegar M.A. Indirect bioleaching of Co and Ni from iron rich laterite ore, using metabolic carboxylic acids generated by P. putida, P. koreensis, P. bilaji and A. niger. *Hydrometallurgy*. 2020. V. 193. 105309.

14. Weston J.M. Continuous biological leaching of copper from a chalcocite ore and concentrate in a saline environment. A thesis submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of master of applied science. The University of British Columbia. 1995.143 p.

15. d'Hugues P., Foucher S., Galle-Cavalloni P., Morin D. Continuous bioleaching of chalcopyrite using a novel extremely thermophilic mixed culture. *International Journal of Mineral Processing*. 2002. V. 66. pp. 107–119.

16. Silverman M.P., Lundgren D.G. Studies on the chemoautotrophic iron bacterium Ferrobacillusferrooxidans I. An improved medium and a harvesting procedure for securing high cell yields. *Journal of Bacteriology*. 1959. V. 77. pp. 642–647.

17. Bel'kova N.L. Modificirovannaya metodika vydeleniya summarnoj DNK iz vodnyh prob i gruntovyh vytyazhek metodom fermentativnogo lizisa [A modified technique for the isolation of total DNA from aqueous samples and soil extracts by enzymatic lysis]. V kn.: Molekulyarno-geneticheskie metody analiza mikrobnyh soobshchestv. Raznoobrazie mikrobnyh soobshchestv vnutrennih vodoemov Rossii: uchebno-metodicheskoe posobie. Yaroslavl': Izd-vo OOO «Printhaus», 2009. pp. 53–63. [In Russ]

18. Klindworth A., Pruesse E., Schweer T., Peplies J., Quast C., Horn M., Glöckner F.O. Evaluation of general 16S ribosomal RNA gene PCR primers for classical and next-generation sequencing-based diversity studies. *Nucleic Acids Research.* 2013. V. 41. pp. 1-11.

19. Hajnasova T.S., Pashkevich R.I. *Taksonomicheskij analiz kul'tury* acidofil'nyh hemolitotrofnyh mikroorganizmov, prinimayushchej uchastie v biovyshchelachivanii sul'fidnoj rudy mestorozhdeniya Shanuch [Taxonomic analysis of the acidophilic chemolithotrophic microorganism culture taking part in bioleaching of sulphide ore of the Shanuch deposit]. Mezhdunarodnyj zhurnal prikladnyh i fundamental'nyh issledovanij. 2019. no. 10(1). pp. 28-33. [In Russ]

20. Balykov A.A., Truhin Yu.P. Studying of bacterial-chemical leaching of sulfide copper-nickel ore in the flowing mode. *MIAB. Mining Inf. Anal. Bull.* Otdel'nyj vypusk «Kamchatka». 2014. no. OV2. pp. 290–299. [In Russ]

21. Jonglertjunya W. Bioleaching of chalcopyrite. PhD thesis. The University of Birmingham. 2003. 265 p.

22. Bosecker K. Bioleaching: metal solubilization by microorganisms. FEMS microbiology reviews. 1997. V. 20. pp. 591-604.

23. Das T., Ayyappan S., Chaudhury G.R. Factors affecting bioleaching kinetics of sulfide ores using acidophilic microorganisms. *Biometals*. 1999. V. 12(1). pp. 1-10.

24. Borja D., Nguyena K.A., Silva R.A., Ngoma E., Petersen J., Harrison S.T.L., Park J.H., Kim H. Continuous bioleaching of arsenopyrite from mine tailings using an adapted mesophilic microbial culture. *Hydrometallurgy*. 2019. V. 187. pp. 187–194.

# INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

*Khainasova T.S.*<sup>1</sup>, Cand. Sci. (Biol.), Senior Researcher, khainasova@yandex.ru; *Trukhin Yu.P.*<sup>1</sup>, Dr. Sci. (Geol. Mineral.), Professor, Chief research scientist; <sup>1</sup> Research Geotechnological Center Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Russia.



ГИАБ. Горный информационно-аналитический бюллетень / MIAB. Mining Informational and Analytical Bulletin, 2020;12/46:186–201

УДК 579.66:51-7

# Т.С. Хайнасова

# БИОВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ КЛЮЧЕВЫХ МИНЕРАЛОВ СУЛЬФИДНЫХ МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ РУД (КРАТКИЙ ОБЗОР)

Аннотация: С развитием широкого спектра отраслей промышленности. тенденцией к индустриализации и росту населения в последние годы на рынке металлов наблюдаются значимые изменения и увеличение спроса на их добычу. При существующих проблемах в горнодобывающей промышленности, связанных с относительным исчерпанием месторождений высококачественных руд, усложнением условий добычи и переработки по причине необходимости крупных инвестиционных и эксплуатационных вложений и наличием жесткого экологического контроля, возникает потребность в развитии и внедрении эффективных технологий. К перспективным процессам можно отнести биогидрометаллургию, в том числе для передела сульфидных медно-никелевых руд. Последние являются особо ценным сырьем, поскольку, помимо никеля и меди, в них сосредоточено значительное количество других полезных компонентов. Приведен краткий анализ данных по состоянию изученности биовыщелачивания ключевых сульфидов металлов медно-никелевых руд. Показано, что сульфидные минералы обладают анодными свойствами, растворяются при определенных значениях окислительно-восстановительного потенциала, низком рН и с возможным выделением тепла. Кроме того, на кинетику оказывают влияние концентрация присутствующего в вышелачивающей системе железа, соотношение трехвалентной и двухвалентной его форм. наличие интенсифицирующих агентов. При этом установлено, что, в сравнении с пирротином и пентландитом, большинство работ посвящено исследованию халькопирита, что связано с низкой скоростью и неудовлетворительной кинетикой растворения минерала в кислых растворах с сульфатом железа и микроорганизмами.

*Ключевые слова*: биогидрометаллургия, биовыщелачивание, хемолитотрофные микроорганизмы, сульфид металла, сульфидный минерал, пирротин, пентландит, халькопирит.

**Для цитирования**: Хайнасова Т.С. Биовыщелачивание ключевых минералов сульфидных медно-никелевых руд (краткий обзор) // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2020. – № 12 (специальный выпуск 46). – С. 186–201. DOI: 10.25018/0236-1493-2020-12-46-186-201.

### Введение

Общемировая тенденция к индустриализации, росту населения и потребления портативных электронных устройств приводит к увеличению спроса на добычу металлов и производство легированной

стали [1, 2]. Согласно данным [3], в условиях активно изменяющихся цен на никель востребованность металла высока, особенно в технологически развитых странах. Одним из крупных потребителей является Китай и основная доля добываемого никеля приходится на производство нержавеющей стали (67,4 %). В отношении меди, несмотря на снижение ее потребления в начале 2020 года за счет сокращения мировой производственной и инвестиционной активности, прогнозируется увеличение цен на металл и сохранение позитивных тенденций в развитии добычи [4-6]. На мировом рынке кобальта за последние годы также произошли значимые изменения. Наблюдалось увеличение объемов производства металла, как основного компонента, из окисленных никелевых руд для использования в широком спектре отраслей промышленности (производство авиационных двигателей, аккумуляторных батарей, обессеривание углеводородов, удаление закиси азота, новые технологии преобразования природного газа в жидкие углеводороды и др.) [7].

Металлический никель сконцентрирован в латеритных и сульфидных рудах. На долю сульфидных приходится около 30 % от общего запаса никельсодержащих руд [8]. Они представлены типичной ассоциацией таких тесно связанных минералов, как пирротин, пентландит и халькопирит [9]. Несмотря на превалирование проектов, связанных с переработкой латеритов [8], сульфидные медно-никелевые руды служат особо ценным сырьем, поскольку, помимо никеля, содержат значительное количество меди, кобальта, золота, серебра, металлов платиновой группы, селена, теллура [10]. Их традиционно обогащают (чаще флотацией) и подвергают высокотемпературной переработке [11]. Однако последней плохо поддаются два типа медно-никелевых руд: руды, в которых пентландит находится в виде тонких включений в пирротине, и так называемые руды Дулут Габбро, которые сложно разделить на медные и никелевые концентраты [8].

Наличие сопровождающих горнодобывающую промышленность проблем, связанных с относительным исчерпанием месторождений высококачественных руд, усложнением условий добычи, потребностью в крупных инвестициях для геологоразведки, экологическими проблемами и повышенным вниманием со стороны государства и надзорных органов [4], актуализирует поиск и использование новых технологий, позволяющих более эффективно и экономично извлекать ценные компоненты из минерального сырья [12]. В связи с этим важными становятся биогидрометаллургические способы переработки.

Цель настоящей работы – провести анализ состояния изученности биовыщелачивания основных сульфидов металлов, представленных в медно-никелевых рудах.

### Пирротин

Пирротин, несмотря на то, что он не содержит основную массу ценных металлов, является одним из главных минералов медно-никелевых сульфидных руд и некоторых концентратов. Массивные руды, содержащие минерал, распространены в России, Китае, Австралии и Канаде [13]. Его нестехиометрический состав представлен  $Fe_{1-x}S$ , где х изменяется от 0 (FeS) до 0,125 (Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub>), при содержании железа в моноклинном пирротине около 46,5 % и приблизительно 48 % в гексагональном. В минерале в избытке присутствует сера и лишь в незначительных количествах такие металлы, как медь, никель, кобальт и др. [8]. По данным Резника и его коллег [14], наличие пирротина в пирротиновых концентратах после обогащения, который может насчитывать до 50-80 % минерала разной модификации (гексагональной и моноклинной), приводит к сложности применения металлургической переработки сырья.

Исследований по биовышелачиванию пирротина не так много [13. 15-19]. Известно, что он легко растворим в кислоте, и обладает большой реакционной способностью [19]. Показано, что пирротин хорошо подвергается химическому и бактериальному окислению, при этом минерал из-за низкого потенциала покоя ведет себя анодно в смешанных сульфидных системах выщелачивания [15]. Авторами [15] в ходе биовыщелачивания мексиканского образца в присутствии мезофильных железоокисляющих бактерий Thiobacillus ferrooxidans (сейчас Acidithiobacillus ferrooxidans) было установлено, что сульфид железа растворяется в два этапа. Первый этап сопровождается потреблением кислоты с повышением уровня pH (> 4,5-5) и снижением окислительно-восстановительного потенциала (< 300 мВ), которые наблюдаются не только в биотических условиях, но и в химических. Второй этап характеризуется образованием кислоты со снижением рН (в биотической системе < 3) и увеличением окислительно-восстановительного потенциала (в биотической системе > 400 мВ) раствора в результате окисления соединений серы и железа, в т.ч. при участии бактерий. Роль микроорганизмов возрастает именно во втором этапе процесса. При окислении минерала элементная сера является одним из первичных продуктов. Также твердофазными продуктами являются К-ярозит [KFe<sub>z</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>], гетит ( $\alpha$ -FeOOH) и швертманнит [Fe<sub>8</sub>O<sub>8</sub>(OH)<sub>6</sub>S<sub>0</sub>].

Основные реакции окисления пирротина представлены в обзорных работах [8] и [19]:

$$\begin{split} \text{4FeS} + \text{3O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} &\rightarrow \text{4FeOOH} + \text{4S}^\circ\text{;} \\ \text{FeS} + \text{H}_2\text{SO}_4 &\rightarrow \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{S}\text{;} \end{split}$$

$$4FeS + 5O_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow 4FeSO_4 + 2S^\circ + 2H_2O;$$
  

$$4FeS + 9O_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow 2Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O;$$
  

$$FeS + Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow 3FeSO_4 + S^\circ.$$

При этом образующие в растворах биовыщелачивания сульфат двухвалентного железа и элементная сера окисляются в присутствии бактерий согласно следующим реакциям [8]:

4FeSO<sub>4</sub> + O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 
$$\xrightarrow{\text{бактерии}}$$
 2Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> + 2H<sub>2</sub>O;  
2S° + 3O<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O  $\xrightarrow{\text{бактерии}}$  2H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

В работе [15] представлены реакции побочного формирования гетита, ярозита и швертманнита:

$$\begin{split} & \mathsf{Fe}^{3+} + 2\mathsf{H}_2\mathsf{O} \to \mathsf{FeOOH} + 3\mathsf{H}^+; \\ \mathsf{K}^+ + 3\mathsf{Fe}^{3+} + 2\mathsf{SO}_4^{2-} + 6\mathsf{H}_2\mathsf{O} \to \mathsf{KFe}_3(\mathsf{SO}_4\ )_2(\mathsf{OH})_6 + 6\mathsf{H}^+; \\ & \mathsf{8Fe}^{3+} + \mathsf{SO}_4^{2-} + 14\mathsf{H}_2\mathsf{O} \to \mathsf{Fe}_8\mathsf{O}_8(\mathsf{OH})_6\mathsf{SO}_4 + 22\mathsf{H}^+. \end{split}$$

Билзил и его коллеги [13] указывают, что иногда на начальных стадиях биовыщелачивания пирротина наблюдается выделение газа H<sub>2</sub>S.

По данным Ван Асвегена и соавторов [20], помимо потребления минералом кислоты, в ходе биовыщелачивания пирротиновых руд в присутствии влаги и кислорода отмечается значительная выработка тепловой энергии, что нужно учитывать при проведении промышленных процессов. Теплота, выделяемая в реакции окисления пирротина, может составлять –11,373 кДЖ/кг минерала (–31,245 кДЖ/кгS<sup>2–</sup>).

Веглиа и соавторами [17] по результатам исследования кинетики биовыщелачивания пирротинсодержащей руды в периодическом режиме при участии сероокисляющей бактерии *Thiobacillus thiooxidans* (сейчас *Acidithiobacillus thiooxidans*) была предложена согласующаяся далее с экспериментальными данными математическая модель, учитывающая прямой и непрямой механизмы растворения. В данной модели были объединены уравнение Ленгмюра, кинетическая модель с различной энергией активации и материальный баланс биомассы клеток, общего и трехвалентного железа. Таким образом, конечная модель состояла из трех дифференциальных уравнений первого порядка, в которых независимой переменной являлось время, а зависимые переменные были представлены концентрациями общего железа, трехвалентного железа и микроорганизмов:

$$\frac{dX_{L}}{dt} = \left(f_{1}, C_{Fe^{3+}}, C_{Fe_{obu.}}\right)$$

$$\begin{split} \frac{dC_{\mathsf{F}e^{3+}}}{dt} &= \left(f_2, C_{\mathsf{F}e^{3+}}, C_{\mathsf{F}e_{o6uL}}\right);\\ \frac{dC_{\mathsf{F}e_{o6uL}}}{dt} &= \left(f_3, C_{\mathsf{F}e^{3+}}, C_{\mathsf{F}e_{o6uL}}\right) \end{split}$$

В работе [18] в лабораторных условиях было исследовано биовыщелачивание никельсодержащего пирротина медно-никелевого месторождения Цзиньчан (Китай) с высоким содержанием оксида магния (20 %) и пустых пород (хлорит, оливин, тремолит и др.). Эксперимент проводили при температуре 30 °С и pH 2,0 в течение 16 суток с использованием культуры бактерий *At. ferrooxidans*. При степени извлечения никеля, кобальта и меди, составляющей соответственно 88 %, 78 % и 45 %, авторы определили последовательность растворения минералов, указывая на то, что первым в ассоциации минералов выщелачивается пирротин, затем последовательно пентландит и халькопирит.

#### Пентландит

Основная масса металлического никеля в сульфидных медноникелевых рудах сосредоточена в пентландите. В результате обогащения он с пирротином составляет никельпирротиновые концентраты. Пентландит часто характеризуется тонкой вкрапленностью в пирротине, что является проблемой при переработке и не позволяет добиться глубокого обеднения руд. Формула минерала – (Ni,Fe)<sub>o</sub>S<sub>8</sub>.

Работ по биовыщелачиванию пентландита не так много [21-23]. Чжан и Фанг [21] представили результаты комплекса исследований, касающегося механизма биовыщелачивания пентландита мезофильными (At. ferrooxidans) и термофильными (MLY) микроорганизмами. В качестве минерального субстрата для работы был выбран пентландит (95 %) после флотации высокосортной руды месторождения Цзиньчуань (Китай), который содержал 32.72 % никеля, 31.25 % железа, 0.82 % меди. 0.41 % кобальта. 31.69 % серы и 0.04 % оксида магния. Остальными примесями были халькопирит и форстерит. Эксперименты показали, что прикрепленные на поверхность минерала бактерии играли важную роль в процессе биовыщелачивания. При этом и непрямой химический, и прямой контактный механизмы имели место при растворении пентландита с превалированием первого в случае использования термофилов и последнего в случае с At. ferrooxidans. Авторами было показано, что при биовыщелачивании с At. ferrooxidans прикрепленные бактерии не окисляли ионы Fe<sup>2+</sup>, которые выделялись из частиц руды в раствор; скорее эти ионы были окислены свободными бактериями.

Общие реакции окисления минерала в кислых условиях в присутствии трехвалентного железа приведены в работе [8]: 
$$\begin{split} 8(\text{NiFe})_9\text{S}_8 + 141\text{O}_2 + 26\text{H}_2\text{SO}_4 &\rightarrow 36\text{NiSO}_4 + 18\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 18\text{H}_2\text{O}; \\ 2(\text{NiFe})_9\text{S}_8 + 18\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 &\rightarrow 45\text{FeSO}_4 + 16\text{S}^\circ + 9\text{NiSO}_4. \end{split}$$

Большинство сульфидных минералов, в т.ч. и пентландит, являются полупроводниками и растворяются, выступая в качестве анода, по электрохимическому механизму. Используемый в работе [23] электрохимический метод позволил дать информацию о кинетике процесса и промежуточных реакциях во время разложения минерала. Авторы подробно изучали механизм разрушения сульфида при использовании модифицированного порошкового микроэлектрода с бактериями At. ferrooxidans, прикрепленными или не прикрепленными на поверхность минерального субстрата. В исследовании использовали природный пентландит (Fe<sub>4 5</sub>Ni<sub>4 5</sub>S<sub>8</sub>) (96 %), полученный из геологического музея Хунани (Китай), с небольшим количеством пирротина, магнетита и халькопирита. Химический состав характеризовался 32,12 % никеля, 0,87 % меди, 31,26 % железа и 33,25 % серы. При различных потенциалах была проведена серия циклических вольтамперометрических (CV) экспериментов в сернокислых средах с pH 2. Было показано, что при низком потенциале около -0,2 В, в результате удаления ионов железа и никеля, пентландит был преобразован в промежуточную фазу Fe<sub>4 5-v</sub>Ni<sub>4 5-v</sub>S<sub>8-z</sub>. При потенциале от -0,2 В до 0,2 В выявляли нестабильный виоларит (Fe<sub>3</sub>Ni<sub>3</sub>S<sub>4</sub>) и FeNi<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, которые образовывались совместно с формировавшейся на минеральной поверхности серой. При значениях потенциала выше 0.2 В нестабильная промежуточная фаза полностью растворялась. При более высоком потенциале 0,7 В ионы двухвалентного железа окислялись до трехвалентной формы. что было связано с деятельностью бактерий At. ferrooxidans. При этом они также способствовали удалению серы с поверхности минералов, что было продемонстрировано при снижении потенциала в диапазоне от 0,75 В до 0,5 В. Авторы предположили, что пентландитовый анод окислялся по полисульфидному механизму и при значениях pH <2 этот процесс может затрудняться. Стадии разложения пентландита приведены в реакциях ниже:

$$\begin{split} & 2 Fe_{4,5} Ni_{4,5} S_8 \to 2 Fe_3 Ni_3 S_4 + 3 Fe^{2+} + 3 Ni^{2+} + 8 S^\circ; \\ & Fe_3 Ni_3 S_4 \to Fe Ni_2 S_4 + 2 Fe^{2+} + Ni^{2+}; \\ & 3 Fe Ni_2 S_4 \to 2 Ni_3 S_4 + 3 Fe^{2+} + 4 S^\circ; \\ & 2 Ni_3 S_4 \to 2 Ni S_2 + 4 Ni^{2+} + 4 S^\circ; \\ & Ni S_2 \to Ni^{2+} + 2 S^\circ. \end{split}$$

Результаты работы [22], проведенной с образцом пентландита из никелевой руды месторождения провинции Цзиньчуань (Китай) (0,5 % никеля, 2,51 % железа, 0,0013 % цинка, 0,194 % серы, 0,085 % марганца, 1,37 % магния, 0,16 % меди), показали, что повышение температуры, увеличение концентрации Fe<sup>3+</sup> и частичная замена сульфатионов на хлорид-ионы способствовали скорости выщелачивания никеля.

#### Халькопирит

Халькопирит – главный содержащий медь сульфид в медно-никелевых рудах. Он является наиболее распространенным минералом меди в природе, на долю которого приходится около 70 % мировых запасов [24]. Cu<sup>+</sup>Fe<sup>3+</sup>S<sub>2</sub><sup>2-</sup> – химическая формула, лучше всего описывающая халькопирит. Кристаллическая структура состоит из относительно простой тетрагональной решетки, близкой к кубической, в которой каждый ион серы окружен четырьмя ионами металла (меди и железа), расположенными на углах тетраэдра и в определенном порядке в каждой плоскости. Несмотря на то, что минерал представляет кристаллическую структуру, по существу характеризующуюся наличием ковалентных связей, его полупроводниковые свойства указывают на то, что среди них не все соответствуют простым ковалентным кристаллам. Замена меди и железа в кристаллической решетке другими атомами металлов природных халькопиритов приводит к образованию полупроводниковых структур n– и p–типа [24].

Необходимо отметить, что переработку халькопиритовых руд после флотации осуществляют обычно с помощью пирометаллургии. Однако в условиях тенденции освоения низкосортных руд, вскрышных пород и отходов добычи благодаря простоте контроля и щадящей нагрузке на окружающую среду, кучное биовыщелачивание является более экономичным и простым в эксплуатации для переработки халькопирита, а также оксидов меди и вторичных сульфидных минералов (халькоцит) [25].

Предполагается, что в кислых растворах сульфата железа, подобных биовыщелачивающим, халькопирит окисляется в соответствии с реакциями, представленными в [26]:

$$4\operatorname{CuFeS}_{2} + 17O_{2} + 2H_{2}SO_{4} \rightarrow 4\operatorname{CuSO}_{4} + 2\operatorname{Fe}_{2}(SO_{4})_{3} + 2H_{2}O;$$
  

$$\operatorname{CuFeS}_{2} + 2\operatorname{Fe}_{2}(SO_{4})_{3} \rightarrow \operatorname{CuSO}_{4} + 5\operatorname{FeSO}_{4} + 2\operatorname{S}^{\circ}.$$

По причине низкой скорости растворения минерала, даже в кислых растворах, основная задача в гидро- и биогидрометаллургии халькопиритовых руд и концентратов заключается в необходимости разработки новых эффективных технологий, позволяющих улучшать кинетику

процесса [27, 28]. Природа проблемы не до конца ясна, но, предположительно, образующиеся на поверхности минерала слой серы, подобного сульфида с низким содержанием металла, полисульфида и ярозита ответственны за пассивность халькопирита к растворению, особенно при масштабировании, что может привести к медленному и неполному извлечению меди [28-30]. В связи с этим, исследованиям переработки халькопиритовых руд в сравнении с пирротином и пентландитом, в том числе путем биовыщелачивания, посвящено больше всего работ. Изучены достаточно подробно механизм и кинетика растворения минерала при использовании мезофильных, умеренно и экстремально термофильных микроорганизмов в широком спектре температур, электрохимические аспекты разложения и образования продуктов распада, влияние различных химических соединений (ионов серебра, хлоридов, пирита) на кинетику выщелачивания, различные способы переработки, включая химическое, электрохимическое и биологическое выщелачивание, а также роль микроорганизмов в выщелачивании халькопирита.

В работе [31] приведены модели биовыщелачивания медьсодержащих минералов, включая халькопирит. Авторы выдвигают предположение, что пассивация происходит при высоких соотношениях [Fe<sup>3+</sup>]/ [Fe<sup>2+</sup>]. В условиях электрохимического контроля процесса исследователи отметили образование на поверхности минерала халькоцита и ковеллина в биотическом и абиотическом вариантах. При этом образование ковеллина связывают с окислением халькоцита. Общую реакцию растворения халькопирита представляют следующим образом:

$$CuFeS_{2} + \frac{4}{1+\alpha}Fe^{3+} + \frac{6\alpha}{1+\alpha}H^{+} + \frac{6\alpha}{1+\alpha}e^{-} \rightarrow \frac{\alpha}{1+\alpha}Cu_{2}S + + \frac{3\alpha}{1+\alpha}H_{2}S + \frac{5+2\alpha}{1+\alpha}Fe^{2+} + \frac{1}{1+\alpha}Cu^{2+} + \frac{2}{1+\alpha}S$$

Скорость выщелачивания в жидкой фазе выражают согласно следующему уравнению:

$$\begin{split} r_{\text{CuFeS}_2} &= -g_{\text{in},\text{CuFeS}_2} \frac{dX_{\text{CuFeS}_2}}{dt} = -g_{\text{in},\text{CuFeS}_2} \times \\ \times \left[ \left( k_{\text{CuFeS}_2} \left( \frac{Fe^{3_+}}{Fe^{2_+}} \right)^{\varphi_A} + A_{\text{CuFeS}_2} \left( \frac{Fe^{3_+}}{Fe^{2_+}} \right)^{\varphi_B} exp \left( -\frac{\left( \frac{Fe^{3_+}}{Fe^{2_+}} \right)}{R_{\text{crit}}} \right) \right] \times \left( 1 - X \right)^{\varphi_C} \\ &+ \alpha\gamma I \left( 1 - X_{\text{CuFeS}_2} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \end{split}$$

где  $\phi A$ ,  $\phi B$ ,  $\phi C$  – константы,  $k_{CuFeS_2}$  и  $A_{CuFeS_2}$  – факторы, связанные с температурным эффектом,  $R_{crit}$  – критическое отношение концентра-

ций трехвалентного и двухвалентного железа,  $\gamma$  – коэффициент, пропорциональный коэффициенту полезного действия тока для уравнения  $\alpha$ (CuFeS<sub>2</sub> + 3H<sup>+</sup> + e<sup>-</sup>  $\rightarrow$  0,5Cu<sub>2</sub>S + Fe<sup>2+</sup> + 1,5H<sub>2</sub>S).

Для твердой фазы, согласно [31], процесс выражается так:

$$g_{CuFeS_2} = g_{in,CuFeS_2}(1 - X_{CuFeS_2});$$

$$g_{CuFeS_2}^{t+\Delta t} = g_{CuFeS_2}^t - \frac{dX_{CuFeS_2}}{dt} \Delta t g_{in,CuFeS_2} = g_{CuFeS_2}^t + r_{CuFeS_2} \Delta t.$$

*14 14* 

В модели Ахмади и соавторов кинетика для халькопирита описывается как сумма двух параллельных реакций, которые заменяют друг друга в пределах некоторого критического отношения трехвалентного железа к двухвалентному. Модель рассматривает пассивацию халькопирита при высоких потенциалах раствора и электровосстановления минерала.

Ключевые подходы в улучшении кинетики халькопирита заключаются в следующем. Большинство существующих процессов переработки связано с использованием повышенных температур (от 40 до 50 °C) и применением умеренно термофильных ацидофильных хемолитотрофных микроорганизмов. В Южной Африке проводят биовыщелачивание при 60 °C в полупромышленном реакторе (объем 300 м<sup>3</sup>), изготовленном ВНР Billiton. Однако есть некоторые затруднения в использовании высокотемпературных способов, которые выражаются в более низкой растворимости кислорода в воде, слабой устойчивости микроорганизмов к высоким концентрациям металлов и катализаторам, таким как серебро, и плохой стойкости термофилов к повреждению клеточных мембран в сравнении с мезофилами [30].

Регулирование pH до низких значений [32], снижение и установление окислительно-восстановительного потенциала на уровне 400 – 425 мВ [28] может сократить осаждение железа на поверхность минерала и увеличить извлечение меди.

На скорость растворения халькопирита сильно влияет трехвалентное железо, но только при низких концентрациях, и то, в какой форме (сульфатной или хлоридной) оно находится. Известно, что в диапазоне температур от 50 до 100 °C хлорид железа может действовать эффективнее, чем сульфатная форма [24].

Ионы серебра в качестве химического катализатора для халькопирита способствуют растворению меди при окислительно-восстановительных потенциалах ниже 500 мВ, в то время как для иных сульфидов они могут служить ингибитором процесса [30]. При этом действие катионов серебра эффективнее происходит, например, при 35 °C, чем при 68 °C, когда отмечают их осаждение [29]. Механизм катализируемого серебром выщелачивания халькопирита широко изучен и может быть описан следующими реакциями [29]:

$$\begin{array}{l} \mathsf{CuFeS}_2 + 4\mathsf{Ag}^+ &\leftrightarrows 2\mathsf{Ag}_2\mathsf{S} + \mathsf{Cu}^{2+} + \mathsf{Fe}^{2+};\\ 2\mathsf{Ag}_2\mathsf{S} + 4\mathsf{Fe}^{3+} &\leftrightarrows 4\mathsf{Ag}^+ + 4\mathsf{Fe}^{2+} + 2\mathsf{S}^\circ;\\ & \mathsf{Fe}^{2+} \xrightarrow{\mathsf{6}\mathsf{a}\mathsf{k}\mathsf{Tepuu}} \mathsf{Fe}^{3+} + \mathsf{e}^-;\\ 2\mathsf{S}^\circ + 2\mathsf{H}_2\mathsf{O} + 3\mathsf{O}^2 \xrightarrow{\mathsf{6}\mathsf{a}\mathsf{k}\mathsf{Tepuu}} 2\mathsf{H}_2\mathsf{SO}_4. \end{array}$$

Первоначально, как в присутствии, так и в отсутствии бактерий, на поверхности халькопирита происходит реакция обмена. Бактерии ускоряют окисление ионов двухвалентного железа до трехвалентного, обеспечивая необходимые условия для растворения образующейся пленки Ag<sub>2</sub>S. Кроме того, вновь полученные в реакции ионы двухвалентного железа и сера окисляются бактериями, сдвигая равновесие вправо и постоянно поставляя катионы серебра для каталитического растворения халькопирита.

Известно, что хлорид-ионы усиливают выщелачивание [33]. В работе [34] исследовали их влияние на процесс в присутствии бактерий *At. ferrooxidans* и *At. thiooxidans*. Было показано, что добавление хлорида натрия к суспензии для биовыщелачивания при низком окислительно-восстановительном потенциале (450 мВ) ингибировало образование вторичных фаз в ходе растворения халькопирита и уменьшало осаждение трехвалентного железа.

Присутствие пирита может селективно увеличивать скорость и степень извлечения меди до 90 % в течение 10 дней в условиях выщелачивания при 50 °С [35].

Одним из способов улучшения кинетики может служить элементарное механическое воздействие на минеральный компонент. Так, например, при использовании стеклянных шариков [32], достигается существенное очищение поверхности минерала от ярозита.

Не все типичные для биовыщелачивающих ассоциаций микроорганизмы способны к окислению халькопирита. Как показывает [25], сероокисляющая бактерия *At. thiooxidans* не способна к окислению минерала и обнаруживает выщелачивающую активность только в присутствии элементной серы. В то время как формирование ярозита наблюдается как при химическом выщелачивании, так и в присутствии железоокисляющей бактерии *At. ferrooxidans*.

### Заключение

На основании анализируемых материалов можно заключить, что исследованиям по кинетике, механизму, моделированию и различ-

ным способам разложения таких сульфидов металлов, как пирротин, пентландит и халькопирит при участии микроорганизмов посвящено достаточно много работ. Особенно это касается изучения оптимизации выщелачивания халькопирита из-за его упорности в гидро- и биогидрометаллургической переработке.

Различными авторами показано, что сульфидные минералы обладают анодными свойствами, растворяются при определенных значениях окислительно-восстановительного потенциала, низком pH и с возможным выделением тепла. Кроме того, на кинетику оказывает влияние концентрация присутствующего в выщелачивающей системе железа и соотношение трехвалентной и двухвалентной его форм. Достаточно подробно изучен механизм растворения минералов, а также воздействие интенсифицирующих процесс компонентов (ионы серебра, хлорид-ионы, пирит).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kaksonen A.H., Boxall N.J., Gumulya Y., Khaleque H.N., Morris C., Bohu T., Cheng K.Y., Usher K.M., Lakaniemi A.-M. Recent progress in biohydrometallurgy and microbial characterization // Hydrometallurgy. 2018. V. 180. pp. 7–25.

2. Faramarzi M.A., Mogharabi-Manzari M., Brandl H. Bioleaching of metals from wastes and low-grade sources by HCN-forming microorganisms // Hydrometallurgy. 2020. V. 191. 105228.

3. Цена никеля на сегодня — график, анализ, прогноз: [сайт]. URL: https:// market-investment.ru/fyuchersy-na-syre/nikel (дата обращения: 15.06.2020).

4. Кондратьев В.Б., Попов В.В., Кедрова Г.В. Глобальный рынок меди // Горная промышленность. 2019. № 3(145). С. 80–87.

5. Кондратьев В.Б., Попов В.В., Кедрова Г.В. Глобальный рынок меди (продолжение) // Горная Промышленность. 2019. № 4(146). С. 100.

6. Медь. Мировой рынок меди: [сайт]. URL: https://ugmk.com/analytics/ surveys<sub>m</sub>ajor<sub>m</sub>arkets/copper (дата обращения: 16.06.2020).

7. Рынок кобальта. Мировой рынок кобальта: [сайт]. URL: http://www. ereport.ru/articles/commod/cobalt.htm (дата обращения: 16.06.2020).

8. *Watling H.R.* The bioleaching of nickel–copper sulfides // Hydrometallurgy. 2008. V. 91. pp. 70–88.

9. Бетехтин А.Г. Курс минералогии. М.: Государственное Издательство геологической литературы, 1951. 542 с.

10. Петров О.В., Гурская Л.И., Феоктистов В.П. Металлогения никеля и перспективы развития его сырьевой базы в России // Региональная геология и металлогения. 2013. № 54. С. 64–74 [Электронный ресурс]. URL: https:// vsegei.ru/ru/public/reggeology<sub>m</sub>et/content/2013/54/54<sub>7</sub>.pdf (дата обращения: 17.06.2020).

11. *Gericke M.*, *Govender Y.* Bioleaching strategies for the treatment of nickelcopper sulphide concentrates // Minerals Engineering. 2011. V. 24. pp. 1106–1112. 12. Cameron R.A., Lastra R., Gould W.D., Mortazavi S., Thibault Y., Bedard P.L., Morin L., Koren D.W., Kennedy K.J. Bioleaching of six nickel sulphide ores with differing mineralogies in stirred-tank reactors at 30 °C // Minerals Engineering. 2013. V. 49. pp. 172–183.

13. *Belzile N., Chen Y., Cai M., Li Y.* A review on pyrrhotite oxidation // Journal of Geochemical Exploration. 2004. V. 84. pp. 65–76.

14. *Резник И.Д., Ермаков Г.П., Шнеерсон Я.М.* Никель: в 3 томах. М.: ООО «Наука и технология», 2003. Т. 3. 608 с.

15. Bhatti T.M., Bigham J.M., Carlson L., Tuovinen O.H. Mineral products of pyrrhotite oxidation by Thiobacillus ferrooxidans // Applied and Environmental Microbiology. 1993. V. 59. no. 6. pp. 1984–1990.

16. Veglio F., Beolchini F., Nardini A., Toro L. Kinetic analysis of pyrrhotite ore bioleaching by a sulfooxidans strain: direct and indirect mechanism discrimination // Process Metallurgy. 1999. V. 9. pp. 607–616.

17. Veglio F., Beolchini F., Nardini A., Toro L. Bioleaching of a pyrrhotite ore by a sulfooxidans strain: kinetic analysis // Chemical Engineering Science. 2000. V. 55. no 4. pp. 783-795.

18. *Ke J., Li H.* Bacterial leaching of nickel-bearing pyrrhotite // Hydrometallurgy. 2006. V. 82. pp. 172-175.

19. *Natarajan K.A.* Bioleaching of zinc, nickel, and cobalt // Biotechnology of Metals. 2018. pp. 151-177.

20. van Aswegen P.C., van Niekerk J., Olivier W. The BIOX<sup>™</sup> process for the treatment of refractory gold concentrates. Biomining (ed. by *Douglas E.* Rawlings and D. Barrie Johnson). Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007. pp. 1–33.

21. Zhang G., Fang Z. The contribution of direct and indirect actions in bioleaching of pentlandite // Hydrometallurgy. 2005. V. 80. pp. 59-66.

22. Yang X., Zhang X., Fan Y., Li H. The leaching of pentlandite by Acidithiobacillus ferrooxidans with a biological-chemical process // Biochemical Engineering Journal. 2008. V. 42. pp. 166-171.

23. *Li H., Li C., Zhang Z.-Q.* Decomposition mechanism of pentlandite during electrochemical bio–oxidation process // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2012. V. 22. pp. 731–739.

24. Córdoba E.M., Muñoz J.A., Blázquez M.L., González F., Ballester A. Leaching of chalcopyrite with ferric ion. Part I: General aspects // Hydrometallurgy. 2008. V. 93. pp. 81–87.

25. Bevilaqua D., Leite A.L.L.C., Garcia Jr.O., Tuovinen O.H. Oxidation of chalcopyrite by Acidithiobacillus ferrooxidans and Acidithiobacillus thiooxidans in shake flasks // Process Biochemistry. 2002. V. 38. pp. 587–592.

26. *Jonglertjunya W.* Bioleaching of chalcopyrite. PhD thesis. The University of Birmingham, 2003. 265 p.

27. *Watling H.R.* The bioleaching of sulphide minerals with emphasis on copper sulphides – A review // Hydrometallurgy. 2006. V. 84. pp. 81–108.

28. Ahmadi A., Schaffie M., Manafi Z., Ranjbar M. Electrochemical bioleaching of high grade chalcopyrite flotation concentrates in a stirred bioreactor // Hydrometallurgy. 2010. V. 104. pp. 99–105.

29. Blázquez M.L., Álvarez A., Ballester A., González F., Muňoz J.A. Bioleaching behaviour of chalcopyrite in the presence of silver at 35 °C and 68 °C // Process Metallurgy. 1999. V. 9. pp. 137–147. 30. Cancho L., Blázquez M.L., Ballester A., González F., Muñoz J.A. Bioleaching of a chalcopyrite concentrate with moderate thermophilic microorganisms in a continuous reactor system // Hydrometallurgy. 2007. V. 87. pp. 100 – 111.

31. Ahmadi A., Ranjbar M., Schaffie M., Petersen J. Kinetic modeling of bioleaching of copper sulfide concentrates in conventional and electrochemically controlled systems // Hydrometallurgy. 2012. V. 127 - 128. pp. 16 - 23.

32. Pan H.-D., Yang H.-Y., Tong L.-L., Zhong C.-B., Zhao Y.-S. Control method of chalcopyrite passivation in bioleaching // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2012. V. 22. pp. 2255–2260.

33. *Liang C.-L., Xia J.-L., Nie Z.-Y., Yang Y., Ma C.-Y.* Effect of sodium chloride on sulfur speciation of chalcopyrite bioleached by the extreme thermophile Acidianus manzaensis // Bioresource Technology. 2012. V. 110. pp. 462–467.

34. Bevilaqua D., Lahti H., Suegama P.H., Garcia Jr.O., Benedetti A.V., Puhakka J.A., Tuovinen O.H. Effect of Na-chloride on the bioleaching of a chalcopyrite concentrate in shake flasks and stirred tank bioreactors // Hydrometallurgy. 2013. V. 138. pp. 1–13.

35. Ahmadi A., Ranjbar M., Schaffie M. Catalytic effect of pyrite on the leaching of chalcopyrite concentrates in chemical, biological and electrobiochemical systems // Minerals Engineering. 2012. V. 34. pp. 11 - 18.

# ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Хайнасова Татьяна Сергеевна — кандидат биологических наук, старший научный сотрудник, khainasova@yandex.ru, Научно-исследовательский геотехнологический центр Дальневосточного отделения Российской академии наук.

### Khainasova T.S.

Bioleaching of main sulphide copper-nickel ore minerals (a short review)

**Abstract:** With the development of a wide range of industries, the trend towards industrialization and population growth in recent years, significant changes have been observed in the metals market and an increase in demand for metal extraction. There is a need for the development and implementation of effective technologies because problems in the mining industry associated with the relative depletion of high–grade ore deposits, the complication of mining and processing conditions due to the need for large investment and operation costs and the presence of strict environmental control exist. The promising processes include the biohydrometallurgical processing of sulphide coppernickel ores. The ores are particularly valuable raw materials as they contain a significant amount of other valuable components besides nickel and copper. A short analysis of data on bioleaching of main metal sulphides of copper–nickel ores is present. It is shown that sulphide minerals have anodic properties, dissolve at certain values of the redox potential, low pH, and with possible heat release. In addition, the kinetics is influenced by the concentration of iron present in the leaching system, the ratio of ferric iron to

ferrous iron, and the presence of intensifying agents. At the same time, it was found that, in comparison with pyrrhotite and penlandite, most works are devoted to the study of bioleaching of chalcopyrite, which find with the low rate and unsatisfactory kinetics of dissolution of the mineral in acidic solutions with iron sulfate and microorganisms.

*Key words:* biohydrometallurgy, bioleaching, chemolithotrophic microorganisms, metal sulphide, sulphide mineral, pyrrhotite, pentlandite, chalcopyrite.

*For citation:* Khainasova T.S. Bioleaching of main sulphide copper-nickel ore minerals (a short review). MIAB. Mining Inf. Anal. Bull. 2020;12/46:186-201. [In Russ] DOI: 10.25018/0236-1493-2020-12-46-186-201.

### REFERENCES

1. Kaksonen A.H., Boxall N.J., Gumulya Y., Khaleque H.N., Morris C., Bohu T., Cheng K.Y., Usher K.M., Lakaniemi A.-M. Recent progress in biohydrometallurgy and microbial characterization. *Hydrometallurgy*. 2018. V. 180. pp. 7–25.

2. Faramarzi M.A., Mogharabi-Manzari M., Brandl H. Bioleaching of metals from wastes and low-grade sources by HCN-forming microorganisms. *Hydrometallurgy*. 2020. V. 191. pp. 105-228.

3. Cena nikelya na segodnya grafik, analiz, prognoz: [sajt]. URL: https://market-investment.ru/fyuchersy-na-syre/nikel (data obrashcheniya: 15.06.2020).

4. Kondrat'ev V.B., Popov V.V., Kedrova G.V. Global copper market. *Gornaya* promyshlennost'. 2019. no. 3(145). pp. 80-87. [In Russ]

5. Kondrat'ev V.B., Popov V.V., Kedrova G.V. Global copper market (continued). *Gornaya Promyshlennost*'. 2019. no. 4(146). p. 100. [In Russ]

6. *Med'*. *Mirovoj rynok medi* [Copper. World copper market]: [sajt]. URL: https://ugmk.com/analytics/surveysmajormarkets/copper (data obrashcheniya: 16.06.2020). [In Russ]

7. Rynok kobal'ta. Mirovoj rynok kobal'ta [Cobalt market. The world market for cobalt]: [sajt]. URL: http://www.ereport.ru/articles/commod/cobalt.htm (data obrashcheniya: 16.06.2020). [In Russ]

8. Watling H.R. The bioleaching of nickel-copper sulfides. *Hydrometallurgy*. 2008. V. 91. pp. 70–88.

9. Betekhtin A.G. *Kurs mineralogii* [Course of mineralogy]. Moscow: Gosudarstvennoe Izdatel'stvo geologicheskoj literatury, 1951. 542 p. [In Russ]

10. Petrov O.V., Gurskaya L.I., Feoktistov V.P. Metallogeny of nickel and prospects for the development of its raw material base in Russia Of Russia. *Regional'naya geologiya i metallogeniya*. 2013. no. 54. pp. 64-74 [Elektronnyj resurs]. URL: https://vsegei.ru/ru/public/reggeologymet/content/2013/54/547.pdf (data obrashcheniya: 17.06.2020). [In Russ]

11. Gericke M., Govender Y. Bioleaching strategies for the treatment of nickelcopper sulphide concentrates. *Minerals Engineering*. 2011. V. 24. pp. 1106–1112.

12. Cameron R.A., Lastra R., Gould W.D., Mortazavi S., Thibault Y., Bedard P.L., Morin L., Koren D.W., Kennedy K.J. Bioleaching of six nickel sulphide ores with differing mineralogies in stirred-tank reactors at 30 °C. Minerals Engineering. 2013. V. 49. pp. 172–183.

13. Belzile N., Chen Y., Cai M., Li Y. A review on pyrrhotite oxidation. *Journal of Geochemical Exploration*. 2004. V. 84. pp. 65-76.

14. Reznik I.D., Ermakov G.P., Shneerson Ya.M. *Nikel'* [Nickel]: v 3 tomah. Moscow: OOO «Nauka i tekhnologiya», 2003. T. 3. 608 p. [In Russ]

15. Bhatti T.M., Bigham J.M., Carlson L., Tuovinen O.H. Mineral products of pyrrhotite oxidation by Thiobacillus ferrooxidans. Applied and Environmental *Microbiology*. 1993. V. 59. no. 6. pp. 1984–1990.

16. Veglio F., Beolchini F., Nardini A., Toro L. Kinetic analysis of pyrrhotite ore bioleaching by a sulfooxidans strain: direct and indirect mechanism discrimination. Process Metallurgy. 1999. V. 9. pp. 607–616.

17. Veglio F., Beolchini F., Nardini A., Toro L. Bioleaching of a pyrrhotite ore by a sulfooxidans strain: kinetic analysis. Chemical Engineering Science. 2000. V. 55. no 4. pp. 783-795.

18. Ke J., Li H. Bacterial leaching of nickel-bearing pyrrhotite. *Hydro-metallurgy*. 2006. V. 82. pp. 172-175.

19. Natarajan K.A. Bioleaching of zinc, nickel, and cobalt. *Biotechnology of Metals*. 2018. 151-177.

20. van Aswegen P.C., van Niekerk J., Olivier W. The BIOX<sup>™</sup> process for the treatment of refractory gold concentrates. Biomining (ed. by Douglas E. Rawlings and D. Barrie Johnson). *Springer-Verlag Berlin Heidelberg*, 2007. pp. 1–33.

21. Zhang G., Fang Z. The contribution of direct and indirect actions in bioleaching of pentlandite. *Hydrometallurgy*. 2005. V. 80. pp. 59-66.

22. Yang X., Zhang X., Fan Y., Li H. The leaching of pentlandite by Acidithiobacillus ferrooxidans with a biological-chemical process. *Biochemical Engineering Journal.* 2008. V. 42. pp. 166-171.

23. Li H., Li C., Zhang Z.-Q. Decomposition mechanism of pentlandite during electrochemical bio-oxidation process. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2012. V. 22. pp. 731-739.

24. Córdoba E.M., Muñoz J.A., Blázquez M.L., González F., Ballester A. Leaching of chalcopyrite with ferric ion. Part I: General aspects. *Hydrometallurgy*. 2008. V. 93. pp. 81–87.

25. Bevilaqua D., Leite A.L.L.C., Garcia Jr.O., Tuovinen O.H. Oxidation of chalcopyrite by Acidithiobacillus ferrooxidans and Acidithiobacillus thiooxidans in shake flasks. *Process Biochemistry*. 2002. V. 38. pp. 587–592.

26. Jonglertjunya W. Bioleaching of chalcopyrite. PhD thesis. The University of Birmingham, 2003. 265 p.

27. Watling H.R. The bioleaching of sulphide minerals with emphasis on copper sulphides A review. *Hydrometallurgy*. 2006. V. 84. pp. 81–108.

28. Ahmadi A., Schaffie M., Manafi Z., Ranjbar M. Electrochemical bioleaching of high grade chalcopyrite flotation concentrates in a stirred bioreactor. *Hydrometallurgy*. 2010. V. 104. pp. 99–105.

29. Blázquez M.L., Álvarez A., Ballester A., González F., Muňoz J.A. Bioleaching behaviour of chalcopyrite in the presence of silver at 35 °C and 68 °C. *Process Metallurgy*. 1999. V. 9. pp. 137–147.

30. Cancho L., Blázquez M.L., Ballester A., González F., Muñoz J.A. Bioleaching of a chalcopyrite concentrate with moderate thermophilic microorganisms in a continuous reactor system. *Hydrometallurgy*. 2007. V. 87. pp. 100–111.

31. Ahmadi A., Ranjbar M., Schaffie M., Petersen J. Kinetic modeling of bioleaching of copper sulfide concentrates in conventional and electrochemically controlled systems. *Hydrometallurgy*. 2012. V. 127 - 128. pp. 16 - 23.

32. Pan H.-D., Yang H.-Y., Tong L.-L., Zhong C.-B., Zhao Y.-S. Control method of chalcopyrite passivation in bioleaching. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2012. V. 22. pp. 2255–2260.

33. Liang C.-L., Xia J.-L., Nie Z.-Y., Yang Y., Ma C.-Y. Effect of sodium chloride on sulfur speciation of chalcopyrite bioleached by the extreme thermophile Acidianus manzaensis. *Bioresource Technology*. 2012. V. 110. pp. 462–467.

34. Bevilaqua D., Lahti H., Suegama P.H., Garcia Jr.O., Benedetti A.V., Puhakka J.A., Tuovinen O.H. Effect of Na-chloride on the bioleaching of a chalcopyrite concentrate in shake flasks and stirred tank bioreactors. *Hydrometallurgy*. 2013. V. 138. pp. 1-13.

35. Ahmadi A., Ranjbar M., Schaffie M. Catalytic effect of pyrite on the leaching of chalcopyrite concentrates in chemical, biological and electrobiochemical systems. *Minerals Engineering*. 2012. V. 34. pp. 11-18.

### INFORMATION ABOUT THE AUTHOR

*Khainasova T.S.*, Cand. Sci. (Biol.), Senior Researcher, khainasova@yandex.ru, Research Geotechnological Center, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Russia.


ГИАБ. Горный информационно-аналитический бюллетень / MIAB. Mining Informational and Analytical Bulletin, 2020;12/46:202–210

УДК 66.061.34+579.66+550.72

## Т.С. Хайнасова

# ПРОЦЕССЫ БИОВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ СУЛЬФИДНЫХ РУД, ИСПОЛЬЗУЮЩИЕ РЕАКТОРЫ С МЕХАНИЧЕСКИМ ПЕРЕМЕШИВАНИЕМ

**Аннотация**: Успех биовыщелачивания и биоокисления сульфидных руд и концентратов зависит от совокупности физико-химических и биологических факторов. Аппаратное обеспечение может также оказывать существенное влияние. За последние несколько десятилетий кинетика окисления исследовалась при использовании различных конфигураций аппаратов. Наряду с пачуками, аэрируемыми по типу аэрлифта, реакторы с механическим перемешиванием являются наиболее часто используемыми в промышленных биогидрометаллургических процессах переработки минерального сырья с высоким содержанием ценных компонентов. Приведены данные о применении реакторов с механическим перемешиванием в биогидрометаллургии сульфидных руд.

*Ключевые слова*: биореакторы с механическим перемешиванием, биовыщелачивание, биоокисление, сульфидные руды, металлы.

**Для цитирования**: Хайнасова Т.С. Процессы биовыщелачивания сульфидных руд, использующие реакторы с механическим перемешиванием // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2020. – № 12 (специальный выпуск 46). – С. 202–210. DOI: 10.25018/0236-1493-2020-12-46-202-210.

## Введение

Открытие новых месторождений высокосортных руд сокращается, следовательно, многие компании начинают переработку низкосортных руд и отходов производства или ищут технологии, позволяющие более эффективно извлекать ценные компоненты из минерального сырья, в том числе накопленного и не переработанного на сегодняшний день [1]. В связи с этим актуальность приобретают биогидрометаллургические способы.

В исследованиях и при коммерциализации биогидрометаллургических процессов используют аппаратные конструкции, которые традиционно применяют в химическом выщелачивании. К их числу относят различного размера реакторы с механическим перемешиванием по отдельности и в каскаде, аэрлифтные реакторы с пневматическим перемешиванием (пачуки), перколяторы, барботеры и автоклавы [2]. Выбор аппарата и способа выщелачивания зависит от особенностей минерального сырья, планируемого к переработке. Для богатых руд и концентратов в основном используют реакторы с механическим перемешиванием (stirred-tank reactors (STR)). Выполняемые в STR биовыщелачивание и биоокисление могут быть более эффективными и обеспечивать высокие выходы металлов. Более того, в сравнении с другими конструкциями, STR обладают преимуществами, которые заключаются в обеспечении более тщательного контроля и регулирования важных параметров окисления (температура, водородный показатель, скорость перемешивания, уровень насыщения питательными веществами и газами и т.д.), в поддержании бактериальной культуры в фазе экспоненциального роста и в гомогенизации пульпы. Тем не менее, существенные расходы, связанные с изготовлением и обслуживанием подобных установок ограничивают их использование переработкой высокосортных руд и концентратов.

*Цель настоящей работы* – провести анализ применения реакторов с механическим перемешиванием в биогидрометаллургии сульфидных руд.

На сегодняшний день яркими примерами применения реакторов с механическим перемешиванием на лабораторном, пилотном и промышленном уровнях могут служить такие биогидрометаллургические технологии, как BIOX<sup>®</sup>, BioCOP<sup>®</sup>, BioNIC<sup>®</sup>, BacTech/Mintek, BACOX, BioZINC<sup>®</sup>, HIOX<sup>®</sup>, BRISA [3, 4].

Первый биореактор с механическим перемешиванием, работающий по технологии BIOX®, служил для переработки упорных золотосодержащих концентратов рудника Фэирвью в Южной Африке [4-6]. Первоначальные лабораторные испытания биовыщелачивания были проведены в 1970-х годах и, возможно, даже раньше. Йоханнесбургский технологический центр (JTC) BHP Billiton, тогда известный как Genmin Process Research, активно принимал участие в последующей разработке и коммерциализации BIOX<sup>®</sup> [7]. В период с 1986 по 2015 годы было задействовано порядка 14 промышленных установок с биореакторами BIOX, перерабатывающих пиритные и арсенопиритные руды [6, 8, 9]. В общих чертах, процесс переработки концентратов, содержащих золото, имеют типовую технологическую схему, которая включает в себя этапы дробления, измельчения, производства флотоконцентрата, его бактериального окисления, а затем цианирования и извлечения золота из окисленного остатка. Ключевым моментом является правильное внедрение звена биоокисления в эту схему [10].

Типичная установка по биовыщелачиванию BIOX обычно состоит из соединенных между собой шести одинаковых по размеру реакторов, три из которых задействованы параллельно и три последовательно друг за другом в каскаде. Процесс проводится при температуре 40-45 °C, плотности пульпы 20-30 % твердого и с использованием смешанной культуры микроорганизмов (Acidithiobacillus ferrooxidans, Acidithiobacillus thiooxidans, Acidithiobacillus caldus, Leptospirillum ferrooxidans, Ferroplasma acidiphilum) [4]. Во многих процессах BIOX флотоконцентрат (80 % 75 мкм) направляется на сгущение [9]. Продолжительность пребывания пульпы составляет 6-8 дней в зависимости от типа концентрата и скорости выщелачивания. pH пульпы поддерживается на уровне 1,2–1,6. Воздух под низким давлением подается в реакторы для обеспечения пульпы кислородом, концентрация которого на протяжении всего времени поддерживается на уровне 2 мг/л [12]. Отдельные емкости в промышленных условиях достигают объемов более 1300 м<sup>3</sup>. Большинство способно переработать 40–8000 и более тонн концентрата в сутки [5].

Для улучшения кинетики биовыщелачивания в биореакторах в непрерывном режиме с течением времени появились технологии при повышенных температурах. В 2000-х годах в Австралии (установка Биконсфилд (Beaconsfield plant)) и Китае (установка Лайчжоу (Laizhou plant)) применялась технология Mintek-BacTech, которая предполагала использование умеренно термофильных микроорганизмов [4]. Так, например, схема переработки минерального продукта, содержащего золото, на руднике Биконсфилд в Тасмании включала гравитационные, флотационные процессы, а потом биоокисление флотоконцентрата и далее, как описано по принципиальной схеме выше. При этом биоокисление осуществлялось при плотности пульпы 15–20 % твердого. Общее время нахождения пульпы составляло 3,5 дня, но в большинстве случаев требовалось до 5–6 дней. Реакторы охлаждали в силу экзотермичности процесса; температура поддерживалась в диапазоне 42–55 °C в зависимости от используемой культуры [10, 11].

ВіоNIC® представляет собой технологию биовыщелачивания никельсодержащих сульфидных руд, получившую развитие из процесса BIOX™ в 1990-х годах. Смешанная культура микроорганизмов, использующаяся в технологии BIOX® и включающая бактерии Acidithiobacillus ferrooxidans, Acidithiobacillus thiooxidans и Leptospirillum ferrooxidans, была адаптирована к никелевому концентрату и использована в лабораторных, пилотных и демонстрационного уровня исследованиях в температурном диапазоне 30–45 °C [4, 12]. Для процесса, проводимого на небольшой установке проточного типа в течение 8 дней, и для демонстрационной установки, функционирующей в течение 10 суток, степень извлечения никеля составляла 90 %. Демонстрационная установка в течение шести месяцев работы позволила получить 700 кг никеля класса 1. Установка была задействована в Квинсленде (Австралия, BHP-Billiton's Queensland Nickel Yabulu Refinery) для оценки технико-экономических показателей процесса. В ходе работы при подаче пульпы с содержанием 17,5 % твердого и времени ее присутствия в системе биореакторов 7 дней удалось извлечь 90 % никеля и 85 % кобальта, что подтвердило жизнеспособность технологии. Позже для увеличения скорости растворения в рабочую культуру были добавлены адаптированные к никельсодержащей руде термофилы (*Sulfolobus*-подобные археи, в том числе *Sulfolobus metallicus*, и другие неидентифицированные экстремофилы), позволившие увеличить температуру выщелачивания до диапазона 65–80 °C и извлечь до 98 % никеля при времени пребывания пульпы 4 суток. Тестовые реакторы достигали объема 5 м<sup>3</sup>, укрупненные варианты достигали 50 м<sup>3</sup> и 300 м<sup>3</sup>.

Для передела никельсодержащей руды также была применена технология BacTech-Mintek [12]. Переработке подвергалась руда месторождения Радио Хилл (Австралия). Пилотная установка включала соединенные между собой различного объема реакторы: первичный (45 л) и три вторичных (по 15 л). Реакторы обеспечивали перемешивание, аэрацию и действовали при температуре 47 °С и рН 1,5. Подача пульпы осуществлялась со скоростью 1,5–2,5 кг/сут при размере частиц руды 80 % 10 мкм. Аппаратная конструкция из четырех реакторов позволяла находиться пульпе в первом реакторе 50 % времени, а в случае трех реакторов 60 % времени. При этом при времени пребывания пульпы 5 суток максимальная степень извлечения составляла 95 % никеля и кобальта.

Еще одна знаменитая технология BioCOP® использовала реакторы с механическим перемешиванием на руднике Чукикамата в Чили. Процесс BioCOP™, принадлежащий BHP Billiton, был специально разработан для переработки сульфидных концентратов меди, не пригодных для промышленной плавки из-за содержания вредных веществ (мышьяк). В технологии применяли термофильные микроорганизмы при температуре до 80 °C. Для промышленной реализации технологии рассматривались два проекта. Первый касался единичного реактора объемом 5 м<sup>3</sup>, который действовал на предприятии в Рандбурге (Южная Африка), а второй, известный как Industrial Test Reactor Facility и действующий на руднике Перинге (Рейвило, Южная Африка), включал два реактора объемом 50 м<sup>3</sup> и 300 м<sup>3</sup>.

Пилотная 5 м<sup>3</sup>-установка была оснащена подогревом и охлаждением. Температура составляла 78 °С. В качестве агитирующего устройства применяли мешалку A315 Lightnin<sup>®</sup>. Также осуществляли контролируемую и регулируемую подачу газа и пульпы. Биовыщелачиванию подвергали смесь пирротина и пирита. В ходе исследований проверяли влияние на процесс различного уровня кислорода, мошности мешалки и скорости протока. Важным моментом являлась автоматизированная сбалансированная подача кислорода, избыток которого мог отрицательно влиять на микроорганизмы. Во втором случае реакторы объемом 50 м<sup>3</sup> и 300 м<sup>3</sup> были построены по запатентованной технологии с применением кислотостойких облицованных плиткой емкостей, снабженных контрольно-измерительными приборами. Исследования были направлены на оценку эффективности утилизации (скорости поглощения и переноса в пульпе) кислорода в зависимости от мощности и типа мешалки, интенсивности аэрации, температуры и чистоты кислорода в газовой среде с целью выявления корреляций для более масштабных операций. В ходе работы пришлось столкнуться с существенными трудностями. Исследователи наблюдали высокое содержание хлоридов в воде, которое при температуре 78 °С приводило к сильным коррозионным процессам элементов конструкции выбранной марки стали. Так, установку получилось эксплуатировать не более 3 месяцев. При этом применение пирротина в работе приводило к высоким скоростям реакции растворения, что в ходе различных испытаний не позволяло быстро стабилизировать оптимальный уровень кислорода для микроорганизмов [13].

Технология BioCOP® была использована компанией Alliance Copper Limited, созданной BHP Billiton и Codelco, С 1997 года проводились пилотные испытания с мезофильными, а позже с термофильными микроорганизмами (с 2000 года). Разрабатываемая концепция прототипа установки биовыщелачивания с термофилами подразумевала проектную мощность 20 тысяч тонн в год, что покрывало эксплуатационные затраты и позволяло масштабировать до промышленного уровня. Принципиальная схема переработки включала предварительное выщелачивание, биовыщелачивание, декантацию, фильтрацию и хранение раствора, направляемого далее на очистку. Процесс биовышелачивания непосредственно проводился в шести реакторах объемом 1260 м<sup>3</sup>. Первичные и первый вторичный реакторы были снабжены самыми большими в мире мешалками А315 Lightnin<sup>®</sup>, диаметр которых составлял 5 м. Работа установки биовышелачивания характеризовалась минимальными проблемами, в то время как были отмечены трудности в доставке выщелачивающего раствора и отказы оборудования на вспомогательных блоках. Сопутствующие недостатки выделили важные моменты для окончательного детального проектирования установки промышленного уровня [13].

Одним из примеров применения биореакторов с механическим перемешиванием может служить установка для переработки кобальтсодержащего пиритового концентрата в Касесе (Уганда). Технология была развита Бюро геологических и горнорудных изысканий (Франция). Схема работы на установке включала первую стадию биовышелачивания в трех параллельных биореакторах, затем вторичную и третичную стадии – добиовыщелачивание в единичных реакторах. Теоретически такая конфигурация могла быть оптимальной, позволяя обеспечивать такое время пребывания пульпы, которое сохраняет рост бактерий на первичной стадии, и эффективное биовыщелачивание в последующих реакторах. Подача воздуха в реакторы осуществлялась с помощью пяти воздуходувок, которые при нормальных условиях способны подавать до 20000 м<sup>3</sup>/ч. Рабочая скорость подачи воздуха в первичные реакторы составляла 10000–15000 м<sup>3</sup>/ч. Во вторичные и третичные реакторы аэрация осуществлялась при 5000 м<sup>3</sup>/ч и 10000 м<sup>3</sup>/ч. Поддерживаемая средняя температура находилась на уровне 42 °C: рН 1.4–1.5 и 1.5–1.7 в первичных и вторичных реакторах соответственно. Плотность пульпы — 20 % твердого. Время пребывания пульпы — 6 дней. Степень извлечения кобальта при этом насчитывала более 80 %. Приблизительно 60 % пирита окислилось на первичной стадии, оставшаяся часть (20-30 %) - на последующих двух стадиях [4].

С целью предварительной обработки пиритовых золотосодержащих концентратов в 1994 году на месторождении Юанми (Западная Австралия) была использована технология ВАСОХ, предполагающая использование умеренных термофилов с температурным оптимумом 45–55 °C и действующая при 50 °C [12]. ВАСОХ подразумевала проведение выщелачивания при рН 1,0–2,0 с подачей атмосферного воздуха и обеспечением охлаждения. Продолжительность процесса составляла 4–6 суток, при этом извлечение золота в непрерывных процессах достигало 90–95 %. Попутно извлекались медь, никель, кобальт, цинк.

#### Заключение

За последние несколько десятилетий различные уровни исследований (лабораторный, пилотный и промышленный) показали возможность применения реакторов с механическим перемешиванием. Промышленные STR используют для получения золота, меди, никеля и сопутствующих ценных компонентов.

В процессах обеспечиваются: широкий диапазон температур (от 40 до 80 °C), контролируемые низкие значения кислотности (pH 1,0–2,0), оптимальные плотности пульпы (~ 20-30 % твердого), подача питательных веществ и газов для поддержания мезофильных, умеренно

и экстремально термофильных бактерий и архей. При этом за короткий срок пребывания раствора в системе реакторов достигаются высокие степени извлечения ценных металлов (до 98 %).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cancho L., Blázquez M.L., Ballester A., González F., Muñoz J.A. Bioleaching of a chalcopyrite concentrate with moderate thermophilic microorganisms in a continuous reactor system // Hydrometallurgy. 2007. V. 87. pp. 100 – 111.

2. *Медведев А.С., Александров П.В.* Современные методы и оборудование металлургии и материаловедения: оборудование гидрометаллургических процессов. М.: Изд. Дом МИСиС, 2016. 217 с.

3. Kaksonen A.H., Boxall N.J., Gumulya Y., Khaleque H.N., Morris C., Bohu T., Cheng K.Y., Usher K.M., Lakaniemi A.-M. Recent progress in biohydrometallurgy and microbial characterization // Hydrometallurgy. 2018. V. 180. pp. 7 – 25.

4. Mahmoud A., Cézac P., Hoadley A.F.A., Contamine F., D'Hugues P. A review of sulfide minerals microbially assisted leaching in stirred tank reactors // International Biodeterioration & Biodegradation. 2017. V. 119. pp. 118-146.

5. Johnson D.B. Biomining – biotechnologies for extracting and recovering metals from ores and waste materials // Current Opinion in Biotechnology. 2014. V. 30. pp. 24-31.

6. *Natarajan K.A.* Biotechnology for gold mining, extraction, and waste control // Biotechnology of Metals. 2018. pp. 179-210.

7. *Batty J.D.*, *Rorke G.V.* Development and commercial demonstration of the BioCOP<sup>™</sup> thermophile process // Hydrometallurgy. 2006. V. 83. pp. 83–89.

8. *Brierley J.A., Brierley C.L.* Present and future commercial applications of biohydrometallurgy // Process Metallurgy. 1999. pp. 81–89.

9. *Natarajan K.A.* Methods in biohydrometallurgy and developments // Biotechnology of Metals. 2018. pp. 81-106.

10. *Miller P., Brown A.R.G.* Bacterial oxidation of refractory gold concentrates // Gold Ore Processing. 2016. pp. 359 – 372.

11. *Neale J.W., Pinches A., Deeplaul V.* Mintek-BacTech's bacterial-oxidation technology for refractory gold concentrates // The Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy. 2000. V. 100(7). pp. 415–421.

12. *Watling H.R.* The bioleaching of nickel-copper sulfides // Hydrometallurgy. 2008. V. 91. pp. 70-88.

13. *Natarajan K.A.* Biotechnology for gold mining, extraction, and waste control // Biotechnology of Metals. 2018. pp. 179 – 210.

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРЕ

Хайнасова Татьяна Сергеевна — кандидат биологических наук, старший научный сотрудник, khainasova@yandex.ru, Научно–исследовательский геотехнологический центр Дальневосточного отделения Российской академии наук.

The process of bioleaching of sulphide ores using stirred-tank reactors

Khainasova T.S.

**Abstract:** The success of bioleaching and biooxidation of sulphide ores and concentrates depends on a combination of physicochemical and biological factors. Hardware can also have a significant impact. Over the past several decades, oxidation kinetics has been investigated using various apparatus. Along with the Pachuca airlift reactors stirred-tank reactors are the most commonly used in industrial biohydrometallurgical processes for treatment of minerals with a high content of valuable elements. This paper presents data on the use of stirred-tank reactors in the biohydrometallurgy of sulphide ores.

Key words: stirred-tank reactors, bioleaching, biooxidation, sulphide ores, metals.

*For citation: Khainasova T.S.* The process of bioleaching of sulphide ores using stirred-tank reactors. MIAB. Mining Inf. Anal. Bull. 2020;12/46:202-210. [In Russ] DOI: 10.25018/0236-1493-2020-12-46-202-210.

## REFERENCES

1. Cancho L., Blázquez M.L., Ballester A., González F., Muñoz J.A. Bioleaching of a chalcopyrite concentrate with moderate thermophilic microorganisms in a continuous reactor system. *Hydrometallurgy*. 2007. V. 87. pp. 100–111.

2. Medvedev A.S., Aleksandrov P.V. Sovremennye metody i oborudovanie metallurgii i materialovedeniya: oborudovanie gidrometallurgicheskih processov [Modern methods and equipment of metallurgy and materials science: equipment of hydrometallurgical processes]. Moscow: Izd. Dom MISiS, 2016. 217 s. [In Russ]

3. Kaksonen A.H., Boxall N.J., Gumulya Y., Khaleque H.N., Morris C., Bohu T., Cheng K.Y., Usher K.M., Lakaniemi A.-M. Recent progress in biohydrometallurgy and microbial characterization. *Hydrometallurgy*. 2018. V. 180. pp. 7–25.

4. Mahmoud A., Cézac P., Hoadley A.F.A., Contamine F., D'Hugues P. A review of sulfide minerals microbially assisted leaching in stirred tank reactors. *International Biodeterioration & Biodegradation*. 2017. V. 119. pp. 118–146.

5. Johnson D.B. Biomining biotechnologies for extracting and recovering metals from ores and waste materials. *Current Opinion in Biotechnology*. 2014. V. 30. pp. 24-31.

6. Natarajan K.A. Biotechnology for gold mining, extraction, and waste control. *Biotechnology of Metals.* 2018. pp. 179-210.

7. Batty J.D., Rorke G.V. Development and commercial demonstration of the BioCOP<sup>™</sup> thermophile process. *Hydrometallurgy*. 2006. V. 83. pp. 83 – 89.

8. Brierley J.A., Brierley C.L. Present and future commercial applications of biohydrometallurgy. *Process Metallurgy*. 1999. pp. 81–89.

9. Natarajan K.A. Methods in biohydrometallurgy and developments. *Biotechnology of Metals.* 2018. pp. 81–106.

10. Miller P., Brown A.R.G. Bacterial oxidation of refractory gold concentrates. *Gold Ore Processing*. 2016. pp. 359–372.

11. Neale J.W., Pinches A., Deeplaul V. Mintek-BacTech's bacterial-oxidation technology for refractory gold concentrates. *The Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy*. 2000. V. 100(7). pp. 415–421.

12. Watling H.R. The bioleaching of nickel-copper sulfides. *Hydrometallurgy*. 2008. V. 91. pp. 70-88.

13. Natarajan K.A. Biotechnology for gold mining, extraction, and waste control. *Biotechnology of Metals*. 2018. pp. 179-210.

## INFORMATION ABOUT THE AUTHOR

*Khainasova T.S.*, Cand. Sci. (Biol.), Senior Researcher, khainasova@yandex.ru, Research Geotechnological Center, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Russia.



ГИАБ. Горный информационно-аналитический бюллетень / MIAB. Mining Informational and Analytical Bulletin, 2020;12/46:211–224

УДК 66.061.34+579.66+550.72

## Т.С. Хайнасова

## РЕАКТОРЫ С МЕХАНИЧЕСКИМ ПЕРЕМЕШИВАНИЕМ В БАКТЕРИАЛЬНО-ХИМИЧЕСКОМ ВЫЩЕЛАЧИВАНИИ

**Аннотация**: Успех биовыщелачивания и биоокисления сульфидных руд и концентратов зависит от совокупности физико-химических и биологических факторов. Аппаратное обеспечение может также оказывать существенное влияние. За последние несколько десятилетий кинетика окисления исследовалась при использовании различных конфигураций аппаратов. Наряду с пачуками, аэрируемыми по типу аэрлифта, реакторы с механическим перемешиванием являются наиболее часто используемыми в промышленных биогидрометаллургических процессах переработки минерального сырья с высоким содержанием целевых металлов. Дана характеристика эксплуатируемым в условиях бактериально-химических процессов реакторам с механическим перемешиванием. Освещены особенности конструкции и наиболее важных комплектующих. Внимание акцентировано на выборе агитирующих устройств (импеллеров), механизмов охлаждения и схем расположения резервуаров. Приведены ключевые проблемы, возникающие при эксплуатации, в том числе в промышленных условиях.

*Ключевые слова*: биореакторы с механическим перемешиванием, биовыщелачивание, биоокисление, сульфидные руды, металлы.

**Для цитирования**: Хайнасова Т.С. Реакторы с механическим перемешиванием в бактериально-химическом выщелачивании // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2020. – № 12 (специальный выпуск 46). – С. 211–224. DOI: 10.25018/0236-1493-2020-12-46-211-224.

#### Введение

Тенденция к индустриализации, росту населения и потреблению портативных электронных устройств приводит к увеличению спроса на добычу металлов. В Азии и на Ближнем Востоке в производстве стали наблюдался рост до 2019 года. В 2020 году из-за трудностей, связанных с пандемией COVID-19, отмечается общий спад в выработке стали во всех странах Всемирной ассоциации производителей [1]. Тем не менее, при оптимистичном варианте развития событий можно ожидать сохранение позитивных тенденций в добыче металлов и темпов роста в сталилитейной промышленности. Технологии с применением микроорганизмов являются многообещающими для эффективной, комплексной и рациональной переработки различного минерального сырья. Так, на долю меди, извлекаемой путем биовыщелачивания, уже приходится приблизительно 15–20 % мирового производства, золота – 5 %, кобальта, никеля, урана и цинка – меньшие проценты [2, 3].

В биовыщелачивании и биоокислении задействована активность достаточно ограниченной в видовом отношении группы ацидофильных железо- и сероокисляющих микроорганизмов, обеспечивающих производственные растворы трехвалентным железом и серной кислотой [4-6]. На кинетику этих процессов влияют физико-химические, биологические и технологические факторы, в т.ч. аппаратное обеспечение.

В исследованиях и при коммерциализации используют аппаратные конструкции, которые традиционно применяют в химическом выщелачивании. К их числу относят различного размера реакторы с механическим перемешиванием по отдельности и в каскаде, аэрлифтные реакторы с пневматическим перемешиванием (пачуки), перколяторы, барботеры и автоклавы [7]. Выбор конструкции и способа выщелачивания зависит от особенностей минерального сырья, планируемого к переработке. Для богатых руд и концентратов в основном используют реакторы с механическим перемешиванием.

Цель настоящей работы – провести анализ ключевых конструкционных особенностей реакторов с механическим перемешиванием, используемых в биогидрометаллургии сульфидных руд, и охарактеризовать ключевые проблемы, связанные с их эксплуатацией.

Биогидрометаллургические процессы являются привлекательной альтернативой в переработке минерального сырья. Надо отметить, что они еще далеки до полной конкуренции с пирометаллургическими процессами и выщелачиванием под давлением, главным образом из-за неудовлетворительной производительности аппаратных конструкций для процессов с микроорганизмами. За последние несколько десятилетий на лабораторном и пилотном уровнях исследовались различные технологии, подразумевающие применение следующих аппаратов: реакторы с механическим перемешиванием (Stirred-tank reactors (STR)), пачуки, аэрируемые по типу аэрлифта (Pachuca airlift reactors (ALR)), пузырьковые колонки непрерывного действия (Continuous bubble columns (CBC)), перемешивающие биореакторы непрерывного действия [2, 3], низкоэнергетические биореакторы (Low Energy Bioreactor), биореакторы с вращающимся барабаном (Biorotor) и другие [8, 9]. При этом некоторые из них не нашли дальнейшего применения в промышленной биогидрометаллургии (например, «the flood-drain bioreactor», «the airlift bioreactor» и «the rotating-drum bioreactor») [9]. Наиболее часто используемыми являются реакторы с механическим перемешиванием и аэрлифтные реакторы (пачуки) [8].

Реактор с механическим перемешиванием был заимствован из химического машиностроения и, несмотря на очевидные недостатки при его использовании в биогидрометаллургии, получил наибольшее внимание. По эффективности массообмена он превосходит, например, пачуки.

Несмотря на то, что биовыщелачивание и биоокисление в реакторах с механическим перемешиванием – достаточно дорогие в организации и эксплуатации процессы, они имеют ряд неоспоримых преимуществ в сравнении, например, с кучным или дамповым биовыщелачиванием. В частности, обеспечивают тщательный контроль и регулирование важных параметров окисления (температура, водородный показатель, скорость перемешивания, уровень насыщения питательными веществами и газами и т.д.), а также гомогенное состояние пульпы. Продолжительность биопереработки составляет всего несколько часов или суток, при этом исключается выброс вредных веществ. Эффективность биопереработки определяется временем нахождения пульпы в реакторах [10-12]. В ряде случаев биовыщелачивание действует в постоянно проточном (непрерывном) режиме в нестерильных условиях, тем самым способствуя постоянной селекции тех видов и штаммов бактерий и архей, между которыми устанавливаются увеличивающие скорость процесса синергетические связи. Крайне важно, что микроорганизмы при этом всегда поддерживаются в фазе экспоненциального роста, обеспечивая интенсификацию извлечения ценных компонентов [2, 3, 13].

Важными параметрами для биогидрометаллургических процессов в реакторных аппаратах, определяющими инвестиционные и эксплуатационные расходы, являются: 1) размер реактора; 2) общая мощность, необходимая для перемешивания и аэрации на единицу массы извлеченного металла в единицу времени в ходе биовыщелачивания; 3) химические соединения, добавленные в жидкую фазу в качестве питательных веществ и регулирования pH среды; 4) эксплуатация оборудования; 5) очистка вод [8].

Типичный STR представляет собой цилиндрическую емкость с агитирующим устройством, расположенными на внутренней стороне стенок отбойниками и подачей воздуха в сосуд. При создании реакторов для минимизации статического давления пульпы, как правило, используют соотношение высоты к диаметру равное приблизительно 1 [3]. Структурные компоненты реактора со временем претерпевали измене-

ния с целью улучшения производительности и устойчивости материалов конструкции к агрессивной среде.

В STR важную роль играет лопастное колесо (импеллер), которое выполняет следующие основные задачи: суспендирование твердых частиц, смешивание и растворение необходимого атмосферного кислорода и углекислого газа в водном растворе, обеспечивая максимальное взаимодействие жидкой и газовой фаз, однородность пульпы по pH, температуре и тепломассообмену [8, 14].

В гидрометаллургии выделяют различные типы мешалок: двухлопастная, трехлопастная, пропеллерная, турбинная, шнековая, якорная, рамная и цепная [7]. Долгое время в бактериально-химических процессах наиболее широко используемой была турбинная мешалка типа Раштон, обеспечивающая высокие скорости рассеивания газов [8, 14] (рис. 1, а). Данный тип мешалки представляет собой диск с расположенными радиально прямыми лопастями. Отрицательные моменты, наблюдаемые при ее эксплуатации, заключаются в следующем. Скорость перемешивания необходимо сильно снижать, чтобы исключить гибель микроорганизмов. При этом радиальный поток создает отдельные зоны выщелачивания в реакторе – выше и ниже горизонтальной оси диска, тем самым формируя области с различными температурой и рН. Главным недостатком является высокая потребляемая мощность и маленький поток суспензии на единицу мощности (т.е. слабо перемешивает). Мощность импеллера также чувствительна к скорости потока газов.





Из-за существующих недостатков радиальной мешалки в сфере биовыщелачивания акцент внимания был переведен на импеллеры с аксиальным потоком среды, которые включают в свою конструкцию изогнутые лопасти. Она требует меньшей мощности для достижения той же производительности, что и у Раштона, а также вызывает меньшее напряжения сдвига в суспензиях (рис. 1, *б*). Недостаток мешалок данного типа, например, используемых для биогидрометаллургии золота (Lightnin A310), состоит в том, что они могут рассеивать только небольшой объем воздуха [14].

Вышеперечисленные недостатки импеллеров привели к созданию и испытанию агитационной системы, совмещающей два типа мешалок. В данной системе одна подводная крыльчатка располагается над радиальным импеллером и двойной крыльчаткой. Сравнительные испытания конструкции показали высокий коэффициент заполнения винта. При этом подводная крыльчатка обеспечивала низкую потребляемую мощность, в т.ч. при увеличении скорости потока воздуха и пульпы [14].

По данным [14], для биоокисления золотосодержащих концентратов используют две марки мешалок с аксиальным потоком, обладающих высоким коэффициентом заполнения винта: Lightnin A315 и Mixtec BX04. Характерными их особенностями является способность рассеивать газ и контролировать режим потока внутри реактора при более высоких скоростях подачи воздуха, чем у других видов мешалок с аксиальным потоком среды. При этом они обеспечивают более высокий коэффициент массообмена при одинаковом крутящем моменте и потреблении энергии, а также снижают риск гибели клеток и не приводят к зонированию при перемешивании пульпы в реакторе, наблюдаемом для радиальных импеллеров. Таким образом, наилучшее перемешивание, способствующее теплопередаче и равномерному распределению реагентов и продуктов реакции, и снижение мощности на 35-50 %, по сравнению с радиальными импеллерами при равной производительности, привело к внедрению мешалок вышеотмеченных марок в промышленные биореакторы, в т.ч. и в уже действующие [14].

Химическая инженерия выявила некоторые корреляции, которые помогают в первом приближении определить характерные параметры в отношении различных типов мешалок.

В работе [8] приведены различные критерии и коэффициенты для оценки технических параметров биореакторов. Так, для скорости лопастного колеса, Njs, необходимой для удовлетворительного суспендирования твердых частиц, приводится критерий Цвитеринга (Zwietering's criterion), который отражает взаимосвязь между числом Рейнольдса, числом Фруда, отношениями диаметра лопастного колеса к диаметру частиц и диаметра реактора к диаметру лопастного колеса и процентным соотношением В между жидкой и твердой массами в пульпе (1) [8]:

$$\left(\frac{ND^2}{v}\right)^{0,1} \left(\frac{N^2D}{g}\frac{\rho_t}{\Delta\rho}\right)^{0,45} \left(\frac{D}{d}\right)^{0,2} = \mathsf{k}\left(\frac{T}{D}\right)^a B^{0,13}$$
(1)

Поскольку величины в скобках относят к физической системе, их можно обозначить Y, тогда как лопастное колесо характеризуется размерностью S, где  $S = k \left( \frac{T}{D} \right)^a$ , а k и a зависят от типа и относительной высоты лопастного колеса. В конечном итоге критерий может быть описан следующим образом (2) [8]:

$$N_{js} = SYD^{-0.85}$$
. (2)

Также для скорости приведена корреляция Ниенова (Nienow) (3) [8]:

$$N_{CD} = \frac{4}{D^2} Q_G^{0,5} T^{0,25} .$$
 (3)

Показана возможность применения корреляции Миллса и его соавторов (4) или корреляции Ван-т Рита(5) для прогнозирования мощности лопастного колеса [8]:

$$\frac{R_{T}}{V} = \left(\frac{k_{L}a}{0,10-0,0018 \in}\right)^{1,4925} \frac{1}{V_{G}^{0,4627}};$$
(4)

$$\frac{P}{V} = \frac{(k_L a)^{1,4200}}{0,0001} \frac{1}{V_G^{0,2857}} \,. \tag{5}$$

Уравнение Ван, т Рита выглядит следующим образом для 6-лопастной турбинной мешалки Раштона (6) и для импеллера ВХ04 (7) [8]

1 4000

$$k_{L}a = 0,0069 \left(\frac{P_{G}}{V}\right)^{0.52} V_{G}^{0.24};$$
 (6)

$$k_L a = 0,0084 \left(\frac{P_G}{V}\right)^{0.79} V_G^{0.58}.$$
 (7)

Обе корреляции требуют знания объема реактора и расхода воздуха на единицу сечения потока.

Полезный объем реактора вычисляется умножением объемного расхода суспензии (*Vp*) на время пребывания пульпы ( $\theta_{\Delta p}$ ). Последнее высчитывается путем установления желаемого процента удаления сульфида металла (*Ap*) и ввода этого условия в уравнение [8]:

$$\theta_{\Delta \rho} = \frac{\ln(1 - \Delta \rho)}{-K_c} \,. \tag{8}$$

Так, например, для пирита (для реакции окисления первого порядка) вычисляют путем интегрирования следующего уравнения [8]:

$$\frac{d[FeS_2]}{dt} = -K_c[FeS_2] \tag{9}$$

Кинетический коэффициент ( $K_c$ ) получают эмпирически на лабораторном уровне при абсолютных оптимальных параметрах для кинетики. На  $K_c$  оказывает влияние ряд факторов. Одним из них является содержание твердого вещества. Принято считать, что 20 % твердого – оптимальное значение для биовыщелачивания в реакторах с механическим перемешиванием в промышленных условиях. Требование по количеству твердого вещества, в свою очередь, определяет инвестиционные (размер емкости) и эксплуатационные расходы (производительность и обслуживание) [8].

Важно отметить, что рассчитанные вышеуказанные критерии и коэффициенты могут количественно отличаться от значений, полученных в реальных условиях. На практике, как указывает [8], например, при работе пилотной установки в течение года оптимальная скорость мешалки составляет 5,65 рад·с<sup>-1</sup> (54 об/мин), что на 34 % выше, чем корреляция Цвитеринга, и на 43 % ниже, чем у Ниенова. При этом кинетический коэффициент ( $K_c$ ) установки составляет 1,2·10<sup>-2</sup>·ч<sup>-1</sup>, но значение, рассчитанное по результатам годовой эксплуатации, оказывается значительно выше (1,53·10<sup>-2</sup>·ч<sup>-1</sup>).

В работе [14] освещены основные проблемы, возникающие при создании и эксплуатации STR. Так, остро стоит проблема выбора материала для изготовления аппаратных конструкций. Растворы бактериально-химического выщелачивания и окисления – чрезвычайно агрессивная среда (20–40 г/л трехвалентного железа, pH 1,0–1,8), вызывающая химическую коррозию и биологическое окисление малоуглеродной стали, соединений алюминия, цинка, меди и латуни.

Агитаторы изготавливают, главным образом, из малоуглеродной и в меньшей степени из нержавеющей стали с дальнейшей резиновой футеровкой (каучук и др.) в обоих случаях. Футеровка предназначена для защиты от повреждений, приводящих к быстрому и полному разрушению импеллера. Большинство установок сталкиваются с проблемой некачественной футеровки, когда резина отходит от стальной поверхности. Поскольку каучук и другие резиновые материалы содержат серу, они могут служить объектом для разрушения микроорганизмами, жизнедеятельность которых приводит к образованию трещин и нарушению герметичности швов. Необходимо отметить, что сам материал для футеровки может оказывать токсичное действие на микроорганизмы. Большинство биореакторов и их комплектующих собирается из нержавеющей стали марок 304L, 316L, SAF2205. Например, для реакторов промышленной установки Ашанти (Ashanti plant) использовали сталь марки 304L. SAF2205, которая имела более высокую коррозионную стойкость, чем у 304L и 316L, применялась для системы охлаждения воды, в которой накапливалось много солей. А для процессов на установке Юэнми (Youanmi plant) применяли сталь марки SAF2205 для изготовления и реакторов, и соприкасающихся с водной фазой комплектующих. Главным преимуществом использования нержавеющей стали является теплоперенос через стенки реакторов, который упрощает их конструкцию.

Важным моментом при выборе материалов для металлоконструкций, трубопроводов, клапанов, фитингов и т.д. является следующее. Многие из растворов биоокисления содержат растворенный мышьяк. Контакт между кислыми растворами мышьяка и некоторыми металлами следует избегать, чтобы предотвратить образование токсичного газообразного арсина.

Высокий удельный вес и низкая плотность твердого вещества, которые обычно наблюдают для пульп биовыщелачивания, приводят к высокой скорости оседания частиц и к шлифованию поверхностей при низких уровнях перемешивания или расхода. В связи с этим существуют трудности с засорами в соединениях между тенками. Проблема закупорки решается продувкой воздухом в трубах из HDPE или SAF2205. Для прокачки пульпы используют центробежные насосы.

При проектировании и создании аппаратов одним из ключевых моментов является поддержание определенной температуры, что достигается использованием различных нагревательных элементов и систем охлаждения. По сведениям [14], источниками тепла в биореакторе служат теплота экзотермической реакции, на долю которой приходится от 80 до 90 %, а также выделяющаяся теплота при механическом перемешивании и получаемая при подаче воздуха. При проведении процессов стоит проблема качественного охлаждения. Потери тепла определяются проводимостью стенок конструкции, поглощением при подаче свежей пульпы до момента установки параметра рабочей температуры и в результате испарения. Эти потери составляют порядка 25 %.

Для охлаждения реакторов и поддержания температуры используют водяные рубашки (рис. 2А), спиральные (винтовые) катушки (рис. 2Б) и вертикальные трубки (рис. 2В). Применение рубашек – это способ охлаждения с наиболее низкими начальными капитальными и эксплуатационными затратами. Недостатками являются относительно небольшая площадь теплопередачи и невозможность ее изменить для готовой конструкции реактора. Спиральные катушки обеспечивает большую теплопередачу для установленного объема реактора. При этом, при необходимости, можно изменить длину катушки. Такого рода охлаждающие элементы, как правило, более дорогостоящие и сложные для обслуживания в сравнении с водяными рубашками. Вертикальные трубки, часто располагающиеся вместо традиционных отбойников внутри реактора, обеспечивают самые высокие скорости теплопередачи из-за их расположения в наиболее турбулентных зонах. Площадь теплопередачи может быть увеличена путем добавления дополнительных катушек к существующим отбойников. При этом большое значение имеет выбор способов крепления катушек к стенкам резервуаров. Недостатком является высокие затраты на изготовление и обслуживание [14].

Каждый из этих методов для теплопередачи использует теплоноситель (жидкость), отделенный стенкой от рабочих растворов, который ни в коем случае не должен с ними смешиваться во избежание загрязнения и гибели микроорганизмов.

В промышленном масштабе на примере переработки золотосодержащих арсенопиритовых и пиритовых концентратов, в основном, используют вертикальные трубки вместо отбойников. Так, при содержании в концентрате серы 20 % и при 90 %-ом ее окислении, теплота, выделяющаяся в реакции и которую необходимо удалить, составляет около 5,8 кВт/м<sup>3</sup>. Вертикальные трубки из-за высокой скорости теплопередачи и близкого контакта к пульпе для этих целей очень хорошо подходят.



в





Рис. 2. Способы охлаждения пульпы в реакторах с механическим перемешиванием [14]: А — водяная рубашка; Б — спиральная катушка; В — вертикальные трубки

Надо отметить, что в промышленных условиях были выявлены проблемы с катушками. При их использовании возникали утечки из-за повреждения сварных швов, разрывов и истирания деталей. Также существует сложность в их креплении в энергично перемешивающейся трехфазной системе. Вследствие чего, большого спроса на спиральные катушки нет. Водяные рубашки не использовали в коммерческих установках из-за относительно низкой площади теплопередачи. Однако модифицированная форма сосуда с рубашкой использовалась в промышленной установке Юэнми (Youanmi plant) и была разработана для установки Тонкин Спрингс (Tonkin Springs). Работа охлаждающей системы в их случае достигалась путем распыления воды на верхнюю часть внешней стенки реактора, а сбор воды осуществлялся в рубашке на его дне. Подобный вариант был использован по причине небольшого количества выделяемого тепла, составляющего 2,6 кВт/м<sup>3</sup> для Юэнми и 1,1 кВт/м<sup>3</sup> для Тонкин Спрингс. Охлаждение данного типа позволяло снизить капитальные затраты для каждого реактора и сократить время простоя по причине отсутствия охлаждающих поверхностей в установке.

Биовыщелачивание и биоокисление обычно выполняются в каскаде перемешивающих реакторах в непрерывном режиме (Continuous stirred tank reactors (CSTR)). Обычной практикой в технологии является применение параллельно расположенных первичных реакторов и каскада соединенных между собой вторичных реакторов, в который поступает уже частично окисленный продукт из первичных тенков (рис. 3). Подобная схема позволяет удваивать время пребывания пульпы и добиваться удовлетворительного роста и развития микроорганизмов, препятствуя смыву клеток. Большинство установок насчитывает три первичных реактора и три вторичных. При такой работе извлечение целевого металла может достигать 95 %. Некоторые установки включают четыре первичных и два вторичных реактора [15]. Надо отметить, что такое количество реакторов (6 ед.) рассматривается в некоторых случаях оптимальным [8].

Пульпа готовится в первичном реакторе и стекает в последующие тенки, как правило, самотеком. Микроорганизмы инокулируют перед началом процесса и культивируют в периодическом режиме до достижения значений количества клеток, максимально приближенных к середине экспоненциальной фазы развития культуры. После чего, в систему реакторов подают свежую пульпу, состоящую из руды и раствора питательных компонентов, для поддержки развития микроорганизмов и выщелачивания. Время нахождения пульпы во всей системе устанавливается таким образом, чтобы обеспечить полноценное выщелачивание сульфидов металлов [3].



Рис. 3. Типы расположения первичных и вторичных реакторов [15]

#### Заключение

На биогидрометаллургические процессы оказывают влияние множество факторов, в том числе аппаратное обеспечение. За последние несколько десятилетий лабораторный, пилотный и демонстративный уровни исследования показали возможность применения различных конфигурации аппаратов. Некоторые из них так и не были коммерциализованы, поэтому разработка установок для бактериально-химической переработки до сих пор остается важной областью научных изысканий.

Реакторы с механическим перемешиванием для биоокисления и биовыщелачивания сульфидных руд и концентратов наиболее часто используемый вариант в биогидрометаллургии. Правильно подобранные конструкция и комплектующие биореактора и/или системы биореакторов, а также материалов для изготовления, позволяют не только обеспечивать оптимальные условия для биологического компонента, который является достаточно хрупким звеном в нестерильном бактериально-химическом процессе, но, главным образом, снизить первоначальные инвестиционные и последующие эксплуатационные затраты. При этом перед исследователями до сих пор возникает не только задача выбора оптимального технического решения (рабочий объем, тип импеллера, материалы конструкции и комплектующих, способ подачи питательных веществ и газов), но и трудность в оперативности борьбы с такими возникающими при эксплуатации проблемами, как коррозия и перегрев.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мировое производство стали в июне 2020 года сократилось на 7 %. metallurgprom.org: [сайт]. URL: https://www.yandex.ru/turbo?text=https%3A %2F%2Fmetallurgprom.org%2Fnews%2Fukraine%2F4767-ukraina-stanovitsjaprioritetnym-partnerom-v-realizacii-evropejskoj-vodorodnoj-strategii.html (дата обращения: 6.10.2020).

2. Kaksonen A.H., Boxall N.J., Gumulya Y., Khaleque H.N., Morris C., Bohu T., Cheng K.Y., Usher K.M., Lakaniemi A.-M. Recent progress in biohydrometallurgy and microbial characterization // Hydrometallurgy. 2018. V. 180. pp. 7 – 25.

3. Mahmoud A., Cézac P., Hoadley A.F.A., Contamine F., D'Hugues P. A review of sulfide minerals microbially assisted leaching in stirred tank reactors // International Biodeterioration & Biodegradation. 2017. V. 119. pp. 118–146.

4. *Rohwerder T., Sand W.* Mechanism and biochemical fundamentals of bacterial metal sulfide oxidation. In: *Donati E.R., Sand W.* (eds) Microbial Processing of Metal Sulfides. Springer, Dordrecht, 2007. pp. 33–58.

5. Schippers A., Sand W. Bacterial leaching of metal sulfides proceeds by two indirect mechanisms via thiosulfate or via polysulfides and sulfur // Applied and Environmental Microbiology. 1999. V. 65.  $\mathbb{N}^{\circ}$  1. pp. 319 – 321.

6. *Tributch H*. Direct versus indirect bioleaching // Hydrometallurgy. 2001. V. 59. pp.177 – 185.

7. *Медведев А.С., Александров П.В.* Современные методы и оборудование металлургии и материаловедения: оборудование гидрометаллургических процессов. М.: Изд. Дом МИСиС, 2016. 217 с.

8. *Watling H.R.* Review of biohydrometallurgical metals extraction from polymetallic mineral resources // Minerals. 2015. V. 5. № 1. pp. 1–60.

9. Rossi G. The design of bioreactors // Process Metallurgy. 1999. pp. 61 – 80.
10. Maluckov B.S. The catalytic role of Acidithiobacillus ferrooxidans for metals extraction from mining – Metallurgical Resource // Biodiversity International Journal. 2017. V. 1(3). pp. 1–12.

11. Natarajan K.A. Biotechnology for gold mining, extraction, and waste control // Biotechnology of Metals. 2018. p. 179-210. DOI:10.1016/b978-0-12-804022-5.00008-6.

12. *Natarajan K.A.* Methods in biohydrometallurgy and developments // Biotechnology of Metals. 2018. pp. 81–106.

13. Rawlings D.E., Dew D., du Plessis C. Biomineralization of metalcontaining ores and concentrates // Review. Trends in Biotechnology. 2003. V. 21. N<sup> $\circ$ </sup> 1. pp. 38-44.

14. *Hayward T.*, *Satalic D.M.*, *Spencer P.A.* Engineering, equipment and materials: developments in the design of a bacterial oxidation reactor // Minerals Engineering. 1997. V. 10. № 10. pp. 1047 – 1055.

15. *Miller P., Brown A.R.G.* Bacterial oxidation of refractory gold concentrates // Gold Ore Processing. 2016. pp. 359-372. DOI:10.1016/b978-0-444-63658-4.00022-0.

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРЕ

Хайнасова Татьяна Сергеевна — кандидат биологических наук, старший научный сотрудник, khainasova@yandex.ru, Научно-исследовательский геотехнологический центр Дальневосточного отделения Российской академии наук.

## Khainasova T.S.

## The stirred-tank reactors in the bacterial-chemical leaching

**Abstract:** The success of bioleaching and biooxidation of sulphide ores and concentrates depends on physicochemical and biological factors. The hardware support can also have a significant impact. Over the past few decades, the kinetics of oxidation has been studied using various apparatus configurations. Along with airlift-type Pachuca tank, stirred-tank reactors are the most commonly used in industrial biohydrometallurgy for processing minerals with a high content of value metals. In the present work, a characteristic is given of a mechanically agitated reactor operated under bacterial-chemical processes. The design features and the most important components are highlighted. Attention is focused on the choice of impellers, cooling schemes and tank placement schemes. Possible problems associated with operation, including in an industrial environment, are given.

Key words: stirred-tank reactors, bioleaching, biooxidation, sulphide ore, metals.

*For citation: Khainasova T.S.* The stirred-tank reactors in the bacterial-chemical leaching. MIAB. Mining Inf. Anal. Bull. 2020;12/46:211-224. [In Russ] DOI: 10.25018/0236-1493-2020-12-46-211-224.

## REFERENCES

1. Mirovoe proizvodstvo stali v iyune 2020 goda sokratilos' na 7 %. metallurgprom.org [Global steel production declined by 7 % in June 2020]: [cajt]. URL: https://www.yandex.ru/turbo?text=https%3A%2F%2Fmetallurgprom. org%2Fnews%2Fukraine%2F4767-ukraina-stanovitsja-prioritetnym-partnerom-vrealizacii-evropejskoj-vodorodnoj-strategii.html (accessed 6.10.2020). [In Russ]

2. Kaksonen A.H., Boxall N.J., Gumulya Y., Khaleque H.N., Morris C., Bohu T., Cheng K.Y., Usher K.M., Lakaniemi A.-M. Recent progress in biohydrometallurgy and microbial characterization. *Hydrometallurgy*. 2018. V. 180. pp. 7-25. DOI:10.1016/j.hydromet.2018.06.018.

3. Mahmoud A., Cézac P., Hoadley A.F.A., Contamine F., D'Hugues P. A review of sulfide minerals microbially assisted leaching in stirred tank reactors. *International Biodeterioration & Biodegradation*. 2017. V. 119. pp. 118–146. DOI:10.1016/j.ibiod.2016.09.015.

4. Rohwerder T., Sand W. Mechanism and biochemical fundamentals of bacterial metal sulfide oxidation. In: Donati E.R., Sand W. (eds) Microbial Processing of Metal Sulfides. Springer, Dordrecht, 2007. pp. 33 – 58. DOI:https://doi.org/10.1007/1-4020-5589-7\_2.

5. Schippers A., Sand W. Bacterial leaching of metal sulfides proceeds by two indirect mechanisms via thiosulfate or via polysulfides and sulfur. Applied and Environmental *Microbiology*. 1999. V. 65. no. 1. pp. 319-321. DOI: 10.1128/AEM.65.1.319-321.1999.

6. Tributch H. Direct versus indirect bioleaching. *Hydrometallurgy*. 2001. V. 59. pp. 177 – 185. DOI: 10.1016/S0304 – 386X(00)00181-X.

7. Medvedev A.S., Aleksandrov P.V. *Sovremennye metody i oborudovanie metallurgii i materialovedeniya: oborudovanie gidrometallurgicheskih processov* [Modern methods and equipment of metallurgy and materials science: equipment of hydrometallurgical processes]. Moscow: Izd. Dom MISiS, 2016. 217 p. [In Russ]

8. Watling H.R. Review of biohydrometallurgical metals extraction from polymetallic mineral resources. *Minerals*. 2015. V. 5. no. 1. pp. 1–60. DOI:10.3390/min5010001.

9. Rossi G. The design of bioreactors. *Process Metallurgy*. 1999. pp. 61-80. DOI:10.1016/s1572-4409(99)80006-6.

10. Maluckov B.S. The catalytic role of Acidithiobacillus ferrooxidans for metals extraction from mining Metallurgical Resource. *Biodiversity International Journal.* 2017. V. 1(3). pp. 1–12. DOI: 10.15406/bij.2017.01.00017.

11. Natarajan K.A. Biotechnology for gold mining, extraction, and waste control. *Biotechnology of Metals*. 2018. pp. 179–210. DOI:10.1016/b978-0-12-804022-5.00008-6.

12. Natarajan K.A. Methods in biohydrometallurgy and developments. *Biotechnology of Metals.* 2018. pp. 81–106. DOI:10.1016/b978-0-12-804022-5.00005-0.

13. Rawlings D.E., Dew D., du Plessis C. Biomineralization of metalcontaining ores and concentrates. Review. *Trends in Biotechnology.* 2003. V. 21. no. 1. pp. 38-44. DOI: 10.1016/s0167-7799(02)00004-5.

14. Hayward T., Satalic D.M., Spencer P.A. Engineering, equipment and materials: developments in the design of a bacterial oxidation reactor. *Minerals Engineering*. 1997. V. 10. no. 10. pp. 1047 – 1055. DOI: https://doi.org/10.1016/S0892-6875(97)00092-7.

15. Miller P., Brown A.R.G. Bacterial oxidation of refractory gold concentrates. *Gold Ore Processing*. 2016. pp. 359–372. DOI:10.1016/b978-0-444-63658-4.00022-0.

## INFORMATION ABOUT THE AUTHOR

Khainasova T.S., Cand. Sci. (Biol.), Senior Researcher, khainasova@yandex.ru, Research Geotechnological Center, Far Eastern Branch of Russian Academy of Sciences, Russia.



ГИАБ. Горный информационно-аналитический бюллетень / MIAB. Mining Informational and Analytical Bulletin, 2020;12/46:225–238

УДК 579.66:51-7

## Т.С. Хайнасова

# БИОВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ПИРРОТИНА ИЗ СУЛЬФИДНЫХ МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ РУД (ОБЗОР)

**Аннотация:** С развитием широкого спектра отраслей промышленности, тенденцией к индустриализации и росту населения в последние годы на рынке металлов наблюдаются значимые изменения и увеличение спроса на их добычу. При существующих проблемах в горнодобывающей промышленности возникает потребность в развитии и внедрении эффективных технологий. К перспективным процессам можно отнести биогидрометаллургию, в том числе для передела сульфидных медно-никелевых руд. Последние являются особо ценным сырьем, поскольку, помимо никеля и меди, в них сосредоточено значительное количество других важных компонентов. Однако высокое содержание пирротина сильно усложняет переработку. Приведен анализ данных по биовыщелачиванию пирротина, сосредоточенного в сульфидных медно-никелевых рудах, концентратах и хвостах. Выявлены закономерности и основные параметры, которые могут обеспечить оптимальные условия проведения процессов.

**Ключевые слова**: биогидрометаллургия, биовыщелачивание, хемолитотрофные микроорганизмы, сульфид металла, сульфидный минерал, пирротин, сульфат трехвалентного железа, *Acidithiobacillus ferrooxidans*.

**Для цитирования**: Хайнасова Т.С. Биовыщелачивание пирротина из сульфидных медно-никелевых руд (обзор) // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2020. – № 12 (специальный выпуск 46). – С. 225–238. DOI: 10.25018/0236-1493-2020-12-46-225-238.

#### Введение

Тенденция к индустриализации и урбанизации приводит к неминуемому увеличению спроса на добычу металлов [1, 2]. На фоне сопутствующих горнодобывающей промышленности проблем, связанных с истощением запасов богатых и высококачественных руд, ожиданием переработки уже имеющихся накопленных низкосортных руд и отходов производства, потребностью в крупных инвестициях для геологоразведки, а также с экологическими проблемами и повышенным вниманием со стороны надзорных органов [3], важным является использование технологий, позволяющих более эффективно и экономично извлекать ценные компоненты из минерального сырья [4].

© Т.С. Хайнасова, 2020

Сульфидные медно-никелевые руды, представленные главным образом ассоциацией таких минералов, как пирротин, пентландит и халькопирит, служат ценным объектом для извлечения никеля, кобальта, меди, благородных металлов, включая платиноиды, и других элементов [5, 6]. Традиционно их подвергают обогащению (флотацией) и высокотемпературной переработке [7]. Содержание пирротина разной модификации (гексагональной и моноклинной) в концентратах после обогащения может быть высоким и насчитывать до 50-80 % [8]. При этом характерно тесное срастание его, например, с пентландитом [9]. Большие количества, приводящие к образованию вредных соединений (SO<sub>2</sub>), и особенности минерального состава сильно осложняют устоявшиеся подходы металлургической переработки сырья (плавка, гидрометаллургические процессы). В связи с вышесказанным актуальными становятся биогидрометаллургические способы фактического устранения минерала и возможного снабжения бактериально-химических процессов дополнительными источниками окислителей (ионов трехвалентного железа, серной кислоты).

Цель настоящей работы заключается в оценке степени изученности биовыщелачивания пирротина.

Пирротин, несмотря на то, что он не содержит основную массу ценных металлов, является одним из главных минералов сульфидных медно-никелевых руд и некоторых концентратов. В магматическом процессе он образует типичную ассоциацию с халькопиритом и пентландитом [10]. В меньшем количестве присутствуют другие сульфиды (например, пирит). Массивные руды, содержащие пирротин, распространены в России, Китае, Австралии и Канаде [11].

Нестехиометрический состав минерала представлен формулой Fe<sub>1-x</sub>S, где х изменяется от 0 (FeS) до 0,125 (Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub>), при содержании железа в моноклинном пирротине около 46,5 % и приблизительно 48 % в гексагональном. Согласно [9], в минерале в избытке присутствует сера и лишь в незначительных количествах такие металлы, как медь, никель, кобальт и др. При этом в сравнении с теоретическими значени-ями содержание элементов-примесей в зависимости от месторождения может колебаться в различных пределах [12].

Исследований в рамках биовыщелачивания пирротина в сернокислых растворах в целом не так много. Некоторые сведения о процессах с использованием мезофильных, умеренно и экстремально термофильных микроорганизмов приведены в таблице.

Известно, что сульфиды железа различаются по своим термодинамическим свойствам и склонны к окислительному растворению. В сравнении, например, с пиритом (FeS<sub>2</sub>) пирротин более подвержен Ταθлица

Работы, посвящ	енные исследованию би	овыщелачиванию пирротин;	a	
Исследование	Цель исследования	Образец пирротина	Экспериментальные условия	Извлече- ние, %
Bhatti et al., 1993	Характеристика и определение про- дуктов окисления пирротина	Пирротин (Санта- Эулалия, Мексика), измельченный до раз- мера частиц -200 меш (<74 мкм)	Эксперимент в колбах: 1. Питательная среда – по 0,4 г/л (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> , MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> 0, 0,005М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; 2. Культура – <i>Thiobacillus ferrooxidans</i> (TFI-55); 3. Плотность пульпы – 5 %; 4. Температура – 22 °C.	1
Vegliò et al., 2000	Кинетика биовыще- лачивания и мате- матическая модель прямого и непрямого окисления пирротина	Руда месторождения Аторомы (Боливия) с содержанием пирро- тина 46,25 %, измельчен- ная до размера частиц < 74мкм	Эксперимент в колбах: 1. Химическое выщелачивание с добавлением различных концентра- ций трехвалентного железа в раствор; 2. Биологическое выщелачивание: 2.1. Питательная среда – 9К (3,0 г/л (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 0,1 г/л MGCl, 0,5 г/л (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 0,1 г/л MGCl, 0,5 г/л (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 0,1 г/л 2.1. Культура – <i>Thiobacillus</i> <i>thiooxidans</i> ; 2.3. Плотность пульпы – 3 %; 2.4. Температура – 30 °C; 2.5. Перемешивание – 200 об/мин.	1

Продолжение таблицы

Исследование	Цель исследования	Образец пирротина	Экспериментальные условия	Извлече- ние, %
Ke J., Li H., 2006	Кинетика биовыще-	Никельсодержащий	Эксперимент в колбах: 1 Питательная спела – спела Петена:	Ni - 88 %; Co - 78 %;
0007		магнитной сепарацией	2. Культура – Acidithiobacillus	Cu - 45 %;
		иизмельченный до раз-	ferrooxidans;	Mg ~ 50 %
		мера частиц < 74мкм,	3. Плотность пульпы – 5 %;	
		содержал 2,06 % Ni,	4. pH – 2,0;	
		0,06 % Co, 7,56 % S,	5. Температура – 30 °C;	
		20,1 % Fe, 20,7 % Mg	6. Перемешивание – 180 об/мин.	
Gu et al.,	Оценка влияния бак-	Образцы пирротина,	Эксперимент в колбах:	Fe I
2013	терий, температуры	полученные	1. Питательная среда — 3,0 г/л	до 44 %
	и кислоты на биовы-	из Дабаошань	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 0,1 г/л KCl, 0,5 г/л	-идп а)
	щелачивание железа	(провинция Гуандун,	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> , 0,5 r/л MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O, 0,01 r/л	сутствии
	из пирротина	Китай). Пирротин содер-	$Ca(NO_3)_2;$	бактерий)
		жал 58,28 % Fe и 37,7 %	2. Культура – <i>Leptospirillum ferriph</i> i-	
		S (массовая доля)	lum (DQ343299) или Acidianus man-	
			zaensis (YN25);	
			3. Плотность пульпы – 1 %;	
			4. pH <sub>0</sub> — 1,6 или 2,5;	
			5. Температура — 40 °C (для L.	
			ferriphilum) или 65 °C (для А.тап-	
			zaensis).	

			Продолже	ние таблицы
Исследование	Цель исследования	Образец пирротина	Экспериментальные условия	Извлече- ние, %
Ni et al., 2014	Оценка влияния рН, плотности пульпы, количества инокулята, ионов двухвалентного железа на кинетику биовыщелачивания	Образцы пирротина, полученные из Дабаошань (провинция Гуандун, Китай). Пирротин содер- жал 58,28 % Fe и 37,7 % Хессовая доля), измельчен до размера частиц < 74мкм	Эксперимент в колбах: 1. Питательная среда — 3,0 г/л (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 0,1 г/л КСІ, 0,5 г/л (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 0,5 г/л MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O, 0,01 г/л К <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> , 0,5 г/л MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O, 0,01 г/л Са(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , 10 г/л S°, 0,02 % дрожжевой экстракт для культивирования; 2. Культура — S. <i>thermosulfdooxidans</i> ; 3. Плотность пульпы — 1 %, 2 %, 3 % (масс./об.); 4. рH <sub>0</sub> — 1,6; 5. Температура — 52 °С; 6. Перемешивание — 160 об/мин; 7. добавление Fe <sup>2+</sup> и Fe <sup>3+</sup> — 1 г/л, 2 г/л.	Fe – до 65,28 %
Garg et al., 2015	Кинетика био- выщелачивания с предварительной адаптацией микроор- ганизмов к субстрату и оптимизацией питательной среды	Полученные от Vale Base Metals (Садбери, Онта- рио, Канада) образцы низкосортных никеле- вых хвостов пирротина (0,6 % Ni), состоящих в основном из пирротина на 41 %, и обогащенных пирротиновых хвостов (1 % Ni), состоящих в основном из пирротина	Эксперимент в реакторах (500 мл) в периодическом режиме: 1. Питательная среда — оптимизи- рованная среда DSMZ 70, состоящая из 0,4 мг/л MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O, 0,4 мг/л (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> и 0,2 мг/л KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ; 2. Культура – адаптированное сообщество, включающее At. ferrooxi- dans, S. thermosulfidooxidans, At. caldus и другие;	Ni – до 94– 97 %

Окончание таблицы

Исследование	Цель исследования	Образец пирротина	Экспериментальные условия	Извлече- ние, %
		на 86,2 % и пентландита на 1,2 %	<ol> <li>Плотность пульпы — 10 %;</li> <li>PH — 1,5;</li> <li>Tемпература — 30 °C;</li> <li>Перемешивание, барботаж воздуха.</li> </ol>	
Zhao et al., 2017	Осаждение ярозита в различных усло- виях с анализом термодинамических условий	Образец с содержанием пирротина 57,32 %	Эксперимент в колбах: 1. Питательная среда — 9К (3,0 г/л (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 0,1 г/л КСІ, 0,5 г/л К <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> , 0,5 г/л MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O, 0,01 г/л Са(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , 44,7 г/л FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O); 2. Культура — At. <i>ferrooxidans</i> ; 3. Плотность пульпы — 3 %; 4. рН — 2,0; 5. Температура — 30 °С; 6. Перемешивание — 170 об/мин.	1

химическому и биологическому выщелачиванию, легче растворим в кислоте, и обладает большой реакционной способностью [13, 14]. Авторами [13] в ходе биовышелачивания мексиканского образца пирротина (Санта-Эулалия, Мексика) при 22 °С в присутствии мезофильной железоокисляющей бактерии Thiobacillus ferrooxidans (сейчас Acidithiobacillus ferrooxidans) было установлено, что в сернокислом растворе он растворяется в два этапа. Первый этап (реакции 1, 2) сопровождается потреблением кислоты с повышением уровня pH (> 4,5-5) и снижением окислительно-восстановительного потенциала (< 300 мВ). которые наблюдаются не только в биотических условиях, но и в химических. Второй этап (реакции 3, 4) характеризуется образованием кислоты со снижением рН (в биотической системе < 3) и увеличением окислительно-восстановительного потенциала (в биотической системе > 400 мВ) раствора в результате окисления соединений серы и железа, в т.ч. при участии бактерий. Роль микроорганизмов возрастает именно во втором этапе процесса. При окислении минерала элементная сера является одним из первичных продуктов.

$$Fe_{1-x}S + 2H^+ (1 - 3x)Fe^{2+} + 2xFe^{3+} + H_2S$$
 (1)

$$2Fe_{1-x}S + O_2 + 4H^+(2 - 6x)Fe^{2+} + 4xFe^{3+} + 2S^\circ + 2H_2O$$
 (2)

$$S^{\circ} + 1,5O_2 + H_2O \xrightarrow{\text{barrepun}} SO_4^{2-} + 2H^+$$
(3)

$$4Fe^{2+} + O_2 + 4H^+ \xrightarrow{\text{Бактерии}} 4Fe^{3+} + 2H_2O$$
(4)

В ходе процесса, помимо элементной серы, формируются такие твердофазные продукты, как К-ярозит [KFe<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>], гетит ( $\alpha$ -FeOOH) и швертманнит [Fe<sub>8</sub>O<sub>8</sub>(OH)<sub>6</sub>S<sub>0</sub>] (реакции 5–7):

 $K^{+} + 3Fe^{3+} + 2SO_{4}^{2-} + 6H_{2}O \rightarrow KFe_{3}(SO_{4})_{2}(OH)_{6} + 6H^{+}$  (5)

 $Fe^{3+} + 2H_2O \rightarrow FeOOH + 3H^+$  (6)

$$8Fe^{3+} + SO_4^{2-} + 14H_2O \rightarrow Fe_8O_8(OH)_6SO_4 + 22H^+$$
(7)

Важно отметить, что неминуемым явлением при окислении сульфидов металлов в сернокислых растворах с железом является формирование вторичных осадков в виде вышеупомянутого ярозита. Крайне важно минимизировать его количество, т.к. он отрицательно влияет на кинетику окисления. Причем, существует мнение, что его характерные особенности могут зависеть от того, образован ли он в присутствии бактерии или нет. Это, вероятно, связано с добавлением дополнительной концентрации питательных солей в выщелачивающую среду для поддержания конструктивного обмена микроорганизмов, которые могут способствовать формированию вторичных минералов. В работе [15] исследовано осаждение ярозита в различных условиях с анализом термодинамических условий. Было установлено, что значения pH, концентрации двухвалентного/трехвалентного железа, присутствие микроорганизмов являются ключевыми факторами, влияющими на образование ярозита. Наличие в растворе железоокисляющих бактерий увеличивало скорость формирования трехвалентного железа и осаждения его в виде осадков на поверхности. При этом ярозит, опосредованный бактериями, имел иную кристаллическую структуру, чем синтезированный химическим методом. Тем не менее, скорость выщелачивания пирротина была всегда выше с бактериями, чем без них.

Билзил и его коллеги [11] указывают, что иногда на начальных стадиях биовыщелачивания пирротина наблюдается выделение газа H<sub>2</sub>S.

По данным Ван Асвегена и соавторов [16], помимо потребления минералом кислоты, в ходе биовыщелачивания пирротиновых руд в присутствии влаги и кислорода отмечается значительная выработка тепловой энергии, что нужно учитывать при проведении промышленных процессов. Теплота, выделяемая в реакции окисления пирротина, может составлять –11,373 кДЖ/кг минерала (–31,245 кДЖ/кгS<sup>2–</sup>).

Как отмечено выше, одной из характеристик пирротиновых руд. содержащих элементы-примеси (никель и медь), является образование сложных минеральных комплексов. В совокупности минералов выщелачивание происходит в соответствии с электродным потенциалом (ЭП) каждого из них. Биовыщелачиванию первым подвергается минерал с наименьшим ЭП. Кроме того, на растворение одних минералов оказывают влияние примеси других сульфидов и физико-химические свойства выщелачивающего раствора (температура, рН и состав). Например, биовыщелачивание пирротина (от +120 мВ до +110 мВ) и пентландита (от +180 до +100 мВ) происходит в первую очередь и только потом растворяется халькопирит (+250 мВ). Фактически, концентрации растворимой меди значительно увеличиваются только после того, как большая часть никеля растворяется [9]. Так, в работе [17] в лабораторных условиях было исследовано биовыщелачивание никельсодержащего пирротина медно-никелевого месторождения Цзиньчан (Китай) с высоким содержанием оксида магния (20 %) и пустых пород (хлорит. оливин. тремолит и др.). Эксперимент проводили при температуре 30 °С и рН 2.0 в течение 16 суток с использованием культуры бактерий At. ferrooxidans. При степени извлечения никеля, кобальта и меди, составляющей соответственно 88 %, 78 % и 45 %, авторы определили последовательность растворения минералов, указывая на то, что первым в ассоциации минералов выщелачивается пирротин, затем последовательно пентландит и халькопирит.

Из-за кислотопоглощающей природы пирротина в рудах с содержанием пирита относительное соотношение их друг к другу является важным фактором, определяющим общие потребности в извести и/или кислоте и влияющим на окислительно-восстановительный потенциал раствора [9].

В некоторых работах [6, 18] исследуется влияние различных параметров на биовыщелачивание пирротина. Гу и коллеги [6] оценивали воздействие бактерий, температуры и кислоты на растворение образцов пирротина, отобранных из Дабаошань (провинция Гуандун, Китай), в сернокислом растворе. В экспериментах использовали умеренно термофильную бактерию *Leptospirillum ferriphilum* (при 40 °C) и экстремально термофильный архей Acidianus manzaensis (при 65 °C). Было установлено, что высокая температура и низкое значение рН давали положительный эффект. В абиотической системе увеличение температуры от 40 до 65 °C при рН 1.6 приводило к улучшению растворения пирротина. Однако в процессе биовышелачивания с A. manzaensis при 65 °C наблюдали отрицательное действие на жизнедеятельность микроорганизма. Кроме того, при высокой температуре образованный на поверхности сульфида слой гетита и серы также ограничивал доступ питательных веществ и окислителей к минералу. Наиболее благоприятным оказалось использование бактерии Leptospirillum ferriphilum при 40 °C, когда в процессе наблюдали быстрой рост окислительновосстановительного потенциала и наибольшее извлечение железа (44, 88 %).

Ни и соавторы [18] исследовали действие рН, плотности пульпы, количества инокулята, ионов двухвалентного и трехвалентного железа на кинетику биовыщелачивания пирротина с Sulfobacillus thermosulfidooxidans. Как и в предыдущей работе, было показано, что рН сильно влияет на процесс, регулируя активность бактерий и становясь причиной осаждения ионов трехвалентного железа (при повышении значений), главным образом в виде ярозита. При использовании различных плотностей пульпы (1-3%), выяснили, что высокие значения (2-3%) приводят к угнетению растворения, низкие значения (1%) — к увеличению скорости и окислительно-восстановительного потенциала в начале процесса. Авторы установили, что высокая концентрация клеток (10<sup>8</sup> кл/мл в сравнении с 10<sup>7</sup> кл/мл) улучшает окисление ионов двухвалентного железа и может сократить лаг-фазу. Исследованные низкие концентрации ионов двухвалентного и трехвалентного железа (1 г/л) могут повысить скорость выщелачивания железа из пирротина. В то время как, более высокое содержание (2 г/л) добавленных ионов ведет к образованию осадка и замедлению процесса.

Необходимо отметить, что пирротин может содержаться не только в составе исходных руд и концентратов, но и оставаться в никелевых хвостах, которые могут перерабатываться бактериально-химическим способом. В работе [19] по исследованию биовыщелачивания с предварительной адаптацией микроорганизмов к субстрату и оптимизацией питательной среды доказали, что бактериально-химическая переработка применима к обогащенным пирротиновым хвостам и позволяет добиться высокого извлечения никеля в сравнении с абиотическим процессом. Биовыщелачивание с контролированием уровня рН (1,5) привело к 94 %-ому извлечению металла. При этом предварительная адаптация культуры позволяла извлекать до 95-97 %. Увеличение степени растворения металла связывали с повышением концентрации белка в ходе серии пересевов, тем самым показывая положительную корреляцию между микробной активностью и окислением пирротина. При использовании смешанной микробной ассоциации было выявлена доминирующая роль At. ferrooxidans в окислении. Также было установлено, что, несмотря на 50 %-ое снижение концентрации основных питательных веществ. активность микроорганизмов продолжает поддерживаться.

Веглиа и соавторами [20] по результатам исследования кинетики биовыщелачивания пирротинсодержащей руды в периодическом режиме при участии сероокисляющей бактерии *Thiobacillus thiooxidans* (сейчас *Acidithiobacillus thiooxidans*) была предложена согласующаяся далее с экспериментальными данными математическая модель, учитывающая прямой и непрямой механизмы растворения. В данной модели были объединены уравнение Ленгмюра, кинетическая модель с различной энергией активации и материальный баланс биомассы клеток, общего и трехвалентного железа. Таким образом, конечная модель состояла из трех дифференциальных уравнений первого порядка, в которых независимой переменной являлось время, а зависимые переменные были представлены концентрациями общего железа, трехвалентного железа и микроорганизмов:

$$\begin{split} & \frac{dX_{L}}{dt} = \left(f_{1}, C_{Fe^{3+}}, C_{Fe_{o6uL}}\right); \\ & \frac{dC_{Fe^{3+}}}{dt} = \left(f_{2}, C_{Fe^{3+}}, C_{Fe_{o6uL}}\right); \\ & \frac{dC_{Fe_{o6uL}}}{dt} = \left(f_{3}, C_{Fe^{3+}}, C_{Fe_{o6uL}}\right). \end{split}$$

#### Заключение

Исследования по биовыщелачиванию пирротина продолжают оставаться актуальными. К явным особенностям сульфидных медно-никеле-

вых руд и концентратов с его содержанием стоит отнести следующее. Количество сульфида может быть большим, что осложняет способы переработки сырья, в том числе из-за возможности формирования вторичных минералов в неоптимальных и плохо контролируемых условиях. При этом пирротин обладает высокой реакционной способностью, а его окисление сопровождается большим расходом серной кислоты и возможной выработкой теплоты при разложении, что необходимо учитывать при организации бактериально-химических процессов. Из-за низкого электродного потенциала в ассоциации с другими минералами с большой долей вероятности он будет подвергаться выщелачиванию одним из первых.

На скорость биовыщелачивания сульфида оказывает влияние ряд факторов: уровень pH, концентрация, состав питательной среды и соотношения двухвалентного и трехвалентного железа, присутствие и активность бактерий. На основании проанализированных выше экспериментальных работ к оптимальным условиям можно отнести поддержание температуры на уровне до 40 °C и использование мезофильных и умеренно термофильных железо- и сероокисляющих микроорганизмов. При этом для успешного проведения процесса количество микроорганизмов должно насчитывать не менее 10<sup>8</sup> кл/мл. Допускается модифицирование питательных сред для бактерий путем сокращения количества минеральных солей и включением только основных компонентов, в том числе с целью снижения нагрузки на возможные эксплуатационные расходы. Отмечено, что степень извлечения можно повысить уменьшением плотности пульпы до 1 % и снижением концентраций двухвалентного и трехвалентного железа ниже 2 г/л.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kaksonen A.H., Boxall N.J., Gumulya Y., Khaleque H.N., Morris C., Bohu T., Cheng K.Y., Usher K.M., Lakaniemi A.-M. Recent progress in biohydrometallurgy and microbial characterization // Hydrometallurgy. 2018. V. 180. pp. 7–25.

2. Faramarzi M.A., Mogharabi-Manzari M., Brandl H. Bioleaching of metals from wastes and low-grade sources by HCN-forming microorganisms // Hydrometallurgy. 2020. V. 191. 105228.

3. Кондратьев В.Б., Попов В.В., Кедрова Г.В. Глобальный рынок меди // Горная промышленность. 2019. № 3 (145). С. 80-87.

4. Cameron R.A., Lastra R., Gould W.D., Mortazavi S., Thibault Y., Bedard P.L., Morin L., Koren D.W., Kennedy K.J. Bioleaching of six nickel sulphide ores with differing mineralogies in stirred-tank reactors at 30 °C // Minerals Engineering. 2013. V. 49. pp. 172–183.

5. Петров О.В., Гурская Л.И., Феоктистов В.П. Металлогения никеля и перспективы развития его сырьевой базы в России // Региональная геология и металлогения. 2013. № 54. С. 64–74. URL: https://vsegei.ru/ru/public/reggeology\_met/content/2013/54/54\_7.pdf (дата обращения: 17.06.2020).

6. *Gu G.*, *Yang H.*, *Wang C*. Bioleaching of pyrrhotite by moderately and extremely thermophilic bacteria // Advanced Materials Research. 2013. V. 825. pp. 274–279.

7. Gericke M., Govender Y. Bioleaching strategies for the treatment of nickelcopper sulphide concentrates // Minerals Engineering. 2011. V. 24. pp. 1106 – 1112.

8. Резник И.Д., Ермаков Г.П., Шнеерсон Я.М. Никель: в 3 томах. М.: ООО «Наука и технология», 2003. Т. 3. 608 с.

9. Watling H.R. The bioleaching of nickel-copper sulfides // Hydrometallurgy, 2008, Vol. 91, pp. 70-88. doi:10.1016/j.hydromet.2007.11.012.

10. Бетехтин А.Г. Курс минералогии. М.: Государственное Издательство геологической литературы, 1951. 542 с.

11. *Belzile N., Chen Y., Cai M., Li Y.* A review on pyrrhotite oxidation // Journal of Geochemical Exploration. 2004. V. 84. pp. 65–76.

12. Кунгурова В.Е., Трухин Ю.П., Степанов В.А. Сравнительный анализ микрозондовых исследований главных сульфидных минералов руд Камчатской никеленосной провинции // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2017. № 12 (Специальный выпуск 32 «Камчатка-5»). С. 66 – 82.

13. Bhatti T.M., Bigham J.M., Carlson L., Tuovinen O.H. Mineral products of pyrrhotite oxidation by *Thiobacillus ferrooxidans* // Applied and Environmental Microbiology. 1993. V. 59. no. 6. pp. 1984–1990.

14. Natarajan K.A. Bioleaching of zinc, nickel, and cobalt // Biotechnology of Metals. 2018. 151-177.

15. *Zhao K.*, *Gu G.*, *Wang X.*, *Yan W.*, *Qi G.* Study on the jarosite mediated by bioleaching of pyrrhotite using Acidthiobacillus ferrooxidans // Journal of Biosciences. 2017. V. 33. no. 3. pp. 721-729.

16. van Aswegen P.C., van Niekerk J., Olivier W. The BIOX<sup>™</sup> process for the treatment of refractory gold concentrates. Biomining (ed. by *Douglas E.* Rawlings and D. Barrie Johnson). Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007. pp. 1–33.

17. *Ke J.*, *Li H.* Bacterial leaching of nickel-bearing pyrrhotite // Hydrometallurgy. 2006. V. 82. pp. 172 – 175.

18. Ni Z., Gu G., Yang H., Qiu G. Bioleaching of pyrrhotite by Sulfobacillus thermosulfidooxidans // Journal of Central South University. 2014. V. 21. pp. 2638–2644.

19. Garg S., Papangelakis V.G., Devine C., Mahadevan R., Edwards E. Bioleaching of pyrrhotite tailings for Ni extraction-insights into an adaptive evolution study: // The conference of metallurgists «COM 2015». Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, 2015. pp. 1-14.

20. Veglio F., Beolchini F., Nardini A., Toro L. Bioleaching of a pyrrhotite ore by a sulfooxidans strain: kinetic analysis // Chemical Engineering Science. 2000. V. 55. no 4. pp. 783 – 795.

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Хайнасова Татьяна Сергеевна — кандидат биологических наук, старший научный сотрудник, khainasova@yandex.ru, Научно-исследовательский геотехнологический центр Дальневосточного отделения Российской академии наук.

Bioleaching of pyrrotine from sulphide copper-nickel ores (review)

Khainasova T.S.

**Abstract:** With the development of a wide range of industries, the trend towards industrialization and population growth in recent years, the metal market has seen significant changes and an increase in demand for their extraction. With the existing problems in the mining industry, there is a need for the development and implementation of efficient technologies. The promising processes include biohydrometallurgy, including for the treatment of sulphide copper-nickel ores. This is a particularly valuable raw material, since they contain a significant amount of other value components in addition to nickel and copper. However, the high content of pyrrhotite makes processing very difficult. This paper presents an analysis of data on bioleaching of pyrrhotite founded in sulphide copper-nickel ores, concentrates and tailings. Common factors and basic parameters are revealed that can provide optimal conditions for the treatment process.

*Key words:* biohydrometallurgy, bioleaching, chemolithotrophic microorganisms, metal sulphide, sulphide mineral, pyrrhotite, ferric sulfate, *Acidithiobacillus ferrooxidans*.

*For citation: Khainasova T.S.* Bioleaching of pyrrotine from sulphide copper-nickel ores (review). MIAB. Mining Inf. Anal. Bull. 2020;12/46:225-238. [In Russ] DOI: 10.25018/0236-1493-2020-12-46-225-238.

## REFERENCES

1. Kaksonen A.H., Boxall N.J., Gumulya Y., Khaleque H.N., Morris C., Bohu T., Cheng K.Y., Usher K.M., Lakaniemi A.-M. Recent progress in biohydrometallurgy and microbial characterization. *Hydrometallurgy*. 2018. V. 180. pp. 7–25.

2. Faramarzi M.A., Mogharabi-Manzari M., Brandl H. Bioleaching of metals from wastes and low-grade sources by HCN-forming microorganisms. *Hydrometallurgy*. 2020. V. 191. 105228.

3. Kondrat'ev V.B., Popov V.V., Kedrova G.V. Global copper market. *Gornaya promyshlennost*'. 2019. no. 3 (145). pp. 80–87. [In Russ]

4. Cameron R.A., Lastra R., Gould W.D., Mortazavi S., Thibault Y., Bedard P.L., Morin L., Koren D.W., Kennedy K.J. Bioleaching of six nickel sulphide ores with differing mineralogies in stirred-tank reactors at 30 °C. *Minerals Engineering*. 2013. V. 49. pp. 172–183.

5. Petrov O.V., Gurskaya L.I., Feoktistov V.P. Metallogeny of nickel and prospects for the development of its raw material base in Russia. *Regional'naya geologiya i metallogeniya*. 2013. no. 54. pp. 64–74. URL: https://vsegei.ru/ru/public/reggeology\_met/content/2013/54/54\_7.pdf (data obrashcheniya: 17.06.2020). [In Russ]

6. Gu G., Yang H., Wang C. Bioleaching of pyrrhotite by moderately and extremely thermophilic bacteria. *Advanced Materials Research*. 2013. V. 825. pp. 274–279.

7. Gericke M., Govender Y. Bioleaching strategies for the treatment of nickelcopper sulphide concentrates. *Minerals Engineering*. 2011. V. 24. pp. 1106–1112.

8. Reznik I.D., Ermakov G.P., Shneerson Ya.M. *Nikel*' [Nickel]: v 3 tomah. Moscow: OOO «Nauka i tekhnologiya», 2003. T. 3. 608 p. [In Russ]

9. Watling H.R. The bioleaching of nickel-copper sulfides. *Hydrometallurgy*, 2008, Vol. 91, pp. 70–88. doi:10.1016/j.hydromet.2007.11.012.

10. Betekhtin A.G. *Kurs mineralogii* [Course of mineralogy]. Moscow: Gosudarstvennoe Izdatel'stvo geologicheskoj literatury, 1951. 542 s. [In Russ]

11. Belzile N., Chen Y., Cai M., Li Y. A review on pyrrhotite oxidation. *Journal of Geochemical Exploration*. 2004. V. 84. pp. 65-76.

12. Kungurova V.E., Truhin Yu.P., Stepanov V.A. Comparative analysis of microprobe studies of the main sulfide minerals of the ores of the Kamchatka nickelbearing province. *MIAB. Mining Inf. Anal. Bull.* 2017. no. 12 (Special'nyj vypusk 32 «Kamchatka-5»). pp. 66–82. [In Russ]

13. Bhatti T.M., Bigham J.M., Carlson L., Tuovinen O.H. Mineral products of pyrrhotite oxidation by Thiobacillus ferrooxidans. Applied and Environmental *Microbiology*. 1993. V. 59. no. 6. pp. 1984–1990.

14. Natarajan K.A. Bioleaching of zinc, nickel, and cobalt. *Biotechnology of Metals*. 2018. 151-177.

15. Zhao K., Gu G., Wang X., Yan W., Qi G. Study on the jarosite mediated by bioleaching of pyrrhotite using Acidthiobacillus ferrooxidans. *Journal of Biosciences.* 2017. V. 33. no. 3. pp. 721-729.

16. van Aswegen P.C., van Niekerk J., Olivier W. The BIOX<sup>™</sup> process for the treatment of refractory gold concentrates. Biomining (ed. by Douglas E. Rawlings and D. Barrie Johnson). *Springer-Verlag Berlin Heidelberg*, 2007. pp. 1–33.

17. Ke J., Li H. Bacterial leaching of nickel-bearing pyrrhotite. *Hydrometallurgy*. 2006. V. 82. pp. 172–175.

18. Ni Z., Gu G., Yang H., Qiu G. Bioleaching of pyrrhotite by Sulfobacillus thermosulfidooxidans. *Journal of Central South University.* 2014. V. 21. pp. 2638–2644.

19. Garg S., Papangelakis V.G., Devine C., Mahadevan R., Edwards E. Bioleaching of pyrrhotite tailings for Ni extraction-insights into an adaptive evolution study:. The conference of metallurgists «COM 2015». Canadian Institute of Mining, *Metallurgy and Petroleum*, 2015. pp. 1–14.

20. Veglio F., Beolchini F., Nardini A., Toro L. Bioleaching of a pyrrhotite ore by a sulfooxidans strain: kinetic analysis. *Chemical Engineering Science*. 2000. V. 55. no 4. pp. 783-795.

## INFORMATION ABOUT THE AUTHOR

*Khainasova T.S.*, Cand. Sci. (Biol.), Senior Researcher, khainasova@yandex.ru, Research Geotechnological Center, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Russia.



ГИАБ. Горный информационно-аналитический бюллетень / MIAB. Mining Informational and Analytical Bulletin, 2020;12/46:239–246

УДК 66.061.34

## Т.С. Хайнасова

## БИОВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ СУЛЬФИДНОЙ МЕДНО-НИКЕЛЕВОЙ РУДЫ ПРИ МАЛЫХ ПЛОТНОСТЯХ ПУЛЬПЫ

**Аннотация**: Приведены результаты лабораторного исследования бактериальнохимического выщелачивания сульфидной медно-никелевой руды с применением малых плотностей пульпы. В работе использовали соотношения твердой и жидкой фаз 1:20 и 1:10. Установлено, что максимальные концентрации никеля (2,8 г/л), кобальта (0,07 г/л) и меди (0,05 г/л) наблюдались при Т:Ж 1:10. При этом степень извлечения никеля (59,98 %) и кобальта (57,64 %) была выше при Т:Ж 1:20, меди (7,1 %) при Т:Ж 1:10.

Ключевые слова: биовыщелачивание, сульфидные минералы, никель, кобальт, медь. Для цитирования: Хайнасова Т.С. Биовыщелачивание сульфидной медно-никелевой руды при малых плотностях пульпы // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2020. – № 12 (специальный выпуск 46). – С. 239–246. DOI: 10.25018/0236-1493-2020-12-46-239-246.

#### Введение

Биогидрометаллургические процессы в течение нескольких десятков лет активно исследуются на лабораторном и укрупненном уровнях. Некоторые из них были коммерциализованы и получили промышленное применение в ЮАР, Мексике, США, Бразилии, Австралии, Финляндии, Китае и др. [1–6]. На рентабельность бактериально-химического выщелачивания и окисления влияет множество биологических и физико-химических параметров (качественный состав и активность культуры микроорганизмов, pH, Eh, температура, минеральный состав руды или концентрата, плотность пульпы, скорость перемешивания и т.д.) [7, 8]. Для интенсификации процессов используют активные культуры бактерий и архей, подбирают оптимальные условия и схемы передела. В связи с тем, что руды могут обладать индивидуальными минеральными особенностями, исследования в области оптимизации переработки являются актуальными.

Цель работы — оценить влияние малых плотностей пульпы на бактериально-химическое выщелачивание сульфидной кобальтмедно-никелевой руды.

## Материалы и методы

Образец руды. Применяли сульфидную руду кобальт-медно-никелевого месторождения Шануч (Камчатский край) с размером частиц ~ 44 мкм и содержанием никеля 7,38 %, меди 0,97 %, кобальта 0,17 %, оксида железа (III) 48,7 %.

Культура микроорганизмов. Использовали сообщество хемолитотрофных микроорганизмов из сильно окисленной руды месторождения Шануч. Накопление клеток осуществляли в растворе минеральных солей Сильвермана и Лундгрена (9К) (рН<sub>исх.</sub> 1,8) на руде при плотности пульпы 3 – 5 % твердого. С помощью высокопроизводительного секвенирования гена 16S pPHK в используемой культуре установлено присутствие Acidithiobacillus ferrooxidans, Acidiphilium spp. и некультивируемых микроорганизмов [9].

Биовыщелачивание. Процесс проводили в трех повторах в конических колбах. Приготовленный раствор содержал 30 мл культуры микроорганизмов с количеством клеток 3,5 – 13,9·10<sup>8</sup> кл/мл и 120 мл питательной среды 9К без железа. Массы твердой фазы составляли 7,5 г и 15 г руды. Соотношение Т:Ж – 1:20 и 1:10. Исходное значение pH раствора минеральных солей – 1,83. Температурный режим – 30±2 °С. Перемешивание осуществляли при ~140 об/мин.

Аналитические методы. В ходе процесса измеряли количество клеток (прямым подсчетом (Микромед 3 вар.3 – 20, Россия)), Еh и pH (с помощью устройства Kelilong PH-099-KL, Kelilong, Китай), Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup> и Fe<sub>общ</sub> (титрованием с трилоном Б), Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> и Cu<sup>2+</sup> (атомноабсорбционным методом (Shimadzu AA-6300, Shimadzu, Япония)).

## Результаты и обсуждение

В используемой в биовыщелачивании руде выделяется минеральная ассоциация, состоящая из пирротина, пентландита и халькопирита с выраженным преобладанием первого сульфида по содержанию [10]. По данным Bhatti и коллег [11], исследовавших окисление пирротина, бактериальное окисление минерала на начальных этапах сопровождается повышением pH и уменьшением Eh выщелачивающего раствора в результате недостаточного окисления Fe<sup>2+</sup> микроорганизмами. Изменение данных параметров характеризует начальную стадию растворения в соответствии со следующими реакциями (1, 2) [11]:

$$Fe_{1-x}S + 2H^+ \rightarrow (1 - 3x)Fe^{2+} + 2xFe^{3+} + H_2S$$
 (1)

$$2Fe_{1-x}S + O_2 + 4H^+ \rightarrow (2 - 6x)Fe^{2+} + 4xFe^{3+} + 2S^{\circ} + 2H_2O$$
(2).

В настоящем исследовании также наблюдали понижение уровня протонов водорода и окислительно-восстановительного потенциала (Eh)

по истечению первых суток независимо от плотности пульпы (рис. 1–2). Однако в результате серо- и железоокисляющей активности микроорганизмов уже на второй день отмечали снижение pH и увеличение Eh. При этом активнее процессы происходили при T:Ж 1:20. Необходимо отметить, что для T:Ж 1:10 удовлетворительная окислительно-восстановительная обстановка наблюдалась только с 9-х суток. Средние значения pH к концу эксперимента составляли 1,98 (T:Ж 1:20) и 2,23 (T:Ж 1:10), Eh — 514 мВ (T:Ж 1:20) и 556 мВ (T:Ж 1:10).



Рис. 1. Изменение рН пульпы при Т:Ж 1:20 и 1:10



Рис. 2. Изменение Eh пульпы при Т:Ж 1:20 и 1:10

Ключевым показателем разложения пирротина и железоокисляющей активности микроорганизмов служит изменение концентрации железа в растворе и переход его двухвалентной формы в трехвалентную. Высоких значений параметра отмечено не было: 0,87 г/л (Т:Ж

1:20) и 1,48 г/л (Т:Ж 1:20) общего железа. Несмотря на то, что концентрация клеток бактерий была достаточно высокой (10<sup>7</sup> – 10<sup>9</sup> кл/мл), данный факт связывали с отсутствием дополнительного подкисления и слабой сероокисляющей активностью используемого инокулята. Это являлось причинами формирования вторичных соединений (гидратов железа) в пульпе в виде осадков рыжего цвета. Полное окисление имеющегося в растворе двухвалентного железа быстрее происходило при Т:Ж 1:20 (на 6 сутки), чем при Т:Ж 1:10 (на 10 сутки) (рис. 3-4).



Рис. 3. Изменение концентрации железа в пульпе при Т:Ж 1:20



Рис. 4. Изменение концентрации железа в пульпе при Т:Ж 1:10

В результате биовыщелачивания растворы с наивысшими содержаниями металлов получены при условиях с Т:Ж 1:10 (рис. 5): 2,8 г/л никеля, 0.07 г/л кобальта и 0.05 г/л меди. Более того, количество твердого



Рис. 5. Изменение

при Т:Ж 1:20 и 1:10

вещества, вероятно, влияло на механизм растворения руды. Было установлено, что в ходе эксперимента максимальные приросты металлов наблюдались к 3 суткам при Т:Ж 1:10 и с 3 по 9 сутки при Т:Ж 1:20.

Анализ динамики извлечения показал, что до третьих суток выход всех металлов был выше при Т:Ж 1:10. Однако к концу эксперимента максимальные извлечения для никеля и кобальта достигались уже при Т:Ж 1:20 (рис. 5). При Т:Ж 1:20 выход никеля относительно процесса при Т:Ж 1:10 увеличивался на 10 %, кобальта — на 5,53 %. Другая ситуация происходила с медью, максимум которой отмечался при наивысшем содержании твердого. С учетом промывных вод конечные извлечения никеля, кобальта и меди для варианта с Т:Ж 1:20 соответственно составили 59,98 %, 57,64 % и 4,94 %, а для варианта с Т:Ж 1:10 — 49,35 %, 52,11 % и 7,1 %.

#### Заключение

В ходе эксперимента при установленных малых плотностях пульпы наблюдался интенсивный расход протонов водорода и в связи с тем, что уровень pH к концу эксперимента снижался незначительно, можно было заключить, что используемая культура микроорганизмов проявляла слабую сероокисляющую активность. Разложение руды *At. ferrooxidans* и *Acidiphilum* spp. осуществляли преимущественно за счет окисления минеральных фаз через регенерацию Fe<sup>3+</sup>.

Выщелачивание кобальт-медно-никелевой руды на протяжении всего процесса характеризовалось невысокими Eh. Максимальные значения не превышали 556 мВ. При этом величины увеличивались с переходом Fe<sup>2+</sup> в Fe<sup>3+</sup>.

При оценке влияния плотности пульпы на биовыщелачивание показано, что максимальные концентрации целевых металлов наблюдались при Т:Ж 1:10. Однако степень извлечения компонентов в раствор была выше при Т:Ж 1:20. Таким образом, уменьшая процент твердого, можно повысить извлечение никеля на 10 % и кобальта на 5,53 %, но при этом понизить растворение меди на 2,16 %.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Savic D.S., Veljkovic V.B., Lazic M.L., Vrvić M.M., Vučetić J.I. Effects of oxygen transfer rate on ferrous iron oxidation *Thiobacillus ferrooxidans* // Ensime and microbial technology. 1998. V. 23. pp. 427–431.

2. *Natarajan K.A.* Metals Biotechnology. Lecture 14. Heap bioleaching technology for nickel / NPTEL Web Course. 2008. pp. 1–8.

3. *Neale J.W.* Mintek. Integrated piloting of a thermophilic nickel-copper bioleaching process. 2009. URL: http://www.powershow.com/view/229d4d-NWNkN/Integrated\_piloting\_of\_a\_thermophilic\_nickelcopper\_bioleaching\_process\_powerpoint\_ppt\_presentation (дата обращения: 06.03.2013).

4. *Watling H.R.* Review of biohydrometallurgical metals extraction from polymetallic mineral resources // Minerals. 2015. V. 5. № 1. pp. 1–60.

5. Olson G.J., Brierley J.A., Brierley C.L. Bioleaching review part B: progress in bioleaching: applications of microbial processes by the minerals industries // Applied microbiology and biotechnology. 2003. V. 63. pp. 249–257.

6. *Rawlings D.E.*, *Dew D.*, *Plessis C*. Biomineralization of metal-containing ores and concentrates // Review. Trends in biotechnology. 2003. V. 21. № 1. pp. 38-44.

7. *Brandl H*. Microbial leaching of metals. Chapter 8. 2008. pp. 192–217. URL:http://www.wiley-vch.de/books/biotech/pdf/v10\_bran.pdf (дата обращения 20.01.2018).

8. *Das T*. Factors affecting bioleaching kinetics of sulfide ores using acidophilic microorganisms // Biometals. 1999. V. 12. pp. 1–10.

9. Хайнасова Т.С., Пашкевич Р.И. Таксономический анализ культуры ацидофильных хемолитотрофных микроорганизмов, принимающей участие в биовыщелачивании сульфидной руды месторождения Шануч // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2019. № 10. С. 28 – 33.

10. Кунгурова В.Е. Минералогический и вещественный состав сульфидной руды, использованной в экспериментах по бактериально-химическому выщелачиванию (месторождение Шануч, Камчатка) // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). Камчатка-3. Специальный выпуск 31. 2016. № 11. С. 319-327.

11. Bhatti T.M., Bigham J.M., Carlson L., Tuovinen O.H. Mineral products of pyrrhotite oxidation by *Thiobacillus ferrooxidans* // Applied and environmental microbiology. 1993. V. 59. no. 6. pp. 1984–1990.

# ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Хайнасова Татьяна Сергеевна — кандидат биологических наук, старший научный сотрудник, khainasova@yandex.ru, Научно-исследовательский геотехнологический центр Дальневосточного отделения Российской академии наук (НИГТЦ ДВО РАН).

## Khainasova T.S.

Bioleaching of sulphide copper-nickel ore at low pulp densities

**Abstract:** The results of laboratory studies of bacterial-chemical leaching of sulphide copper-nickel ore at low pulp densities are presented in the article. The solid to liquid ratios 1:20 and 1:10 were used. It is shown that the maximum concentrations of nickel (2,8 g/l), cobalt (0,07 g/l) and copper (0,05 g/l) were observed at a solid to liquid ratio of 1:10. In this case, the recovery of nickel (59,98 %) and cobalt (57,64 %) was higher at a solid to liquid ratio of 1:20, copper (7,1 %) at a solid to liquid ratio of 1:10.

Key words: bioleaching, sulphide minerals, nickel, cobalt, copper.

*For citation:* Khainasova T.S. Bioleaching of sulphide copper-nickel ore at low pulp densities. MIAB. Mining Inf. Anal. Bull. 2020;12/46:239-246. [In Russ] DOI: 10.25018/0236-1493-2020-12-46-239-246.

## REFERENCES

1. Savic D.S., Veljkovic V.B., Lazic M.L., Vrvić M.M., Vučetić J.I. Effects of oxygen transfer rate on ferrous iron oxidation Thiobacillus ferrooxidans. *Ensime and microbial technology.* 1998. V. 23. pp. 427–431.

2. Natarajan K.A. Metals Biotechnology. Lecture 14. Heap bioleaching technology for nickel. NPTEL Web Course. 2008. pp. 1–8.

3. Neale J.W. Mintek. Integrated piloting of a thermophilic nickel-copper bioleaching process. 2009. URL: http://www.powershow.com/view/229d4d-NWNkN/Integrated\_piloting\_of\_a\_thermophilic\_nickelcopper\_bioleaching\_process\_powerpoint\_ppt\_presentation (дата обращения: 20.01.2008).

4. Watling H.R. Review of biohydrometallurgical metals extraction from polymetallic mineral resources. *Minerals*. 2015. V. 5. no. 1. pp. 1–60.

5. Olson G.J., Brierley J.A., Brierley C.L. Bioleaching review part B: progress in bioleaching: applications of microbial processes by the minerals industries. *Applied microbiology and biotechnology.* 2003. V. 63. pp. 249–257.

6. Rawlings D.E., Dew D., Plessis C. Biomineralization of metal-containing ores and concentrates. Review. *Trends in biotechnology*. 2003. V. 21. no. 1. pp. 38-44.

7. Brandl H. Microbial leaching of metals. Chapter 8. 2008. pp. 192–217. URL:http://www.wiley-vch.de/books/biotech/pdf/v10\_bran.pdf (дата обращения 20.01.2018).

8. Das T. Factors affecting bioleaching kinetics of sulfide ores using acidophilic microorganisms. *Biometals*. 1999. V. 12. pp. 1–10.

9. Hajnasova T.S., Pashkevich R.I. Taxonomic analysis of the culture of acidophilic chemolithotrophic microorganisms involved in bioleaching of the sulfide ore of the Shanuch deposit. *Mezhdunarodnyj zhurnal prikladnyh i fundamental'nyh issledovanij.* 2019. no. 10. pp. 28–33. [In Russ]

10. Kungurova V.E. Mineralogical and material composition of sulfide ore used in experiments on bacterial-chemical leaching (Shanuch deposit, Kamchatka). *MIAB. Mining Inf. Anal. Bull.* Kamchatka-3. Special'nyj vypusk 31. 2016. no. 11. pp. 319-327. [In Russ]

11. Bhatti T.M., Bigham J.M., Carlson L., Tuovinen O.H. Mineral products of pyrrhotite oxidation by Thiobacillus ferrooxidans. *Applied and environmental microbiology*. 1993. V. 59. no. 6. pp. 1984–1990.

## INFORMATION ABOUT THE AUTHOR

*Khainasova T.S.*, Cand. Sci. (Biol.), Senior Researcher, khainasova@yandex.ru, Research Geotechnological Center Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Russia.



ГИАБ. Горный информационно-аналитический бюллетень / MIAB. Mining Informational and Analytical Bulletin, 2020;12/46:247-264

УДК УДК 579.66:51-7

# Т.С. Хайнасова

# БИОВЫШЕЛАЧИВАНИЕ ХАЛЬКОПИРИТА ИЗ СУЛЬФИДНЫХ МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ РУД (ОБЗОР)

Аннотация: С тенденцией к индустриализации и росту населения на рынке металлов наблюдаются значимые изменения и увеличение спроса на их добычу. При существующих проблемах в горнодобывающей промышленности, связанных главным образом с относительным истощением месторождений высококачественных руд и наличием жесткого экологического контроля, возникает потребность в развитии и внедрении альтернативных технологий. К ним можно отнести совокупность биогидрометаллургических процессов. Халькопирит является наиболее распространенным сульфидным минералом меди в природе и служит объектом пристального внимания для переработки. На сегодняшний день ключевая проблема – улучшение кинетики его растворения. Представлен анализ данных по биовыщелачиванию халькопирита. Кратко освящены вопросы механизма растворения и выявлены оптимальные параметры.

Ключевые слова: биогидрометаллургия, биовыщелачивание, хемолитотрофные микроорганизмы, сульфид металла, сульфидный минерал, халькопирит, сульфат трехвалентного железа, Acidithiobacillus ferrooxidans.

**Для цитирования**: Хайнасова Т.С. Биовыщелачивание халькопирита из сульфидных медно-никелевых руд (обзор) // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2020. – № 12 (специальный выпуск 46). – С. 247–264. DOI: 10.25018/0236-1493-2020-12-46-247-264.

## Введение

Мировое производство меди, согласно [1], неуклонно растет. Несмотря на снижение ее потребления в начале 2020 года за счет сокращения мировой производственной и инвестиционной активности, прогнозируется увеличение цен на металл и сохранение позитивных тенденций в развитии добычи [2-4]. Основное количество получают путем переработки сульфидных минералов. Первичные сульфиды меди из-за своего обилия являются наиболее экономически значимыми [5]. Халькопирит — главный и наиболее распространенный в природе минерал. На его долю приходится около 70 % мировых запасов [6]. Для переработки сульфидных руд применяют различные способы (пиро-, гидрометаллургия). Более 20 % извлекается с помощью гидрометаллургических процессов.

Существующие технологии сопровождаются выбросом вредных газов или неудовлетворительной кинетикой [7, 8]. Благодаря простоте контроля и щадящей нагрузке на окружающую среду, в условиях тенденции к комплексному освоению высокосортных и низкосортных руд и отходов добычи, биогидрометаллургия является более экономичным и простым в эксплуатации альтернативным способом передела медьсодержащего минерального сырья. Наглядным примером использования бактериально-химических процессов может служить коммерциализированный на руднике Чукикамата (Чили) высокотемпературный процесс BIOCOP<sup>TM</sup>, разработанный группой биотехнологов BHP Billiton (Йоханнесбург, Южная Африка) и предназначенный для биовыщелачивания сульфидных концентратов меди, содержащих мышьяк [9].

По причине низкой скорости растворения халькопирита, даже в кислых растворах и при высоких окислительно-восстановительных потенциалах, основная задача в гидро- и биогидрометаллургии руд и концентратов заключается в необходимости разработки эффективных технологий, позволяющих улучшить кинетику окисления [10, 11]. Природа проблемы не до конца ясна, но, предположительно, образующиеся на поверхности минерала слой элементарной серы, подобного сульфида с низким содержанием металла, полисульфидов и ярозита ответственны за пассивность халькопирита к растворению, особенно при масштабировании процессов, что может привести к медленному и неполному извлечению меди [11-13]. В связи с этим, исследования переработки халькопиритовых руд, в том числе путем биовыщелачивания, в настоящее время актуальны.

Цель настоящей работы заключается в анализе информации о биовыщелачивании халькопирита.

Необходимо отметить, что на сегодняшний день достаточно подробно изучены механизм и кинетика растворения минерала при использовании мезофильных, умеренно и экстремально термофильных микроорганизмов в широком спектре температур, электрохимические аспекты разложения и образования продуктов распада, влияние различных химических соединений на кинетику, различные способы переработки, включая химическое, электрохимическое и биологическое выщелачивание, а также роль микроорганизмов. Ниже рассмотрены некоторые из работ.

#### О строении и химии выщелачивания

Кристаллическая структура халькопирита (CuFeS<sub>2</sub>) обычно имеет три классических модификации: тетрагональные α-фаза (природный халькопирит) и λ-фаза (а = 10,598 Å, с = 5,380 Å) и кубическая β-фаза (a = 5,328 Å) [14]. В структуре кристаллической решетки каждый ион

серы окружен четырьмя ионами металла (меди и железа), расположенными на углах тетраэдра и в определенном порядке в каждой плоскости. Несмотря на то, что минерал представляет кристаллическую структуру, по существу характеризующуюся наличием ковалентных связей, его полупроводниковые свойства указывают на то, что они не все соответствуют простым ковалентным кристаллам. Замена меди и железа другими атомами металлов в природных халькопиритах приводит к образованию полупроводниковых структур n- и p-типа [6].

Согласно диаграмме Пурбе, растворение халькопирита в системе CuFeS<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O с низким pH происходит с образованием богатых медью промежуточных сульфидов (Cu<sub>5</sub>FeS<sub>4</sub>, CuS, Cu<sub>2</sub>S). Для этого требуется рН ниже 4 и окислительно-восстановительный потенциал выше +0,4 В. Необходимые условия достигаются с помощью окислителей, наиболее распространенным из которых является трехвалентное железо в виде сульфата или хлорида [6]. В структуре халькопирита медь одновалентна. Растворение металла может быть повышено путем формирования растворимых комплексов Cu-Cl [15].

Предполагается, что в кислых растворах сульфата и хлорида железа, подобных биовыщелачивающим, халькопирит окисляется в соответствии со следующими основными реакциями:

$$\begin{aligned} 4\mathsf{CuFeS}_2 + 17\mathsf{O}_2 + 2\mathsf{H}_2\mathsf{SO}_4 &\rightarrow 4\mathsf{CuSO}_4 + 2\mathsf{Fe}_2(\mathsf{SO}_4)_3 + 2\mathsf{H}_2\mathsf{O} \text{ [16]};\\ \mathsf{CuFeS}_2 + 2\mathsf{Fe}_2(\mathsf{SO}_4)_3 &\rightarrow \mathsf{CuSO}_4 + 5\mathsf{FeSO}_4 + 2\mathsf{S}^\circ \text{ [16]};\\ \mathsf{CuFeS}_2 + 3\mathsf{FeCl}_3\mathsf{FeCl}_3 &\rightarrow \mathsf{CuCl} + 4\mathsf{FeCl}_2 + 2\mathsf{S}^\circ \text{ [6]}. \end{aligned}$$

В работе [17] приведена модель биовыщелачивания халькопирита. В ходе электрохимического контроля исследователи установили факт образования халькоцита и ковеллина на поверхности минерала в биотическом и абиотическом условиях. При этом формирование ковеллина связывали с окислением халькоцита. Общую реакцию растворения представляли следующим образом:

$$\begin{aligned} \mathsf{CuFeS}_2 + \frac{4}{1+\alpha}\mathsf{Fe}^{3+} + \frac{6\alpha}{1+\alpha}\mathsf{H}^+ + \frac{6\alpha}{1+\alpha}\mathsf{e}^- &\rightarrow \frac{\alpha}{1+\alpha}\mathsf{Cu}_2\mathsf{S} + \\ + \frac{3\alpha}{1+\alpha}\mathsf{H}_2\mathsf{S} + \frac{5+2\alpha}{1+\alpha}\mathsf{Fe}^{2+} + \frac{1}{1+\alpha}\mathsf{Cu}^{2+} + \frac{2}{1+\alpha}\mathsf{S}. \end{aligned}$$

Скорость выщелачивания в жидкой фазе выражали согласно следующему уравнению:

$$f_{cuFeS_2} = -g_{in,CuFeS_2} \frac{dX_{cuFeS_2}}{dt} = -g_{in,CuFeS_2} \times$$

$$\times \left[ \left( k_{CuFeS_2} \left( \frac{Fe^{3_+}}{Fe^{2_+}} \right)^{\varphi_A} + A_{CuFeS_2} \left( \frac{Fe^{3_+}}{Fe^{2_+}} \right)^{\varphi_B} exp \left( -\frac{\left( \frac{Fe^{3_+}}{Fe^{2_+}} \right)}{R_{crit}} \right) \right] \times \left( 1 - X \right)^{\varphi_C} + \alpha \gamma I \left( 1 - X_{CuFeS_2} \right)^{\frac{2}{3}} \right],$$

где фА, фВ, фС – константы,  $k_{CuFeS_2}$  и  $A_{CuFeS_2}$  – факторы, связанные с температурным эффектом,  $R_crit$  – критическое отношение концентраций трехвалентного и двухвалентного железа,  $\gamma$  – коэффициент, пропорциональный коэффициенту полезного действия тока для уравнения  $\alpha$ (CuFeS<sub>2</sub> + 3H<sup>+</sup> + e<sup>-</sup>  $\rightarrow$  0,5Cu<sub>2</sub>S + Fe<sup>2+</sup> + 1,5H<sub>2</sub>S).

Для твердой фазы, согласно [17], процесс выражали так:

$$\begin{split} g_{\text{CuFeS}_2} = g_{\text{in},\text{CuFeS}_2} (1 - X_{\text{CuFeS}_2}); \\ g_{\text{CuFeS}_2}^{t+\Delta t} = g_{\text{CuFeS}_2}^t - \frac{dX_{\text{CuFeS}_2}}{dt} \Delta t g_{\text{in},\text{CuFeS}_2} = g_{\text{CuFeS}_2}^t + r_{\text{CuFeS}_2} \Delta t \,. \end{split}$$

В модели [17] кинетика для халькопирита описывается как сумма двух параллельных реакций, которые заменяют друг друга в пределах некоторого критического отношения трехвалентного железа к двухвалентному. Модель рассматривает пассивацию халькопирита при высоких потенциалах раствора и электровосстановления минерала.

#### Влияние рН

Известно, что постоянное поддерживание пониженных значений рН пульпы может сократить осаждение железа на поверхности халькопирита и увеличить извлечение меди [18]. Однако, на основании предыдущих исследований Кордоба и соавторы [6] отмечают, что, в целом, даже при очень маленьких рН (0,9) соль трехвалентного железа легко гидролизуется с образованием осадков в виде ярозита и при pH < 1 скорость выщелачивания минерала может снижаться. Согласно их собственной работе [6], в растворе сульфата трехвалентного железа с диапазоном рН от 0.5 до 2.0 вышелачивание минерала уменьшается с падением уровня кислотности. Наивысшие концентрации меди отмечены при pH 2. При этом предполагается, что Fe<sup>3+</sup> не является соединением, ответственным за собственно окисление халькопирита. Вероятной причиной увеличения концентрации меди в данном интервале pH служит Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>. Дорадо и коллеги [19] оценивали влияние pH (1,5, 4 и 6) на биовыщелачивание образцов халькопирита (37,2 %) с содержанием оксида кремния и метагидроксида железа Рио-Тинто (Испания) при использовании культуры, состоящей из *Thiothrix* spp.,

Sulfurimonas denitrificans, Halothiobacillus neapolitanus, Thiobacillus denitrificans и Thiomonas intermedia. Было показано, что спустя 54 дня общее извлечение меди достигло 50 % в наиболее кислых условиях. Уменьшение pH на 2,5 единицы означало увеличение эффективности на 35 %. Следуя из вышесказанного, можно предположить, что по причине особенностей окисляемого субстрата наиболее оптимальное значение pH требуется вычислять экспериментально.

## Влияние Eh

Окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) — один из факторов, который существенно влияет на кинетику биовышелачивания халькопирита и требует особого контроля. Ранее было замечено, что высокие скорости растворения минерала при 30 °С и при 90 °С наблюдаются при низких значениях ОВП [20 – 22]. Кордоба и соавторы [22] исследовали влияние ОВП (в виде различных отношений Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>) в диапазоне 300-600 мВ на биовыщелачивание образца (Южная Африка) с высоким содержанием халькопирита (80 %) и примесями пирита, сидерита и кремнезема (27,36 % Си, 29,65 % Fe, 34,30 % S, 0,31 % Zn, 0,02 % Pb). Эксперимент проводили при температурах 35 °C и 68 °С с концентрацией общего железа в растворе 5 г/л. Результаты показали, что степень выщелачивания меди при 35 °C была выше при 500 мВ, а при 68 °C с ОВП, равным 400 мВ. В случае мезофильного процесса увеличение ОВП > 500 мВ снижало извлечение металла. Также была отмечена важная роль ионов двухвалентного железа, которая выражалась в контроле формирования и осаждения ярозита. Дополнительно авторы установили, что халькопирит растворяется через слой промежуточного продукта (ковеллина), который позднее окисляется ионом трехвалентного железа с образованием Cu<sup>2+</sup>. Существует данные по значениям критического ОВП, при которых замедляется скорость вышелачивания. К таким окислительно-восстановительным потенциалам относят 413 мВ и 458 мВ [22]. В целом, считается, что диапазон ОВП 400-425 мВ [11] наиболее благоприятный для кинетики процесса и извлечения меди.

#### Влияние температуры

По данным [6], большие значения энергии активации требуют высоких температур для разрушения связей в кристаллической решетке халькопирита. При этом существуют четкие различия при использовании того или иного типа среды. Энергии активации в сульфатной среде выше, чем в хлоридной. Большинство процессов действует при 40 – 50 °С и с применением умеренно термофильных ацидофильных хемолитотрофных микроорганизмов. В Южной Африке в полу-

промышленном реакторе (объем 300 м<sup>3</sup>) проводят биовыщелачивание при 60 °C. Уотлинг [23] отмечает, что привлекательным для научноисследовательских изысканий является диапазон температур 60-90 °С. Однако следует учитывать трудности, связанные с высокотемпературными способами, которые выражаются в более низкой растворимости кислорода и углекислого газа в воде, слабой толерантности микроорганизмов к высоким концентрациям металлов и катализаторам, плохой стойкости экстремальных термофилов к повреждению клеточных мембран твердыми частицами в сравнении с мезофилами [13]. Так. [24] проводили биовышелачивание халькопирита в непрерывном режиме при 78 °C с использованием экстремально термофильной смешанной культуры микроорганизмов с акцентом на изучение влияния рН, концентрации твердого вещества, перемешивания-аэрации, кислорода, диоксида углерода, питательных веществах, времени пребывания пульпы в системе. Было показано, что при непрерывной подаче и плотности пульпы 12 % за 5 дней пребывания раствора удалось достичь извлечения меди более 90 %. Тем не менее, были выявлены некоторые потенциально ограничивающие факторы, такие как чувствительность бактерий, концентрация питательных веществ и эффективность переноса кислорода. Кордоба и соавторами [6] было установлено, что влияние температуры на химическое выщелачивание образца халькопирита с примесями пирита, сидерита и кремнезема (Южная Африка) трехвалентным железом сильно выражено в интервале от 35 до 68 °C. Так, спустя 13 дней процесса степень извлечения меди увеличивается от < 3 % до > 80 %.

В работе Джонсона и коллег [25] произведена оценка влияния температуры (от 30 °C до 45 °C) на биовыщелачивание четырех халькопиритовых концентратов с содержанием серебра от < 1 г/т до 1500 г/т при участии трех сообществ микроорганизмов (мезофильных, умеренно термофильных и их смеси). Было установлено, что эффективное растворение меди происходило из концентратов с содержанием серебра 800 г/т и 1500 г/т при 30 °C, в то время как концентраты, содержащие < 1 г/т и 26 г/т серебра, демонстрировали противоположный эффект. а растворение металла увеличивалось только при более высокой температуре. Наивысшие показатели по извлечению меди (76 – 98 % за 30 дней) наблюдали из субстрата с 1500 г/т при 30 °С в присутствии чистой и смешанной культуры Acidithiobacillus ferrooxidans.

Хэдрич и ее коллеги [26] исследовали возможность интенсификации окисления халькопирита с помощью температуры в биореакторах с концентратом меди из месторождений Купфершифер (Центральная Европа). На основании общего количества и активности клеток бактери-

ального сообщества (Leptospirillum ferriphilum, Acidithiobacillus caldus и Sulfobacillus spp.) выделили три стадии процесса биовыщелачивания: 1. фаза роста, 2. фаза биовыщелачивания и 3. фаза покоя. В ходе экспериментов при постоянных температурах (42 °C, 48 °C, 50 °C) и с увеличением их на 4 °С (42/46 °С, 44/48 °С и 46/50 °С) авторы показали, что растворение меди росло за счет постепенного повышения параметра и приводило к более низкому ОВП. Так, за счет увеличения температуры на 4-8 °C получилось добиться степени извлечения от 86 % до 97 %. В варианте 46/50 °C минералогический анализ подтвердил почти полное отсутствие халькопирита в кеках после экспериментов.

Чанг и соавторы [14] изучали фазовые превращения халькопирита в результате действия на него температурой (203 °C, 382 °C и 552 °C) и влияние фазового статуса на дальнейшее биовыщелачивание. Результаты показали, что минерал, нагретый до 203 °С и 382 °С, оставался в α-фазе, тогда как при температурной обработке 552 °C он изменялся с α-фазы на β-фазу. Степень биовышелачивания меди после воздействия при 203 °C, 382 °C и 552 °C соответственно составила 32,9 %, 40.5 % и 60.95 %.

Вэй-мин с соавторами [27] проводили низкотемпературное биовыщелачивание руды, полученной из месторождения Дайе (Хубэй, Китай) и состоящей на 96 % из халькопирита. В качестве примесей в ней определялись пирит (2,1 %), кварц (1 %) и прочие минералы (0,9%). В результате лабораторного эксперимента в колбах с бактерией Acidithiobacillus ferrivorans (YL15) и при температуре 6 °С приблизительная концентрация меди в растворе составляла 2 г/л. При этом установлено, что пассивирующими веществами при низкой температуре были в основном промежуточные соединения Cu-S и S°, но не ярозит, что отличает этот процесс от мезофильного и термофильного биовыщелачивания.

## Влияние трехвалентного железа

На скорость растворения халькопирита сильно влияет ион трехвалентного железа, но только при низких концентрациях, и то, в какой форме (сульфатной или хлоридной) он находится. В вышеупомянутой работе [19] показано, что Fe<sup>3+</sup> (в концентрациях 100 ppm, 500 ppm и 1000 ррт) увеличивает скорость выщелачивания меди, а концентрация 500 ррт является пороговой, после которой положительный эффект уже не наблюдается. При этом авторы [17] выдвигают предположение, что к пассивации халькопирита приводят высокие соотношения [Fe<sup>3+</sup>]/[Fe<sup>2+</sup>]. Известно, что в диапазоне температур от 50 до 100 °C хлорид железа может действовать эффективнее, чем сульфатная форма [6]. Необходимо отметить, что, несмотря на высокую окислительную способность хлорида железа, существуют сложности при его применении в промышленном масштабе, связанные с агрессивностью среды, большой стоимостью реагента в сравнении с сульфатом и проблемой дальнейшего выделения меди из хлоридного раствора.

#### Влияние микроорганизмов

Бевилаква и коллеги [28] оценивали способность к окислению халькопирита ключевыми типичными мезофильными участниками биовыщелачивающих процессов — бактериями Acidithiobacillus ferrooxidans (LR) и Acidithiobacillus thiooxidans (FG-01). В работе использовали полученный из Вордс Нэйчирал Сайнс Эстаблишмент (Рочестер, Нью-Йорк, США) образец (25,1 % Си, 29,8 % Fe и 29,3 % S) с содержанием халькопирита 73 % и незначительными количествами кварца, пирита и ковеллина. Показано, что окисление минерала Acidithiobacillus thiooxidans было совершенно незначительным, однако бактерия принимала участие в окислении элементарной серы в его присутствии. В отличие от Acidithiobacillus thiooxidans, Acidithiobacillus ferrooxidans способствовала растворению меди, окислению двухвалентного железа, а также формированию на минеральной поверхности ярозита и S°.

В ходе сравнительного исследования адгезии Acidithiobacillus ferrooxidans и Acidithiobacillus thiooxidans на халькопирите, обусловленной особенностями строения полимерных веществ на поверхности мембран клеток, авторы [29] показывают, что бактерии различались по силе прикрепления. Как правило, Acidithiobacillus ferrooxidans демонстрировала более сильную адгезию, чем клетки Acidithiobacillus thiooxidans. Большие силы адгезии обеих бактерий наблюдались при низких значениях pH (~ 2). В качестве интенсификации биовыщелачивания халькопирита Фэнг и коллеги [30] поэтапно регулировали структуру сообщества, включающего Acidithiobacillus ferrooxidans и Acidithiobacillus thiooxidans. В исходных условиях использовали соотношение бактерий 3:1 и 2 г/л Fe<sup>2+</sup>. Спустя 8–12 дней вносили данную культуру в соотношении 1:1, а на 14–18 день — в соотношении 1:2. Благодаря такой стратегии, концентрация меди в растворе была увеличена от 57,1 мг/л до 93,2 мг/л.

Чен и соавторы [31] оценивали влияние Acidithiobacillus ferrooxidans и Acidithiobacillus caldus на биовыщелачивание халькопирита. Было показано, что в случае Acidithiobacillus ferrooxidans наблюдалось большее извлечение меди. Исследователи связывали это с тем фактом, что количество данных бактерий, адсорбировавшихся на поверхности халькопирита, было намного больше, чем Acidithiobacillus caldus.

Умеренных термофилов применяли, например, в исследовании [13] по биовыщелачиванию флотоконцентрата, основная масса которого

состояла из халькопирита и незначительных количеств пирита, сфалерита и кремнезема, в каскаде реакторов с механическим перемешиванием. В работе применялась культура умеренно термофильных микроорганизмов TMRT, выделенная из шахтных вод Рио-Тинто (Испания). В результате были определены следующие оптимальные условия непрерывного биовыщелачивания: серия из трех реакторов, температура 45 °C, время пребывания пульпы 14 дней, 2 г Ag/кг концентрата (стадия осаждения серебра при 35 °C), скорость перемешивания до 350 об/мин, pH от 1,2 до 1,4 и окислительно-восстановительный потенциал от 400 до 500 мВ. В установленных условиях растворялось свыше 11 г/л меди при степени извлечения 66 %.

Существует множество работ, посвященных использованию экстремальных термофилов. Ранее отмечено, что повышенные температуры могут обеспечивать улучшение кинетики. Например, Кониши и соавторы [32] в исследовании растворения минерала сравнивали использование мезофильных бактерий *Thiobacillus ferrooxidans* (сейчас Acidithiobacillus ferrooxidans) при 30 °С и экстремально термофильных архей Acidianus brierleyi при 65 °C в реакторах с механическим перемешиванием периодического и непрерывного действия. Было обнаружено, что выщелачивание халькопирита с помощью Acidianus brierleyi было быстрее, чем с Thiobacillus ferrooxidans, при этом с прямым воздействием адсорбированных клеток на поверхность минерала. Однако следует учитывать то, что, несмотря на большие показатели извлечения меди (до 98 %), в ходе высокотемпературных процессов (70 °C) наблюдаются повышенная потребность в кислороде и углекислом газе, возможный низкий ОВП, чувствительность архей к размеру и концентрации твердых частиц. Это может существенно повлиять на процессы в промышленном масштабе [33, 34].

## Влияние химических соединений и катализаторов

Очевидно, что химический состав оказывает влияние на кинетику биовыщелачивания. Для микроорганизмов, используемых в бактериально-химической переработке, обычно применяются сульфатные формы минеральных солей, концентрация которых может естественным образом увеличиваться с течением времени. Боксол и его коллеги [35] оценивали эффективность биовыщелачивания халькопирита в присутствии высокой концентрации сульфатов (40 г/л, 80 г/л и 100 г/л) с использованием ранее выделенных из соленых и кислых местообитаний и предварительно адаптированных ацидофильных микроорганизмов. В ходе биовыщелачивания при наивысшей концентрации сульфатов в присутствии мезофильных, умеренно термофильных и термофильных микроорганизмов извлекалось 16 %, 22 % и 48 % меди соответственно при 30 °C, 45 °C и 60 °C.

Ионы серебра в качестве химического катализатора способствуют растворению халькопирита при окислительно-восстановительных потенциалах ниже 500 мВ, в то время как для иных сульфидов они могут служить ингибиторами [13]. При этом действие катионов серебра эффективнее происходит, например, при 35 °C, чем при 68 °C, когда отмечают их осаждение [12]. Гомез и коллеги [36] в ходе сравнительного эксперимента по биовыщелачиванию с использованием адаптированных к концентрациям серебра 0,1-0,5 г/кг концентрата культур при 45 °C и 50 °C показали важную роль Ag (I) в процессе выщелачивания халькопирита, проводимого при 45 °C. Выход меди увеличивался примерно в 3 раза по сравнению с контрольным экспериментом без серебра. Однако при 50 °C не все культуры оставались активными, и наблюдалось сильное осаждение ярозита, содержание которого повышалось с ростом количества Ag (I).

Механизм биовыщелачивания халькопирита, катализируемого серебром, глубоко изучен и может быть описан следующими реакциями [12]:

CuFeS<sub>2</sub> + 4Ag<sup>+</sup> 
$$\Leftrightarrow$$
 2Ag<sub>2</sub>S + Cu<sup>2+</sup> + Fe<sup>2+</sup>;  
2Ag<sub>2</sub>S + 4Fe<sup>3+</sup>  $\Leftrightarrow$  4Ag<sup>+</sup> + 4Fe<sup>2+</sup> + 2S°;  
Fe<sup>2+</sup>  $\xrightarrow{6a\kappa \tau e \rho \mu \mu}$  Fe<sup>3+</sup> + e<sup>-</sup>;  
2S° + 2H<sub>2</sub>0 + 3O<sup>2</sup>  $\xrightarrow{6a\kappa \tau e \rho \mu \mu}$  2H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Первоначально, как в присутствии, так и в отсутствии бактерий, на поверхности халькопирита происходит реакция обмена. Бактерии ускоряют окисление ионов двухвалентного железа до трехвалентного, обеспечивая необходимые условия для растворения образующейся пленки Ag<sub>2</sub>S. Кроме того, вновь полученные в реакции ионы двухвалентного железа и сера окисляются бактериями, сдвигая равновесие вправо и постоянно поставляя катионы серебра для каталитического растворения халькопирита.

В катализе химического и биологического выщелачивания халькопирита, помимо серебра, могут участвовать ионы ртути (II) и висмута (III), которые также увеличивают скорость растворения, но в меньшей степени, чем в случае Ag (I). Согласно [37], Ag (I), Hg (II) и Bi (III) независимо от присутствия бактерий способствуют растворению минерала. При этом на поверхности халькопирита обнаруживаются соединения с их содержанием, и отсутствует обычный для биовыщелачивания без катионов значительный слой элементарной серы.

Известно, что хлорид-ионы также ускоряют выщелачивание [38]. В работе [15] исследовали их влияние на процесс окисления образца халькопирита (23,0 % Cu, 27,3 % Fe, 22,9 % S, 3,2 % Si и 7,0 % Са) с незначительными примесями кварца, гидроксилапатита и роговой обманки (Рио-де-Жанейро, Бразилия) в присутствии бактерий Acidithiobacillus ferrooxidans и Acidithiobacillus thiooxidans. Было показано, что добавление хлорида натрия в раствор при низком ОВП (450 мВ) подавляло формирование вторичных фаз и осаждение трехвалентного железа (при исходной концентрации до 120 мМ Fe<sup>3+</sup>). 100 мМ NaCl не влияло на химическое выщелачивание и на биовыщелачивание бактерией Acidithiobacillus thiooxidans. В то время как в присутствии хлоридов и Acidithiobacillus ferrooxidans растворение меди увеличивалось по сравнению с вариантом без NaCl с данной бактерией. В работе [38] также исследовали влияние хлорида натрия на растворение халькопиритового концентрата в присутствии экстремально термофильного архея Acidianus manzaensis (YN-25). Было установлено, что хлоридионы увеличивали скорость биовышелачивания и концентрация NaCl 0,66 г/л уменьшала количество элементарной серы на поверхности с 25,4 % до 3,0 %.

Известно, что присутствие пирита увеличивает скорость и степень извлечения меди до 90 % в течение 10 дней в условиях выщелачивания при 50 °C [39].

Одним из способов улучшения кинетики служит элементарное механическое воздействие на минеральный компонент. Так, например, при использовании стеклянных шариков [18] достигается существенное очищение поверхности сульфида от ярозита. Донг и коллеги [40] продемонстрировали, что присутствующий в пульпе кварц влияет на извлечение меди. В системе выщелачивания с бактерией *Acidithiobacillus ferrooxidans* концентрация кварца 50 г/л увеличивала извлечение металла на 20 %, что достигалось за счет меньшего количества образованного ярозита.

#### Заключение

На основании анализа опубликованных данных по биовыщелачиванию халькопирита можно заключить, что исследованиям кинетики, механизма и моделирования процесса посвящено много работ. Главной причиной, обуславливающей такое внимание, является неудовлетворительная кинетика окисления минерала в биотических и абиотических условиях.

Различными авторами показано, что на растворение минерала оказывает ряд факторов, в том числе рН, ОВП, концентрация железа, температура, микроорганизмы, наличие катализаторов и т.д. Предполагается, что оптимальный уровень рН представлен значениями 1.5 – 2. При этом при существующих пороговых величинах окислительновосстановительного потенциала (413 мВ и 458 мВ) диапазон ОВП 400 — 425 мВ отмечается как наиболее благоприятный. Для увеличения продуктивности выщелачивания концентрация трехвалентного железа и отношение Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> оказывают не менее важное влияние. Главным образом, это справедливо для ситуаций с низкими концентрациями общего железа. Одним из существенных интенсифицирующих факторов является температура, диапазон которой колеблется в больших пределах. В основном при высоких значениях параметра (≥ 40 – 50 °C) отмечаются наилучшие результаты. При этом следует учитывать, что применение экстремально термофильных микроорганизмов и более высоких температур может в некоторых случаях иметь критические последствия в виде плохой растворимости необходимых газов, слабой толерантности микроорганизмов к высоким концентрациям металлов и катализаторам, плохой стойкости экстремофилов к повреждению клеточных мембран твердыми частицами. В ряде случаев биовышелачивание халькопирита можно оптимизировать добавлением различных катализаторов (серебра, висмута, ртути, хлорид-ионов, пирита).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Watling H.* The bioleaching of sulfide minerals with emphasis on copper sulfide - a review // Hydrometallurgy. 2006. V. 84. pp. 81–108.

2. Кондратьев В.Б., Попов В.В., Кедрова Г.В. Глобальный рынок меди // Горная промышленность. 2019. № 3(145). С. 80–87.

3. Кондратьев В.Б., Попов В.В., Кедрова Г.В. Глобальный рынок меди (продолжение) // Горная Промышленность. 2019. № 4(146). С. 100.

4. Медь. Мировой рынок меди. URL: https://ugmk.com/analytics/surveys\_ major\_markets/copper (дата обращения: 16.06.2020).

5. Bobadilla-Fazzini R.A., Pérez A., Gautier V., Jordan H., Parada P. Primary copper sulfides bioleaching vs. chloride leaching: advantages and drawbacks // Hydrometallurgy. 2017. V. 168. pp. 26-31.

6. Córdoba E.M., Muñoz J.A., Blázquez M.L., González F., Ballester A. Leaching of chalcopyrite with ferric ion. Part I: General aspects // Hydrometallurgy. 2008. V. 93. pp. 81 – 87.

7. Gericke M., Govender Y. Bioleaching strategies for the treatment of nickelcopper sulphide concentrates // Minerals Engineering. 2011. V. 24. pp. 1106 – 1112.

8. Ahmadi A., Schaffie M., Manafi Z., Ranjbar M. Electrochemical bioleaching of high grade chalcopyrite flotation concentrates in a stirred bioreactor // Hydrometallurgy. 2010. V. 104. pp. 99–105.

9. Dreisinger D. Copper leaching from primary sulfides: options for biological and chemical extraction of copper // Hydrometallurgy. 2006. V. 83. pp. 10-20.

10. *Watling H.R.* The bioleaching of sulphide minerals with emphasis on copper sulphides – A review // Hydrometallurgy. 2006. V. 84. pp. 81–108.

11. Ahmadi A., Schaffie M., Manafi Z., Ranjbar M. Electrochemical bioleaching of high grade chalcopyrite flotation concentrates in a stirred bioreactor // Hydrometallurgy. 2010. V. 104. pp. 99–105.

12. Blázquez M.L., Álvarez A., Ballester A., González F., Muňoz J.A. Bioleaching behaviour of chalcopyrite in the presence of silver at 35 °C and 68 °C // Process Metallurgy. 1999. V. 9. pp. 137–147.

13. Cancho L., Blázquez M.L., Ballester A., González F., Muñoz J.A. Bioleaching of a chalcopyrite concentrate with moderate thermophilic microorganisms in a continuous reactor system // Hydrometallurgy. 2007. V. 87. pp. 100 – 111.

14. Chang K.-x., Zhang Y.-s., Zhang J.-m., Li T.-f., Wang J., Qin W.-q. Effect of temperature-induced phase transitions on bioleaching of chalcopyrite // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2019. V. 29. pp. 2183-2191.

15. Bevilaqua D., Lahti H., Suegama P.H., Garcia Jr.O., Benedetti A.V., Puhakka J.A., Tuovinen O.H. Effect of Na-chloride on the bioleaching of a chalcopyrite concentrate in shake flasks and stirred tank bioreactors // Hydrometallurgy. 2013. V. 138. pp. 1-13.

16. *Jonglertjunya W.* Bioleaching of chalcopyrite. PhD thesis. The University of Birmingham, 2003. 265 p.

17. Ahmadi A., Ranjbar M., Schaffie M., Petersen J. Kinetic modeling of bioleaching of copper sulfide concentrates in conventional and electrochemically controlled systems // Hydrometallurgy. 2012. V. 127-128. pp. 16-23.

18. Pan H.-D., Yang H.-Y., Tong L.-L., Zhong C.-B., Zhao Y.-S. Control method of chalcopyrite passivation in bioleaching // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2012. V. 22. pp. 2255–2260.

19. Dorado A.D., Solé M., Lao C., Alfonso P., Gamisans X. Effect of pH and Fe(III) ions on chalcopyrite bioleaching by an adapted consortium from biogas sweetening // Minerals Engineering. 2012. V. 39. pp. 36–38.

20. Okamoto H., Nakayama R., Tunekawa M., Hiroyoshi N. Improvement of chalcopyrite leaching in acidic sulfate solutions by redox potential control. In: *Riveros P.A., Dixon D., Dresinger D.B., Menacho J.* (Eds.), COPPER 2003. Volume VI-Hydrometallurgy of Copper (Book 1), Santiago, Chile, pp. 67–81.

21. *Kametani H., Aoki A.* Effect of suspension potential on the oxidation rate of copper concentrate in a sulfuric acid solution // Metallurgical *Transactions B.* 1985. 16B. pp. 695-705.

22. Córdoba E.M., Muñoz J.A., Blázquez M.L., González F., Ballester A. Leaching of chalcopyrite with ferric ion. Part II: Effect of redox potential // Hydrometallurgy. 2008. V. 93. pp. 88-96.

23. *Watling H.R.* Chalcopyrite hydrometallurgy at atmospheric pressure: 1. Review of acidic sulfate, sulfate-chloride and sulfate-nitrate process options // Hydrometallurgy. 2013. V. 140. pp. 163-180.

24. d'Hugues P., Foucher S., Galle'-Cavalloni P., Morin D. Continuous bioleaching of chalcopyrite using a novel extremely thermophilic mixed culture // International Journal of Mineral Processing. 2002. V. 66. pp. 107 - 119.

258

25. Johnson D.B., Okibe N., Wakeman K., Yajie L. Effect of temperature on the bioleaching of chalcopyrite concentrates containing different concentrations of silver // Hydrometallurgy. 2008. V. 94. pp. 42 - 47.

26. Hedrich S., Joulian C., Graupner T., Schippers A., Guezennec A.-G. Enhanced chalcopyrite dissolution in stirred tank reactors by temperature increase during bioleaching // Hydrometallurgy. 2018. V. 179. pp. 125 - 131.

27. Zenga W.-m., Penga Y.-p., Penga T.-j., Nana M.-h., Chenc M., Qiua G.-z., Shen L. Electrochemical studies on dissolution and passivation behavior of low temperature bioleaching of chalcopyrite by Acidithiobacillus ferrivorans YL15 // Minerals Engineering. 2020. V. 155. 106416.

28. Bevilaqua D., Leite A.L.L.C., Garcia Jr.O., Tuovinen O.H. Oxidation of chalcopyrite by Acidithiobacillus ferrooxidans and Acidithiobacillus thiooxidans in shake flasks // Process Biochemistry. 2002. V. 38. pp. 587–592.

29. Diao M., Nguyen T.A.H., Taran E., Mahler S., Nguyen A.V. Differences in adhesion of A. thiooxidans and A. ferrooxidans on chalcopyrite as revealed by atomic force microscopy with bacterial probes // Minerals Engineering. 2014. V. 61. pp. 9–15.

30. *Feng S., Yang H., Wang W.* Improved chalcopyrite bioleaching by Acidithiobacillus sp. via direct step-wise regulation of microbial community structure // Bioresource Technology. 2015.

31. *Chen M.-L., Zhang L., Gu G.-H., Hu Y.-H., Su L.-J.* Effects of microorganisms on surface properties of chalcopyrite and bioleaching // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2008. V. 18. pp. 1421–1426.

32. Konishi Y., Tokushige M., Asai S. Bioleaching of chalcopyrite concentrate by acidophilic thermophile Acidianus brierleyi // Process Metallurgy. 1999. pp. 367–376.

33. *Gericke M., Ppinches A.* Bioleaching of copper sulphide concentrate using extreme thermophilic bacteria // Minerals Engineering. 1999. V. 12. no. 8. pp. 893–904.

34. Gericke M., Ppinches A., van Rooyen J.V. Bioleaching of a chalcopyrite concentrate using an extremely thermophilic culture // International Journal of Mineral Processing. 2001. V. 62. pp. 243–255.

35. Boxall N.J., Rea S.M., Li J., Morris C., Kaksonen A.H. Effect of high sulfate concentrations on chalcopyrite bioleaching and molecular characterisation of the bioleaching microbial community // Hydrometallurgy. 2017. V. 168. pp. 32–39.

36. Go'mez E., Ballester A., Bla'zquez M.L., Gonza'lez F. Silver-catalysed bioleaching of a chalcopyrite concentrate with mixed cultures of moderately thermophilic microorganisms // Hydrometallurgy. 1999. V. 51. pp. 37 – 46.

37. *Gomez C., Roman E., Blazquez M.L.B., Ballester A.* SEM and AES studies of chalcopyrite bioleaching in the presence of catalytic ions // Minerals Engineering. 1997. V. 10. no. 8. pp. 825–835.

38. *Liang C.-L., Xia J.-L., Nie Z.-Y., Yang Y., Ma C.-Y.* Effect of sodium chloride on sulfur speciation of chalcopyrite bioleached by the extreme thermophile Acidianus manzaensis // Bioresource Technology. 2012. V. 110. pp. 462 – 467.

39. *Ahmadi A., Ranjbar M., Schaffie M.* Catalytic effect of pyrite on the leaching of chalcopyrite concentrates in chemical, biological and electrobiochemical systems // Minerals Engineering. 2012. V. 34. pp. 11-18.

40. *Dong Y.B., Lin H., Zhou S., Xu X., Zhang Y.* Effects of quartz addition on chalcopyrite bioleaching in shaking flasks // Minerals Engineering. 2013. V. 46 – 47. pp. 177 – 179. III

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Хайнасова Татьяна Сергеевна — кандидат биологических наук, старший научный сотрудник, khainasova@yandex.ru, Научно-исследовательский геотехнологический центр Дальневосточного отделения Российской академии наук.

## Khainasova T.S.

# Bioleaching of chalcopyrite from sulphide copper-nickel ore (review)

**Abstract:** With the trend towards industrialization and population growth, the metal market is experiencing significant changes and an increase in demand for metal extraction. With the existing problems in the mining industry associated mainly with the relative depletion of high-grade ore deposits and the presence of strict environmental control, there is a need for the development and implementation of alternative technologies. These include a biohydrometallurgical processes. Chalcopyrite is the most abundant copper sulphide mineral in nature and is the subject of focused attention for processing. Today, the main challenge is improving the kinetics of the mineral dissolution. This paper presents an analysis of data on bioleaching of chalcopyrite. The mineral dissolution mechanism is briefly discussed and the optimal parameters are revealed.

*Key words:* biohydrometallurgy, bioleaching, chemolithotrophic microorganisms, metal sulphide, sulphide mineral, chalcopyrite, ferric sulfate, *Acidithiobacillus ferrooxidans*.

*For citation:* Khainasova T.S. Bioleaching of chalcopyrite from sulphide coppernickel ore (review). MIAB. Mining Inf. Anal. Bull. 2020;12/46:247-264. [In Russ] DOI: 10.25018/0236-1493-2020-12-46-247-264.

## REFERENCES

1. Watling H. The bioleaching of sulfide minerals with emphasis on copper sulfide a review. *Hydrometallurgy*. 2006. V. 84. pp. 81–108.

2. Kondrat'ev V.B., Popov V.V., Kedrova G.V. Global copper market. *Gornaya* promyshlennost'. 2019. no. 3(145). pp. 80-87. [In Russ]

3. Kondrat'ev V.B., Popov V.V., Kedrova G.V. Global copper market (continued). *Gornaya Promyshlennost*'. 2019. no. 4(146). p. 100. [In Russ]

4. *Med'*. *Mirovoj rynok medi* [Copper. Global copper market]. URL: https://ugmk.com/analytics/surveys\_major\_markets/copper (data obrashcheniya: 16.06.2020). [In Russ]

5. Bobadilla-Fazzini R.A., Pérez A., Gautier V., Jordan H., Parada P. Primary copper sulfides bioleaching vs. chloride leaching: advantages and drawbacks. *Hydrometallurgy*. 2017. V. 168. pp. 26–31.

6. Córdoba E.M., Muñoz J.A., Blázquez M.L., González F., Ballester A. Leaching of chalcopyrite with ferric ion. Part I: General aspects. *Hydrometallurgy*. 2008. V. 93. pp. 81–87.

7. Gericke M., Govender Y. Bioleaching strategies for the treatment of nickelcopper sulphide concentrates. Minerals Engineering. 2011. V. 24. pp. 1106-1112.

8. Ahmadi A., Schaffie M., Manafi Z., Ranjbar M. Electrochemical bioleaching of high grade chalcopyrite flotation concentrates in a stirred bioreactor. *Hydrometallurgy*. 2010. V. 104. pp. 99–105.

9. Dreisinger D. Copper leaching from primary sulfides: options for biological and chemical extraction of copper. *Hydrometallurgy*. 2006. V. 83. pp. 10-20.

10. Watling H.R. The bioleaching of sulphide minerals with emphasis on copper sulphides A review. *Hydrometallurgy*. 2006. V. 84. pp. 81–108.

11. Ahmadi A., Schaffie M., Manafi Z., Ranjbar M. Electrochemical bioleaching of high grade chalcopyrite flotation concentrates in a stirred bioreactor. *Hydrometallurgy*. 2010. V. 104. pp. 99-105.

12. Blázquez M.L., Álvarez A., Ballester A., González F., Muňoz J.A. Bioleaching behaviour of chalcopyrite in the presence of silver at 35 °C and 68 °C. *Process Metallurgy*. 1999. V. 9. pp. 137–147.

13. Cancho L., Blázquez M.L., Ballester A., González F., Muñoz J.A. Bioleaching of a chalcopyrite concentrate with moderate thermophilic microorganisms in a continuous reactor system. *Hydrometallurgy*. 2007. V. 87. pp. 100-111.

14. Chang K.-x., Zhang Y.-s., Zhang J.-m., Li T.-f., Wang J., Qin W.-q. Effect of temperature-induced phase transitions on bioleaching of chalcopyrite. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2019. V. 29. pp. 2183–2191.

15. Bevilaqua D., Lahti H., Suegama P.H., Garcia Jr.O., Benedetti A.V., Puhakka J.A., Tuovinen O.H. Effect of Na-chloride on the bioleaching of a chalcopyrite concentrate in shake flasks and stirred tank bioreactors. *Hydrometallurgy*. 2013. V. 138. pp. 1-13.

16. Jonglertjunya W. Bioleaching of chalcopyrite. PhD thesis. The University of Birmingham, 2003. 265 p.

17. Ahmadi A., Ranjbar M., Schaffie M., Petersen J. Kinetic modeling of bioleaching of copper sulfide concentrates in conventional and electrochemically controlled systems. *Hydrometallurgy*. 2012. V. 127–128. pp. 16–23.

18. Pan H.-D., Yang H.-Y., Tong L.-L., Zhong C.-B., Zhao Y.-S. Control method of chalcopyrite passivation in bioleaching. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2012. V. 22. pp. 2255–2260.

19. Dorado A.D., Solé M., Lao C., Alfonso P., Gamisans X. Effect of pH and Fe(III) ions on chalcopyrite bioleaching by an adapted consortium from biogas sweetening. *Minerals Engineering*. 2012. V. 39. pp. 36–38.

20. Okamoto H., Nakayama R., Tunekawa M., Hiroyoshi N. Improvement of chalcopyrite leaching in acidic sulfate solutions by redox potential control. In: Riveros P.A., Dixon D., Dresinger D.B., Menacho J. (Eds.), COPPER 2003. Volume VI-Hydrometallurgy of Copper (Book 1), Santiago, Chile, pp. 67–81.

21. Kametani H., Aoki A. Effect of suspension potential on the oxidation rate of copper concentrate in a sulfuric acid solution. *Metallurgical Transactions* B. 1985. 16B. pp. 695-705.

22. Córdoba E.M., Muñoz J.A., Blázquez M.L., González F., Ballester A. Leaching of chalcopyrite with ferric ion. Part II: Effect of redox potential. *Hydrometallurgy*. 2008. V. 93. pp. 88-96.

23. Watling H.R. Chalcopyrite hydrometallurgy at atmospheric pressure: 1. Review of acidic sulfate, sulfate-chloride and sulfate-nitrate process options. *Hydrometallurgy*. 2013. V. 140. pp. 163–180.

24. d'Hugues P., Foucher S., Galle'-Cavalloni P., Morin D. Continuous bioleaching of chalcopyrite using a novel extremely thermophilic mixed culture. International Journal of Mineral Processing. 2002. V. 66. pp. 107 - 119.

25. Johnson D.B., Okibe N., Wakeman K., Yajie L. Effect of temperature on the bioleaching of chalcopyrite concentrates containing different concentrations of silver. *Hydrometallurgy*. 2008. V. 94. pp. 42 – 47.

26. Hedrich S., Joulian C., Graupner T., Schippers A., Guezennec A.-G. Enhanced chalcopyrite dissolution in stirred tank reactors by temperature increase during bioleaching. *Hydrometallurgy*. 2018. V. 179. pp. 125–131.

27. Zenga W.-m., Penga Y.-p., Penga T.-j., Nana M.-h., Chenc M., Qiua G.-z., Shen L. Electrochemical studies on dissolution and passivation behavior of low temperature bioleaching of chalcopyrite by Acidithiobacillus ferrivorans YL15. *Minerals Engineering*. 2020. V. 155. 106416.

28. Bevilaqua D., Leite A.L.L.C., Garcia Jr.O., Tuovinen O.H. Oxidation of chalcopyrite by Acidithiobacillus ferrooxidans and Acidithiobacillus thiooxidans in shake flasks. *Process Biochemistry*. 2002. V. 38. pp. 587–592.

29. Diao M., Nguyen T.A.H., Taran E., Mahler S., Nguyen A.V. Differences in adhesion of A. thiooxidans and A. ferrooxidans on chalcopyrite as revealed by atomic force microscopy with bacterial probes. *Minerals Engineering*. 2014. V. 61. pp. 9-15.

30. Feng S., Yang H., Wang W. Improved chalcopyrite bioleaching by Acidithiobacillus sp. via direct step-wise regulation of microbial community structure. *Bioresource Technology*. 2015.

31. Chen M.-L., Zhang L., Gu G.-H., Hu Y.-H., Su L.-J. Effects of microorganisms on surface properties of chalcopyrite and bioleaching. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2008. V. 18. pp. 1421–1426.

32. Konishi Y., Tokushige M., Asai S. Bioleaching of chalcopyrite concentrate by acidophilic thermophile Acidianus brierleyi. *Process Metallurgy*. 1999. pp. 367–376.

33. Gericke M., Ppinches A. Bioleaching of copper sulphide concentrate using extreme thermophilic bacteria. *Minerals Engineering*. 1999. V. 12. no. 8. pp. 893–904.

34. Gericke M., Ppinches A., van Rooyen J.V. Bioleaching of a chalcopyrite concentrate using an extremely thermophilic culture. *International Journal of Mineral Processing*. 2001. V. 62. pp. 243–255.

35. Boxall N.J., Rea S.M., Li J., Morris C., Kaksonen A.H. Effect of high sulfate concentrations on chalcopyrite bioleaching and molecular characterisation of the bioleaching microbial community. *Hydrometallurgy*. 2017. V. 168. pp. 32–39.

36. Go'mez E., Ballester A., Bla'zquez M.L., Gonza'lez F. Silver-catalysed bioleaching of a chalcopyrite concentrate with mixed cultures of moderately thermophilic microorganisms. *Hydrometallurgy*. 1999. V. 51. pp. 37–46.

37. Gomez C., Roman E., Blazquez M.L.B., Ballester A. SEM and AES studies of chalcopyrite bioleaching in the presence of catalytic ions. *Minerals Engineering*. 1997. V. 10. no. 8. pp. 825 – 835.

38. Liang C.-L., Xia J.-L., Nie Z.-Y., Yang Y., Ma C.-Y. Effect of sodium chloride on sulfur speciation of chalcopyrite bioleached by the extreme thermophile Acidianus manzaensis. *Bioresource Technology*. 2012. V. 110. pp. 462 – 467.

39. Ahmadi A., Ranjbar M., Schaffie M. Catalytic effect of pyrite on the leaching of chalcopyrite concentrates in chemical, biological and electrobiochemical systems. *Minerals Engineering*. 2012. V. 34. pp. 11–18.

40. Dong Y.B., Lin H., Zhou S., Xu X., Zhang Y. Effects of quartz addition on chalcopyrite bioleaching in shaking flasks. *Minerals Engineering*. 2013. V. 46-47. pp. 177-179.

## INFORMATION ABOUT THE AUTHOR

*Khainasova T.S.,* Cand. Sci. (Biol.), Senior Researcher, khainasova@yandex.ru, Research Geotechnological Center, Far Eastern Branch of Russian Academy of Sciences, Russia.


ГИАБ. Горный информационно-аналитический бюллетень / MIAB. Mining Informational and Analytical Bulletin, 2020;12/46:265–275

УДК 66.061.34

# Т.С. Хайнасова

# БИОВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ СУЛЬФИДНОЙ КОБАЛЬТ-МЕДНО-НИКЕЛЕВОЙ РУДЫ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ШАНУЧ И РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ КЕКОВ

**Аннотация:** Представлены результаты биотического и абиотического процессов выщелачивания сульфидной медно-никелевой руды с добавлением двухвалентного железа. Приведены данные по рентгенофазовому анализу исходной руды и кеков. Показан катализирующий кинетику эффект бактерий и различия в механизме выщелачивания в зависимости от их присутствия. Установлена биологическая природа формирования элементарной серы в окислении руды. В ходе оценке влияния свободных ионов закисного железа отмечено их положительное влияние на растворение меди.

*Ключевые слова*: биовыщелачивание, пирротин, пентландит, халькопирит, никель, медь, кобальт.

**Для цитирования**: Хайнасова Т.С. Биовыщелачивание сульфидной кобальт-медноникелевой руды месторождения Шануч и рентгенофазовый анализ кеков // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2020. – № 12 (специальный выпуск 46). – С. 265–275. DOI: 10.25018/0236-1493-2020-12-46-265-275.

#### Введение

Несмотря на изменчивое состояние рынка металлов к 2020 г., по причине существующего спроса на сплавы высокого качества потребность в никеле, меди и кобальте увеличивается [1–9]. Руды месторождения Шануч характеризуются высоким содержанием никеля, а также наличием других промышленно значимых элементов: кобальт, медь, благородные металлы. Однако в них в больших количествах содержится пирротин, что может существенно осложнять переработку подобного продукта.

Альтернативой традиционным способам передела могут служить бактериально-химические процессы выщелачивания. В их основе заложен комплекс окислительно-восстановительных реакций, в результате которых при участии микроорганизмов металлы из нерастворимых сульфидов переходят в растворенные сульфаты. Ключевым моментом является кинетика и механизм процесса биовыщелачивания с учетом влияния различных факторов. *Цель настоящей работы* — исследование биотического и абиотического процессов выщелачивания сульфидной медно-никелевой руды.

#### Материалы и методы

Образец руды. Применяли образец сульфидной руды медно-никелевого месторождения Шануч (Камчатский край) со степенью измельчения ~ 44 мкм и содержанием никеля 7,38 %, меди 0,97 %, кобальта 0,17 %, оксида железа (III) 48,7 %.

Микроорганизмы. Использовали аборигенную ассоциацию хемолитотрофных микроорганизмов, которая была выделена из сильно окисленной руды месторождения Шануч. Культивирование осуществляли в растворе минеральных солей Сильвермана и Лундгрена (9К) без соли железа (pH<sub>исх.</sub> 1,8) на руде при плотности пульпы 5 % твердого. С помощью высокопроизводительного секвенирования гена 16S pPHK в используемой культуре установлено присутствие Acidithiobacillus ferrooxidans, Acidiphilium spp. и некультивируемых микроорганизмов [10].

Биовыщелачивание. Процесс (БХВ) проводили в трех повторах в конических колбах на 250 мл. Пульпа состояла из 120 мл среды 9К с FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O в концентрации 7,80 г/л Fe<sup>2+</sup>, 0,14 г/л Fe<sup>3+</sup> и 7,94 г/л Fe<sub>общ</sub> и без сульфата железа и 30 мл культуры с количеством клеток 1,4·10<sup>9</sup> кл/мл. В раствор добавляли 15 г руды, таким образом Т:Ж составляло 1:10. Перемешивание 140 об/мин осуществляли на качалке при температуре 30 °С. Исходный уровень pH сред — 1,8. В химическом выщелачивании (ХВ) подобным образом использовали среду 9К и руду. Для подавления выделения микроорганизмов вносили бактерицидную смесь, в состав которой в соотношении 1 к 1 входили этанол (95 %) и тимол (2 %) [11].

Аналитические методы. В ходе процесса измеряли количество клеток, Eh, pH, Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sub>общ</sub>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>. Количество клеток учитывали при микроскопии (Микромед 3 вар.3 – 20, Россия), pH и Eh – с помощью портативного прибора, измеряющего pH, Eh и температуру (Kelilong PH-099-KL, Kelilong, Китай). Катионы железа определяли титрованием с трилоном Б, никель, меди, кобальт атомно-абсорбционным методом (Shimadzu AA-6300, Shimadzu, Япония).

Минеральный анализ исходной руды и кеков после выщелачивания был проведен с помощью рентгенофазового анализа (РФА) в Институте геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии систем РАН (Москва). Пробы анализировали на рентгеновском дифрактометре D/Max-2200 (Rigaku, Япония) и на ДРОН-6.0.

### Результаты и обсуждение

В используемой в биовыщелачивании руде выделяется минеральная ассоциация, состоящая из пирротина, пентландита и халькопи-

рита с выраженным преобладанием первого сульфида по содержанию [12]. В настоящем исследовании закисное железо рассматривалось как дифференцирующий механизм разрушения минерального компонента агент. Помимо прочего, Fe<sup>2+</sup> выступало в качестве альтернативного источника энергии и дополнительного ресурса Fe<sup>3+</sup>, который, как считается, служит ключевым окислителем в процессе.

Процесс протекал с интенсивным потреблением кислоты. После повышения pH (до 3) впоследствии наблюдали тенденцию к подкислению раствора. По причине деятельности сероокисляющих микроорганизмов в биотическом процессе явление роста pH было не так выражено. Увеличение концентрации водорода в присутствии микроорганизмов происходило не интенсивно, что указывало на доминирование окисляющих железо бактерий. pH в биотическом процессе с добавлением ионов двухвалентного железа повышалось в среднем до 2,6, а без железа – до 2,8. В эксперименте без микрофлоры в присутствии закисного железа pH составляло 2,3, а процессе без иона металла – 3,8. Таким образом, сернокислое железо ограничивало защелачивание пульпы в обоих вариантах.

Окислительно-восстановительный потенциал, как индикатор эффективности, имеет существенное значение при оценке хода процесса. Ећ характеризовался невысоким уровнем. В биотических условиях он не превышал 572 мВ. При абиотическом выщелачивании наблюдали еще меньшие величины параметра – от 190 до 250 мВ. Тем не менее, обнаружили, что интенсивность окислительных реакций была выше в БХВ без закисного железа за исключением промежутка времени с выраженным переходом растворенных катионов в трехвалентную форму и последующим увеличением концентрации окисного железа в жидкой фазе. В БХВ без железа окислительно-восстановительный потенциал снижался с 485 мВ до 401 мВ и, наоборот, возрастал с 346 мВ до 363 мВ в варианте с железом.

На основании анализа динамики концентраций, в сравнении с химическими условиями, было показано, что окисление сульфидной руды в присутствии бактерий существенно увеличивало извлечение исследуемых металлов (рис.). При этом подтвердили, что, независимо от наличия микроорганизмов, это избирательные процессы электрохимической природы. Подобную селективность в растворении отмечали в отношении никеля и кобальта. То есть, в результате окислительновосстановительных реакций разрушению подвергались такие никельи кобальтсодержащие минералы, как пентландит и пирротин. Халькопирит разрушался в меньшей степени. Бактерии являлись главным фактором в выщелачивании последнего минерала, т.к. растворение



Рис. Изменение содержания металлов в пульпе

меди в их отсутствии не происходило. К концу биотического процесса концентрация металлов в растворе с учетом промывных вод в среднем составляла до 3,2 г/л (43,4 %) для никеля, 0,1 г/л (6,4 %) для меди и 0,1 г/л (47,1 %) для кобальта.

В целом, было показано, что процесс в биотических и абиотических условиях удовлетворяет классическому взгляду на механизм выщелачивания сульфидов. На основании изменения концентрации железа, протонов водорода и клеток микроорганизмов установлено, что процесс идет в несколько стадий. На первом этапе преобладает химическое растворение при участии кислоты и адгезивных бактерий с выраженной окислительной активностью в отношении железа из руды. Роль окисного железа при этом не выражена. С середины процесса динамика изменяется. На втором этапе окисление руды происходит с выраженной железоокисляющей активностью свободноплавающих клеток в отношении увеличивающейся в результате разрушения руды концентрации растворенного закисного железа. При этом, отмечается прирост числа микроорганизмов и окисного железа в растворе.

При оценке влияния закисного железа на биовыщелачивание никеля и кобальта установили, что оно не оказывало явного эффекта на продуктивность в непрямом механизме растворения и оказалось лишней тратой реактива. Только в случае никеля отмечено в присутствии железа увеличение степени извлечения металла на 3 %. Железо в жидкой фазе пульпы способствовало, главным образом, росту концентрации меди, повышая степень ее извлечения на ~24 %. Тем не менее, стоит отметить, что ионы железа все равно оказывали влияние на динамику и существенно дифференцировали механизм процесса, т.к., например, в биотических условиях в их отсутствии фиксировали наибольшее содержание никеля и кобальта в растворе.

В ходе анализа прироста металлов в процессе биотического и абиотического выщелачивания было выявлено, что их извлечение происходит поэтапно и значительная масса растворяется в сутки (период в 3 дня). Впоследствии, наблюдается замедление процесса. Таким образом, сначала влиянию в различной степени подвергаются все три главных сульфида (пентландит, пирротин и халькопирит). В дальнейшем обнаруживается следующий этап интенсивного окисления, когда, хоть и в меньшей степени, происходит растворение никеля, меди и кобальта. После этого отмечается очередное снижение кинетики.

Рентгенофазовый анализ исходной руды и кеков выщелачивания представлен в таблице. По данным РФА, исходная руда содержала следующие первичные сульфидные минералы: 20,5 % пирротина, 3,2 % пентландита, 2,8 % халькопирита, 2,5 % полидимита и 2,1 % виоларита.

#### Таблица

Минеральный состав исходной сульфидной кобальт-медно-никелевой руды месторождения Шануч и кеков выщелачивания

Nº	Анализи- руемый продукт	Минерал	Общая формула <sup>*</sup>	Содер- жание, %
1	Исходная руда	Пирротин	Fe <sub>1-x</sub> S <sub>n</sub>	20,5
		Пентландит	(Fe, Ni) <sub>9</sub> S <sub>8</sub>	3,2
		Халькопирит	CuFeS <sub>2</sub>	2,8
		Виоларит	FeNi <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	2,1
		Кварц	SiO <sub>2</sub>	6,7
		Кальцит	CaCO <sub>3</sub>	5,7
		Ярозит	$KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$	1,3
		Фторапатит	Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> F	0,5
		Актинолит	Ca <sub>2</sub> (Mg,Fe) <sub>5</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>22</sub> (OH) <sub>2</sub>	17,2
		Полидимит	Ni <sub>3</sub> S <sub>4</sub>	2,5
		Флогопит	KMg <sub>3</sub> (Si <sub>3</sub> Al)O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> , возможна примесь F, Ba, Na, Fe, Mn, Ni, Cr, Ti, Zn, Ca, Li, Rb	0,8
		Хлорит (Мд)	(Mn,Al) <sub>6</sub> (OH) <sub>8</sub> (Si,Al) <sub>2</sub>	6,6
		Анортит	Са[Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ] или CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·- 2SiO <sub>2</sub>	30,1
2	Кек после ХВ без Fe	Альбит	Na[AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ]	42
		Лаумонтит	Ca(Si <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> )O <sub>12</sub> ·4H <sub>2</sub> O	18
		Флогопит	КМg <sub>3</sub> [Si <sub>3</sub> AlO10]·[F,OH] или К <sub>2</sub> O·6MgO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·6SiO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	15
		Амфибол	R <sub>7</sub> [Si <sub>4</sub> O <sub>11</sub> ] <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> , где R = Ca, Mg, Fe	12
		Хлорит	(Mn,Al) <sub>6</sub> (OH) <sub>8</sub> (Si,Al) <sub>2</sub>	8
		Ярозит	KFe <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>	5
		Кварц	SiO <sub>2</sub>	≦1
3	Кек после ХВ с Fe	Альбит	Na[AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ]	50
		Флогопит	KMg <sub>3</sub> (Si <sub>3</sub> Al)O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> , возможна примесь F, Ba, Na, Fe, Mn, Ni, Cr, Ti, Zn, Ca, Li, Rb	20
		Ярозит	KFe <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>	12
		Кварц	SiO <sub>2</sub>	8
		Амфибол	R <sub>7</sub> [Si <sub>4</sub> O <sub>11</sub> ] <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> , где R = Ca, Mg, Fe	5
		Хлорит	(Mn,Al) <sub>6</sub> (OH) <sub>8</sub> (Si,Al) <sub>2</sub>	5

Окончание таблицы

Nº	Анализи- руемый продукт	Минерал	Общая формула <sup>*</sup>	Содер- жание, %
4	Кек после БХВ без Fe	Амфибол	R <sub>7</sub> [Si <sub>4</sub> O <sub>11</sub> ] <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> , где R = Ca, Mg, Fe	30
		Флогопит	KMg <sub>3</sub> (Si <sub>3</sub> Al)O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> , возможна примесь F, Ba, Na, Fe, Mn, Ni, Cr, Ti, Zn, Ca, Li, Rb	22
		Альбит	Na[AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ]	18
		Смектит	I <sub>0,3</sub> M <sub>2-3</sub> [T <sub>4</sub> O <sub>10</sub> ]A <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O, где I − Na, Ca, Li; M − Al, Mg, Fe <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Li, Zn, Cr; T − Si, Al; A − OH, F	9
		Сера	S	8
		Кварц	SiO <sub>2</sub>	7
		Хлорит	(Mn,Al) <sub>6</sub> (OH) <sub>8</sub> (Si,Al) <sub>2</sub>	5
		Тальк	Мg₃[Si₄O <sub>10</sub> ][OH]₂ или MgO⊶ 4SiO₂∙H₂O	3
5	Кек после БХВ с Fe	Амфибол	R <sub>7</sub> [Si <sub>4</sub> O <sub>11</sub> ] <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> , где R = Ca, Mg, Fe	40
		Ярозит	KFe <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>	16
		Альбит	Na[AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ]	12
		Флогопит	КМg <sub>3</sub> (Si <sub>3</sub> Al)O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> , возможна примесь F, Ba, Na, Fe, Mn, Ni, Cr, Ti, Zn, Ca, Li, Rb	12
		Сера	S	8
		Смектит	I <sub>0,3</sub> M <sub>2-3</sub> [T <sub>4</sub> O <sub>10</sub> ]A <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O, где I – Na, Ca, Li; M – Al, Mg, Fe <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Li, Zn, Cr; T – Si, Al; A – OH, F	7
		Хлорит	$(Mn,Al)_{6}(OH)_{8}(Si,Al)_{2}$	5

Примечание: \* — литературные данные

РФА кеков выщелачивания показал, вероятно, неполные результаты, т.к., учитывая выявленную в ходе исследования существенную разницу в концентрациях никеля, меди и кобальта в растворе между биотическим и химическим процессами, следовало ожидать в последнем присутствие сульфидов. Однако результаты отражали данные по формированию только вторичных минералов в полученных осадках. Тем не менее, принимая во внимание этот факт, при сравнении биотического и абиотического процессов, можно отметить, что выщелачивающие процессы осуществлялись по различным механизмам, т.е. извлечение ценных компонентов обуславливали различные пути деструкции сульфидной руды.

Абиотическое выщелачивание. После химической обработки руды (в отсутствии бактерий) кек характеризовался наличием таких основных минералов, как альбит, флогопит, лаумонтит, ярозит, амфибол. В более низких содержаниях определялись кварц и хлорит. При сравнении влияния ионов закисного железа в растворе отмечали, что лаумонтит обнаруживался исключительно в варианте без железа. Было установлено, что железо увеличивало формирование ярозита в кеке на 7 % в сравнении с химическим выщелачиванием без него. Наряду с ярозитом, абиотическое выщелачивание с Fe способствовало увеличению содержания флогопита (на 5 %), альбита (на 8 %), кварца (на 7 %). Химическая обработка без Fe увеличивала содержание амфибола на 7 % и хлорита на 3 %.

Биотическое выщелачивание. Кек после бактериально-химической

обработки характеризовался формированием таких основных минералов как сера, амфибол, флогопит, альбит, хлорит, смектит, тальк и ярозит. Последний отмечался только в процессе с добавлением ионов закисного железа и достигал 16 %. Как отмечено выше, при абиотическом выщелачивании ярозит также формировался, однако его содержание не превышало 12 %. Таким образом, микробный компонент способствовал более интенсивному образованию минерала. Известно, что ярозит может существенно ухудшать кинетику растворения. Поэтому необходимы предупредительные меры по предотвращению его образования.

#### Заключение

На основании проведенных исследований, было показано:

1. Выщелачивание руды в лабораторных биотических и абиотических условиях в периодическом режиме при температуре 30 °С – потребляющий кислоту и осуществляющийся при невысоких окислительно-восстановительных потенциалах процесс, в ходе которого селективно извлекается никель и кобальт. При этом, исследуемые концентрации металлов достигают следующих значений: 3,2 г/л никеля, 0,1 г/л кобальта и 0,1 г/л меди.

2. Закисное железо значительно не влияло на выщелачивание никеля, увеличивая степень его извлечения на 3 %. Воздействия в отношении кобальта установлено не было. Отмечен положительный эффект катионов железа на медь, повышающий ее растворение на ~ 24 %.

3. Рентгенофазовый анализ позволил определить в исходной руде такие первичные сульфиды, как пирротин (20,5 %), пентландит (3,2 %), халькопирит (2,8 %), полидимит (2,5 %) и виоларит (2,1 %). Из-за

наличия в кеках выщелачивания скрытокристаллических фаз и аморфных структур данные по их минеральному составу следует считать неполными, а РФА с кобальтовым монохроматическим излучением необходимо дополнять другими исследованиями. Тем не менее, даже при оценке идентифицированных минеральных образований было установлено, что биотический и абиотический процессы выщелачивания осуществлялись по различным механизмам. Ключевым моментом оказалось то, что формирование элементной серы, а также смектита и талька, происходило исключительно биотическим путем. Было установлено, что негативно действующий на кинетику выщелачивания ярозит определялся в присутствии и отсутствии бактерий, при этом наличие свободных ионов закисного железа в начале процесса приводило к увеличению содержания элемента в кеках.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kaksonen A.H., Boxall N.J., Gumulya Y., Khaleque H.N., Morris C., Bohu T., Cheng K.Y., Usher K.M., Lakaniemi A.-M. Recent progress in biohydrometallurgy and microbial characterization // Hydrometallurgy. 2018. V. 180. pp. 7–25.

2. Faramarzi M.A., Mogharabi-Manzari M., Brandl H. Bioleaching of metals from wastes and low-grade sources by HCN-forming microorganisms // Hydrometallurgy. 2020. V. 191. 105228.

3. Cameron R.A., Lastra R., Gould W.D., Mortazavi S., Thibault Y., Bedard P.L., Morin L., Koren D.W., Kennedy K.J. Bioleaching of six nickel sulphide ores with differing mineralogies in stirred-tank reactors at 30 °C // Minerals Engineering. 2013. V. 49. pp. 172–183.

4. Sun J., Wen J., Wu B., Chen B. Mechanism for the bio-oxidation and decomposition of pentlandite: implication for nickel bioleaching at elevated pH // Minerals. 2020. V. 10(289). pp. 1–21.

5. Цена никеля на сегодня — график, анализ, прогноз. URL: https:// market-investment.ru/fyuchersy-na-syre/nikel (дата обращения: 15.06.2020).

6 Watling H. The bioleaching of sulfide minerals with emphasis on copper sulfide – a review // Hydrometallurgy. 2006. V. 84. pp. 81-108.

7. *Кондратьев В.Б., Попов В.В., Кедрова Г.В.* Глобальный рынок меди // Горная промышленность. 2019. № 3(145). С. 80–87.

8. *Кондратьев В.Б., Попов В.В., Кедрова Г.В.* Глобальный рынок меди (продолжение) // Горная Промышленность. 2019. № 4(146). С. 100.

9. Медь. Мировой рынок меди. URL: https://ugmk.com/analytics/surveys\_ major\_markets/copper (дата обращения: 16.06.2020).

10. Хайнасова Т.С., Пашкевич Р.И. Таксономический анализ культуры ацидофильных хемолитотрофных микроорганизмов, принимающей участие в биовыщелачивании сульфидной руды месторождения Шануч // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2019. № 10. С. 28-33. 11. Cwalina B., Fischer H., Ledakowicz S. Bacterial leaching of nickel and cobalt from pentlandite // Physicochemical problems of mineral processing. 2000. V. 34. pp. 17-24.

12. Кунгурова В.Е. Минералогический и вещественный состав сульфидной руды, использованной в экспериментах по бактериально-химическому выщелачиванию (месторождение Шануч, Камчатка) // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). Камчатка-3. Специальный выпуск 31. 2016. № 11. С. 319 – 327. ГИАБ

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Хайнасова Татьяна Сергеевна — кандидат биологических наук, старший научный сотрудник, khainasova@yandex.ru, Научно-исследовательский геотехнологический центр Дальневосточного отделения Российской академии наук (НИГТЦ ДВО РАН).

#### Khainasova T.S.

# Bioleaching of sulphide cobalt-copper-nickel ore from shanuch deposit and x-ray diffraction analysis of filter cakes

**Abstract:** The results of biotic and abiotic leaching of sulphide cobalt-copper-nickel ore from the Shanuch deposit with the addition of ferrous iron are presented in the article. The data on X-ray diffraction analysis of the ore and leaching filter cakes are presented. The effect of bacteria catalyzing the kinetics of the process and differences in the mechanism of leaching depending on their presence are shown. The biological nature of the elemental sulfur formation in the oxidation of ore has been established. In the course of evaluating the effect of free ferrous iron ions, a positive effect on the dissolution of copper was noted.

*Key words:* bioleaching, pyrrhotite, pentlandite, chalcopyrite, nickel, copper, cobalt. *For citation: Khainasova T.S.* Bioleaching of sulphide cobalt-copper-nickel ore from shanuch deposit and x-ray diffraction analysis of filter cakes. MIAB. Mining Inf. Anal. Bull. 2020;12/46:265-275. [In Russ] DOI: 10.25018/0236-1493-2020-12-46-265-275.

## REFERENCES

1. Kaksonen A.H., Boxall N.J., Gumulya Y., Khaleque H.N., Morris C., Bohu T., Cheng K.Y., Usher K.M., Lakaniemi A.-M. Recent progress in biohydrometallurgy and microbial characterization. *Hydrometallurgy*. 2018. V. 180. pp. 7–25.

2. Faramarzi M.A., Mogharabi-Manzari M., Brandl H. Bioleaching of metals from wastes and low-grade sources by HCN-forming microorganisms. *Hydrometallurgy*. 2020. V. 191. 105228.

3. Cameron R.A., Lastra R., Gould W.D., Mortazavi S., Thibault Y., Bedard P.L., Morin L., Koren D.W., Kennedy K.J. Bioleaching of six nickel sulphide ores

with differing mineralogies in stirred-tank reactors at 30 °C. *Minerals Engineering*. 2013. V. 49. pp. 172–183.

4. Sun J., Wen J., Wu B., Chen B. Mechanism for the bio-oxidation and decomposition of pentlandite: implication for nickel bioleaching at elevated pH. *Minerals.* 2020. V. 10(289). pp. 1–21.

5. *Cena nikelya na segodnya grafik, analiz, prognoz* [Nickel price today, chart, analysis, prediction]. URL: https://market-investment.ru/fyuchersy-na-syre/nikel (data obrashcheniya: 15.06.2020).

6 Watling H. The bioleaching of sulfide minerals with emphasis on copper sulfide a review. *Hydrometallurgy*. 2006. V. 84. pp. 81–108.

7. Kondrat'ev V.B., Popov V.V., Kedrova G.V. Global copper market. *Gornaya promyshlennost*'. 2019. no. 3(145). 33. 80–87. [In Russ]

8. Kondrat'ev V.B., Popov V.V., Kedrova G.V. Global copper market (continued). *Gornaya Promyshlennost*'. 2019. no. 4(146). p. 100. [In Russ]

9. Med'. Mirovoj rynok medi. URL: https://ugmk.com/analytics/surveys\_ major\_markets/copper (data obrashcheniya: 16.06.2020). [In Russ]

10. Hajnasova T.S., Pashkevich R.I. Taxonomic analysis of the culture of acidophilic chemolithotrophic microorganisms involved in bioleaching of the sulfide ore of the Shanuch deposit. *Mezhdunarodnyj zhurnal prikladnyh i fundamental'nyh issledovanij*. 2019. no. 10. pp. 28–33. [In Russ]

11. Cwalina B., Fischer H., Ledakowicz S. Bacterial leaching of nickel and cobalt from pentlandite. *Physicochemical problems of mineral processing*. 2000. V. 34. pp. 17-24.

12. Kungurova V.E. Mineralogical and material composition of sulfide ore used in experiments on bacterial-chemical leaching (Shanuch deposit, Kamchatka). *MIAB. Mining Inf. Anal. Bull.* Kamchatka-3. Special'nyj vypusk 31. 2016. no. 11. pp. 319-327. [In Russ]

## INFORMATION ABOUT THE AUTHOR

*Khainasova T.S.*, Cand. Sci. (Biol.), Senior Researcher, khainasova@yandex.ru, Research Geotechnological Center Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Russia.



ГИАБ. Горный информационно-аналитический бюллетень / MIAB. Mining Informational and Analytical Bulletin, 2020;12/46:276–287

УДК 579.66:51-7

# Т.С. Хайнасова

# БИОВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ПЕНТЛАНДИТА ИЗ СУЛЬФИДНЫХ МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ РУД (ОБЗОР)

**Аннотация:** В последние годы на фоне общемировой тенденции к индустриализации на рынке металлов наблюдается увеличение спроса на никель, особенно в технологически развитых странах. При имеющихся проблемах в горнодобывающей промышленности, связанных главным образом с истощением богатых руд, возникает потребность в развитии и внедрении эффективных технологий. К перспективным процессам можно отнести биогидрометаллургию, в том числе для переработки сульфидных медно-никелевых руд. Последние являются ценным сырьем, поскольку, помимо никеля и меди, в них сосредоточено значительное количество других полезных компонентов. Основным никельсодержащим минералом в данных рудах является пентландит. Находясь часто в ассоциации с другими сульфидами, пентландит — целевой объект для извлечения никеля. Приведен анализ данных по биовыщелачиванию пентландита, сосредоточенного в минеральном сырье различного качества и типа (руды, концентраты и низкосортные хвосты). Освещены закономерности и основные параметры, которые могут обеспечить оптимальные условия проведения процессов.

**Ключевые слова**: биогидрометаллургия, биовыщелачивание, хемолитотрофные микроорганизмы, сульфид металла, сульфидный минерал, пентландит, сульфат трехвалентного железа, *Acidithiobacillus ferrooxidans*.

**Для цитирования**: *Т.С. Хайнасова* Биовыщелачивание пентландита из сульфидных медно-никелевых руд (обзор) // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2020. – № 12 (специальный выпуск 46). – С. 276–287. DOI: 10.25018/0236-1493-2020-12-46-276-287.

#### Введение

Никель играет важную роль в промышленном производстве [1]. Согласно данным [2] на 2020 г., в условиях активно изменяющихся цен потребность в металле высокая, особенно в технологически развитых странах. Китай является одним из крупных потребителей, при этом основная доля никеля приходится на производство нержавеющей стали (67,4 %).

Металлический никель сконцентрирован в латеритных и сульфидных рудах. Около 30–40 % от общего запаса никельсодержащего минерального сырья приходится на сульфиды [1, 3]. Несмотря на превалирование проектов, связанных с переработкой латеритов [3], сульфидные медно-никелевые руды служат особо ценным сырьем, поскольку, помимо никеля, содержат значительное количество меди, кобальта, золота, серебра, металлов платиновой группы, селена, теллура [4]. Их традиционно обогащают (чаще флотацией) и подвергают высокотемпературной переработке [5]. Однако последней плохо поддаются два типа медно-никелевых руд: руды, в которых пентландит находится в виде тонких включений в пирротине, и так называемые руды Дулут Габбро, которые сложно разделить на медные и никелевые концентраты [3].

Наличие сопровождающих горнодобывающую промышленность проблем, связанных с исчерпанием месторождений богатых руд, усложнением условий добычи, потребностью в крупных инвестициях для геологоразведки, экологическими проблемами и повышенным вниманием со стороны надзорных органов [6], актуализирует поиск и использование новых технологий, позволяющих более эффективно и экономично извлекать ценные компоненты из минерального сырья [7]. В связи с вышесказанным важными становятся биогидрометаллургические способы переработки, в т.ч. это касается пентландита, который содержит основную массу никеля среди прочих минералов сульфидных медно-никелевых руд.

Цель настоящей работы заключается в оценке степени изученности биовыщелачивания пентландита.

Сульфидные медно-никелевые руды представлены типичной ассоциацией таких тесно связанных минералов, как пирротин, пентландит и халькопирит [8]. В результате обогащения пентландит ((Ni,Fe)<sub>9</sub>S<sub>8</sub>) с пирротином (Fe<sub>1-x</sub>S) составляет никельпирротиновые концентраты. Вместе с тем, (Ni,Fe)<sub>9</sub>S<sub>8</sub> часто характеризуется тонкой вкрапленностью в Fe<sub>1-x</sub>S, что является проблемой при переработке и не позволяет добиться глубокого обеднения руды. Кроме никеля и железа, пентландит нередко содержит кобальт. В рудах он может насчитывать 25 % и обычно в 25 – 50 раз ниже по содержанию, чем никель [9].

Работ по биовыщелачиванию чистого пентландита мало, в большей степени имеются данные о биогидрометаллургии руд и концентратов, в которые он входит в качестве первичного никельсодержащего сульфида. Тем временем, исследования по кинетике и механизму до сих пор остаются актуальными.

Чжан и Фанг [10] изучали механизм биовыщелачивания пентландита мезофильными (*Acidithiobacillus ferrooxidans*) и термофильными (MLY) микроорганизмами. В качестве минерального субстрата использовали пентландит (95 %) после флотации высокосортной руды месторождения Цзиньчуань (Китай), который содержал 32,72 % никеля, 31,25 % железа, 0,82 % меди, 0,41 % кобальта, 31,69 % серы и 0,04 % оксида магния. Примеси были представлены халькопиритом и форстеритом. Эксперименты показали, что прикрепленные на поверхность минерального субстрата бактерии играли важную роль в процессе биовыщелачивания. При растворении пентландита имели место и непрямой химический, и прямой контактный механизмы с превалированием первого в случае использования термофилов и последнего в случае бактерий *At. ferrooxidans*. Авторы предположили, что ионы Fe<sup>2+</sup>, выделявшиеся из частиц руды в раствор, были окислены свободноплавающими клетками *At. ferrooxidans*, а не прикрепленными их формами.

Общие реакции (1-2) окисления минерала в кислых условиях в присутствии трехвалентного железа приведены в работе [3]:

$$8(\text{NiFe})_9\text{S}_8 + 141\text{O}_2 + 26\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 36\text{NiSO}_4 + 18\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 18\text{H}_2\text{O}; (1)$$
  
$$2(\text{NiFe})_9\text{S}_8 + 18\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow 45\text{FeSO}_4 + 16\text{S}^\circ + 9\text{NiSO}_4. (2)$$

Большинство сульфидных минералов, в т.ч. пентландит, являются полупроводниками и растворяются, выступая в качестве анода, по электрохимическому механизму. Используемый в работе [11] электрохимический метод позволил дать информацию о кинетике процесса и промежуточных реакциях во время разложения минерала. Авторы подробно изучали механизм разрушения сульфида при использовании модифицированного порошкового микроэлектрода с бактериями At. ferrooxidans, прикрепленными на поверхность минерального субстрата или свободными от нее. В исследовании использовали природный пентландит (Fe<sub>4 5</sub>Ni<sub>4 5</sub>S<sub>8</sub>) (96 %), полученный из геологического музея Хунани (Китай), с небольшим количеством пирротина, магнетита и халькопирита. Химический состав характеризовался 32,12 % никеля, 0,87 % меди, 31,26 % железа и 33,25 % серы. При проведении серии циклических вольтамперометрических экспериментов при различных потенциалах в сернокислых средах (рН 2) было показано, что при низком потенциале около -0,2 В, в результате удаления ионов железа и никеля, пентландит был преобразован в промежуточную фазу Fe<sub>4 5-v</sub>Ni<sub>4 5-x</sub>S<sub>8-7</sub>. При потенциале от -0,2 В до 0,2 В выявляли нестабильный виоларит (Fe<sub>3</sub>Ni<sub>3</sub>S<sub>4</sub>) и FeNi<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, которые образовывались совместно с формировавшейся на минеральной поверхности серой. При значениях потенциала выше 0.2 В нестабильная промежуточная фаза полностью растворялась. При более высоком потенциале 0,7 В ионы двухвалентного железа окислялись до трехвалентной формы, что было связано с деятельностью бактерий At. ferrooxidans. При этом они также способствовали удалению серы с поверхности минералов,

что было продемонстрировано при снижении потенциала в диапазоне от 0,75 В до 0,5 В. Авторы предположили, что пентландитовый анод окислялся по полисульфидному механизму и при значениях pH <2 этот процесс может затрудняться. Стадии разложения пентландита приведены ниже в реакциях 3–7:

$$2Fe_{4,5}Ni_{4,5}S_8 \rightarrow 2Fe_3Ni_3S_4 + 3Fe^{2+} + 3Ni^{2+} + 8S^{\circ};$$
(3)

$$Fe_3Ni_3S_4 \rightarrow FeNi_2S_4 + 2Fe^{2+} + Ni^{2+};$$
(4)

$$3\text{FeNi}_2\text{S}_4 \rightarrow 2\text{Ni}_3\text{S}_4 + 3\text{Fe}^{2+} + 4\text{S}^\circ;$$
 (5)

$$2Ni_3S_4 \rightarrow 2NiS_2 + 4Ni^{2+} + 4S^\circ;$$
 (6)

$$NiS_2 \rightarrow Ni^{2+} + 2S^{\circ}.$$
 (7)

Сан и др. [1] также акцентировали свое внимание на изучении механизма растворения пентландита. В своей работе использовали минерал, полученный от компании Jinchuan Group Ltd (Китай), который предварительно подвергали флотации и магнитной сепарации. После предварительной подготовки пентландит содержал 27,43 % Ni, 35,13 % Fe, 30,79 % S, 0,82 % Cu, 1,40 % Mg, 0,45 % Co и 0,91 % Si. В ходе исследования влияния Fe<sup>3+</sup>, H<sup>+</sup> и смешанной культуры бактерий, состоящей на 70.65 % из At. ferrooxidans, на 24,56 % из Ferrimicrobium acidiphilum и на 4,13 % из Leptospirillum ferrooxidans, авторы пришли к следующим ключевым новым и подтверждающим ранее полученные для сульфидов выводам. Разрушение пентландита шло по полисульфидному типу и сопровождалось образованием кислоты. т.к. было отмечено резкое снижение рН (от 1,0 до 0,44 – 0,49). При добавлении различных концентраций трехвалентного железа (0, 1, 3, 5, 7, 9 г/л) наблюдали корреляцию между окислительно-восстановительным потенциалом и соотношением Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>, при этом на основании колебаний концентраций железа установили стадийность в выщелачивании и отрицательный эффект Fe<sup>3+</sup> > 1 г/л. В ходе окисления пентландита пирит был определен как промежуточная фаза. Несмотря на то, что на поверхности минерала идентифицировали слой серы и слой ярозита, образование которых ускорялось при повышенном уровне рН (3.0), общеизвестного явления ингибирования кинетики извлечения никеля выявлено не было. При этом авторы предложили различные пути трансформации железа, никеля и серы. Согласно их утверждениями, железо подвергалось переходу по пути  $(Ni,Fe)_{9}S_{8} \rightarrow Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} \rightarrow$  $\rightarrow$  KFe<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>, никель по пути (Ni,Fe)<sub>9</sub>S<sub>8</sub>  $\rightarrow$  NiS  $\rightarrow$  Ni<sup>2+</sup>, а сера в соответствии со следующей последовательностью  $S^{2-}/S_{2}^{2-} \rightarrow S_{n}^{2-} \rightarrow$  $\rightarrow$  S°  $\rightarrow$  SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>  $\rightarrow$  SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

Как отмечено выше, пентландит часто связан с пирротином. Оба минерала имеют невысокие значения электродных потенциалов (ЭП): от +180 до +100 мВ (пентландит) и от +120 мВ до +110 мВ (пиррротин) [3]. Это свидетельствуют о том, что они будут растворяться одними из первых в системе сернокислого биовыщелачивания сульфидных медно-никелевых руд. В ходе биовыщелачивания никелевой руды и концентрата Сантос и др. [12] исследовано гальваническое взаимодействие между пентландитом и пирротином в присутствии мезофильных железо- и сероокисляющих бактерий. Экспериментально было установлено, что имеющий более низкий ЭП пирротин был окислен, в то время как пентландит оставался нетронутым. При этом железо быстро осаждалось до полного растворения пентландита, что свидетельствовало о важности прямого механизма во время биовыщелачивания сульфидов.

Влияние исходной концентрации ионов двухвалентного железа в растворе, плотности пульпы и размера частиц на продуктивность выщелачивания в стерильных и инокулированных бактериями условиях было продемонстрировано в исследовании Квалина и др. [9]. В работе использовали природную пентландитсодержащую руду (Садбери, Онтарио, Канада), содержащую 5,21 % Ni, 51,10 % Fe и 0,25% Со. Присутствие бактерий Thiobacillus ferrooxidans (сейчас Acidithiobacillus ferrooxidans) в системе выщелачивания вызывало значительное увеличение растворения никеля и кобальта из пентландита. Авторы отмечали снижение эффективности растворения металлов в системах, содержащих большое количество ионов двухвалентного железа. Исходная концентрация Fe<sup>2+</sup> 4,5 г/л была наиболее подходящей в сравнении с 9 г/л и 13.5 г/л. С точки зрения удовлетворительной продуктивности процесса плотность пульпы 20 % и размер частиц 90-125 мкм признаны как оптимальные для биовышелачивания никеля и кобальта из пентландита. Необходимо отметить, что при сравнении влияния плотности пульпы исследование показало наивысшие концентрации металлов в растворе при максимальном значении плотности пульпы (20 %), однако в работе, одновременно с этим, демонстрируется снижение степени извлечения металлов при увеличении плотности пульпы от 1 % до 5 %. Таким образом, несмотря на рост концентрации растворенных никеля и кобальта при большой плотности пульпы, действительная продуктивность процесса биовыщелачивания падает.

Результаты работы [13], проведенной с образцом пентландита из никелевой руды месторождения провинции Цзиньчуань (Китай) (0,5 % никеля, 2,51 % железа, 0,0013 % цинка, 0,194 % серы, 0,085 % марганца, 1,37 % магния, 0,16 % меди), показали, что повышение температуры, увеличение концентрации Fe<sup>3+</sup> и частичная замена сульфатов на хлорид–ионы способствовали скорости выщелачивания никеля.

Эффект трехвалентного железа также обсуждали в работе [14]. При добавлении FePO<sub>4</sub> или Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> в присутствии *At. ferrooxidans* и *Sulfobacillus thermosulfidooxidans* скорость выщелачивания никеля непрерывно повышалась до определенного момента, но снижалась при избытке солей. Для *At. ferrooxidans* оптимальное количество Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> составляло 6,63 мМ/л, при этом степень выщелачивания никеля достигала 71,76 %. В сравнении с Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, оптимальное количество FePO<sub>4</sub> насчитывало 26,52 мМ/л для обеих бактерий. Степень извлечения никеля для *At. ferrooxidans* и *S. thermosulfidooxidans* могла увеличиться до 98,06 % и 98,11 % соответственно, что в 1,83 раза и 1,55 раза выше скорости выщелачивания без микроорганизмов.

В некоторых работах приводятся результаты исследования биовыщелачивания пентландитсодержащих рудных концентратов и низкосортных руд с акцентом на интенсификацию процесса извлечения никеля и сопутствующих ценных металлов. Сантос и др. [15] исследовали биовыщелачивание сложного концентрата, состоящего из пентландита, пирротина и незначительных количеств халькопирита, с использованием ацидофильных железоокисляющих бактерий и в том числе оценивали влияние Fe<sup>2+</sup>. Извлечение никеля в ходе экспериментов достигало 70 %. При этом добавление железа не оказывало никакого эффекта на извлечение металла, что подчеркивало важность растворения пирротина на первой стадии биовыщелачивания. Дополнительно были изучены морфологические особенности сульфидов, кеков и продуктов реакции, образующихся при биовыщелачивании, в результате чего выяснили, что на поверхности пирротина образуется элементарная сера, которая растворяется раньше пентландита.

Кэмерон с коллегами [7] исследовали биовыщелачивание шести образцов руды (Канада), которые были представлены состоящей из пирротина, пентландита, халькопирита и пирита ассоциацией первичных минералов с доминированием первых двух и различной по составу пустой породы. В ходе работы оценивали кинетику извлечения никеля и кобальта при различных значениях pH (2, 3, 5) в реакторах с механическим перемешиванием при температуре 30 °С и присутствии смешанной культуры бактерий *Acidithiobacillus, Leptospirillum* и *Acidiphilum*. Наивысшие извлечения (49 – 86 %) наблюдали при pH 2 и 3, в то время как при pH 5 процесс оказывался неудовлетворительным. При этом за исключением одного образца пробы обнаруживали аналогичную реакцию к увеличению pH от 2 до 3. В ходе исследования в целях экономии и снижения эксплуатационных затрат авторы рекомендовали расширять диапазон применяемых pH.

Ранее, частично этими же авторами [16] было проведено исследование по биовышелачиванию низкосортной никельсодержашей ультрамафитовой сульфидной руды Манитобы (Канада) с высоким содержанием магния (21%), заключенного в лизардит, и 0,3% никеля, заключенного преимущественно в пентландит, при различных значениях pH (2-6). Эксперименты проводили в реакторах с механическим перемешиванием при 30 °C в присутствии смешанной микробной культуры, состоящей из At. ferrooxidans, At. thiooxidans, L. ferrooxidans и Acidiphilum и использовании трех видов питательных сред (модифицированная ТК (mTK), McCready и ATCC23). Было показано, что извлечение никеля из пентландита нечувствительно к рН при низких его значениях и положительно с ним коррелировало при высоких значениях уровня кислотности. В течение первых трех недель биовыщелачивания никель извлекался (более 70 %) с одной и той же скоростью при рН до 5 включительно. Магний оказался более чувствителен к рН, постепенно снижая извлечения с 70 % при рН 2 до 10 % при рН 5. Было установлено, что при повышенном рН существенно увеличивается отношение никеля к магнию в растворе и снижается потребление серной кислоты. Максимальные значения степени извлечения никеля (85 – 91 %) наблюдали спустя 35 суток при pH 2 – 3.

Биовыщелачивание сульфидного концентрата, содержащего 13,2 % никеля и 0,2 % кобальта в виде пентландита и пирротина, гетеротрофными бактериями *Bacillus megaterium* QM B1551 при нейтральном pH (6) представлено в работе [17]. Авторы показали, что при контактной обработке биовыщелачиванием выщелачивалось 44,7 % Ni и 38,2 % Co.

Высокотемпературное биовыщелачивание никельсодержащего сырья приведено Флавио и коллегами [18]. Влияние температуры оценивали при использовании мезофильных (*At. ferrooxidans*) и умеренно термофильных (*S. thermosulfidooxidans*) бактерий. Было обнаружено, что в диапазоне pH 1,8–2,0 достигалось максимальное растворение никеля, которое насчитывало 50 % для *At. ferrooxidans* и более 80 % для *S. thermosulfidooxidans*. В ходе работы оценивали присутствие двухвалентного железа. Так, при 34 °С железо не влияло на растворение никеля, в то время как при более высоких значениях параметра отмечали отрицательный эффект металла. Наилучшие результаты были достигнуты при добавлении небольшого количества FeSO<sub>4</sub> (2,5 г/л) при 50 °С.

В работе [19] исследовали биовыщелачивание низкосортной никельсодержащей сульфидной руды месторождения Цзиньчуань

282

(Китай), главными сульфидными минералами которой являлись пирротин (~3,3 %), пентландит (~1,6 %), халькопирит (~0,8 %), пирит (~0,5 %) и виоларит (~0,2 %), с высокими уровнями оливина (~37 %), хлорита (~7 %) и антигорита (~30 %) и др. Содержание никеля составляло 0,6 %. Осуществлявшиеся в течение 312 дней (включая стадию предварительного кислотного выщелачивания в течение 60 дней) эксперименты в колоннах высотой 2 м и в присутствии бактерий *At. ferrooxidans* и *At. thiooxidans* показали возможность извлечения до 91 % никеля, 81 % кобальта и 30 % меди.

Лабораторные в колбах и масштабированные колонные исследования биовыщелачивания никеля из сложной черносланцевой руды, состоящей из пентландита, виоларита, сфалерита, халькопирита, пирита и пирротина, рассмотрены в работе [20]. В процессе использовали смешанную бактериальную культуру *Thiobacillus ferrooxidans* (сейчас *At. ferrooxidans*). Было показано, что менее чем за 300 дней выщелочилось 92 % никеля. При этом большая часть железа осаждалась в реакторе и не мешала выщелачиванию.

В исследовании [21] представлены результаты биовыщелачивания сульфидной руды месторождения Елоу Маунтин (провинция Синьцзян, Китай) с высоким содержанием Fe (12,4 %), низким содержанием Mg (MgO 9,6 %) и Ni (0,4 %) в колоннах. Сульфидные минералы были представлены ~ 8,0 % пирротина, ~ 1,0 % пентландита, ~ 0,6 % халькопирита, ~ 0,5 % пирита и ~ 0,2 % виоларита, а также пустыми породами в виде ~ 48 % оливина, ~ 28 % антигорита, ~ 3 % хлорита, ~ 2 % талька, ~ 2 % тремолита и ~ 1,5 % магнетита. Учитывая факт отрицательного влияния трехвалентного железа, в работе применяли адаптированную к Fe<sup>3+</sup> культуру микроорганизмов, состоящую из *At. ferrooxidans, At. thiooxidans и L. ferrooxidans*, и периодически удаляли насыщенный металлом раствор. По данным авторов, за 280 дней процесса извлечение никеля составляло 93 %, а кобальта – 85 %.

#### Заключение

Исследования по выщелачиванию пентландита с участием микроорганизмов продолжают оставаться актуальными. Основная проблема биогидрометаллургических процессов связана с наличием сложных минеральных ассоциаций в сульфидном медно-никелевом сырье, что затрудняет его обогащение и переработку. Анализируя имеющиеся работы по биовыщелачиванию сравнительно чистого минерала и находящегося в связи с другими сульфидами и пустыми породами, можно отметить следующее. (Ni,Fe)<sub>9</sub>S<sub>8</sub> окисляется с участием микроорганизмов стадийно по полисульфидному механизму и с возможным образованием кислоты. При наличии пирротина из-за разницы в электродных потенциалах он будет растворяться последним, при этом образующиеся ионы железа, предположительно, не ингибируют процесс. В ходе окисления пентландита формируются различные промежуточные продукты (виоларит, пирит), в том числе нестабильные (виоларит) и полностью растворяющиеся при достижении потенциала раствора 0,2 В.

На кинетику биовыщелачивания пентландита оказывает влияние ряд факторов: уровень pH, концентрация и соотношение трехвалентного и двухвалентного железа, плотность пульпы, степень измельчения руды, бактерии. Так, pH 1,8(2)-3 считается оптимальным для растворения сульфида. В диапазоне от 0 до 9 г/л концентрация Fe<sup>3+</sup> больше 1 г/л может оказывать отрицательное влияние на кинетику. При этом концентрация Fe<sup>2+</sup> 4,5 г/л, в сравнении с 9 г/л и 13,5 г/л, наиболее благоприятна для биовыщелачивания. К положительным условиям для наивысших значений концентрации никеля в растворе можно отнести плотность пульпы 20 %, а для достижения максимально возможной степени извлечения металла из минерала 1 %. Для процесса целесообразен размер частиц минерала 90–125 мкм. Интенсифицирующим факторам также соответствует повышенная температура (50 °C) с термофильными микроорганизмами и частичная замена сульфатных форм на хлорид-ионы.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sun J., Wen J., Wu B., Chen B. Mechanism for the bio-oxidation and decomposition of pentlandite: implication for nickel bioleaching at elevated pH // Minerals. 2020. V. 10(289). pp. 1–21.

2. Цена никеля на сегодня — график, анализ, прогноз. URL: https:// market-investment.ru/fyuchersy-na-syre/nikel (дата обращения: 15.06.2020).

3. *Watling H.R*. The bioleaching of nickel-copper sulfides // Hydrometallurgy. 2008. V. 91. pp. 70-88.

4. Петров О.В., Гурская Л.И., Феоктистов В.П. Металлогения никеля и перспективы развития его сырьевой базы в России // Региональная геология и металлогения. 2013. № 54. С. 64–74. URL: https://vsegei.ru/ru/public/ reggeology\_met/content/2013/54/54\_7.pdf (дата обращения: 17.06.2020).

5. *Gericke M., Govender Y.* Bioleaching strategies for the treatment of nickel-copper sulphide concentrates // Minerals Engineering. 2011. V. 24. pp. 1106 – 1112.

6. Кондратьев В.Б., Попов В.В., Кедрова Г.В. Глобальный рынок меди // Горная промышленность. 2019. № 3(145). С. 80-87.

7. Cameron R.A., Lastra R., Gould W.D., Mortazavi S., Thibault Y., Bedard P.L., Morin L., Koren D.W., Kennedy K.J. Bioleaching of six nickel sulphide ores with differing mineralogies in stirred-tank reactors at 30 °C // Minerals Engineering. 2013. V. 49. pp. 172–183.

8. *Бетехтин А.Г*. Курс минералогии. М.: Государственное Издательство геологической литературы, 1951. 542 с.

9. *Cwalina B., Fischer H., Ledakowicz S.* Bacterial leaching of nickel and cobalt from pentlandite // Physicochemical Problems of Mineral Processing. 2000. V. 34. pp. 17–24.

10. *Zhang G., Fang Z.* The contribution of direct and indirect actions in bioleaching of pentlandite // Hydrometallurgy. 2005. V. 80. pp. 59-66.

11. *Li H., Li C., Zhang Z.-Q.* Decomposition mechanism of pentlandite during electrochemical bio–oxidation process // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2012. V. 22. pp. 731–739.

12. Santos L., Souza A.D., Leao V. Galvanic interactions during the bioleaching of mixed nickel sulphides // Proceedings of the Sixth International Symposium Hydrometallurgy. 2008.

13. Yang X., Zhang X., Fan Y., Li H. The leaching of pentlandite by Acidithiobacillus ferrooxidans with a biological-chemical process // Biochemical Engineering Journal. 2008. V. 42. pp. 166-171.

14. *Li Q., Lai H., Yang Y., Xu B., Jiang T., Zhang Y.* Effect of ferric ions on bioleaching of pentlandite concentrate. In book: Characterization of Minerals, Metals, and Materials, 2016.

15. Santos L.R.G., Barbosa A.F., Souza A.D., Leao V. Bioleaching of a complex nickel iron concentrate by mesophile bacteria // Minerals Engineering. 2006. V. 19(12). pp. 1251-1258.

16. Cameron R.A., Lastra R., Mortazavi S., Bedard P.L., Morin L., Gould W.D., Kennedy K.J. Bioleaching of a low-grade ultramafic nickel sulphide ore in stirred-tank reactors at elevated pH // Hydrometallurgy. 2009. V. 97. pp. 213 – 220.

17. *Cui X.*, *Gu Q.*, *Liu X.*, *Wen S.*, *Lu A.*, *Ding H.*, *Yang F.*, *Shang H.*, *Wu B.*, *Zhang H.*, *Wang X.* Contact-bioleaching mechanism of Ni and Co from sulfide concentrate at neutral pH by heterotrophic bacteria // Minerals and Metallurgical Processing. 2018. V. 35(4). pp. 221–229.

18. Cruz F.L.S., Oliveira V.A., Guimarães D., Sourza A.D., Leao V. Hightemperature bioleaching of nickel sulfides: Thermodynamic and kinetic implications // Hydrometallurgy. 2010. V. 105(1). pp. 103-109.

19. Zhen S., Yan Z., Zhang Y., Wang J., Campbell M., Qin W. Column bioleaching of a low grade nickel-bearing sulfide ore containing high magnesium as olivine, chlorite and antigorite // Hydrometallurgy. 2009. V. 96. pp. 337-341.

20. Riekkola-Vanhanen M., Heimala S. Study of the bioleaching of a nickel containing black-schist ore // Process Metallurgy. 1999. V. 9. pp. 533-542.

21. *Qin W., Ji X., Zhe S.* Column bioleaching of a low-grade nickel-bearing sulfide ore. 2010. URL: https://www.researchgate.net/publication/286670258\_Column\_bioleaching\_of\_a\_low-grade\_nickel-bearing\_sulfide\_ore (дата обращения: 30.09.2020).

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРЕ

Хайнасова Татьяна Сергеевна — кандидат биологических наук, старший научный сотрудник, khainasova@yandex.ru, Научно-исследовательский геотехнологический центр Дальневосточного отделения Российской академии наук.

### Khainasova T.S.

Bioleaching of pentlandite from sulphide copper-nickel ores (review)

**Abstract:** In recent years, in the context of the global trend towards industrialization in the metals market, there has been an increase in demand for nickel, especially in technologically advanced countries. With the existing problems in the mining industry associated mainly with the depletion of rich ores, there is a need for the development and implementation of efficient technologies. The promising processes include biohydrometallurgy as well as for the processing of sulphide copper–nickel ores. This is a particularly valuable raw material, since they contain a significant amount of other value components in addition to nickel and copper. Pentlandite is the main nickel– containing mineral in the ores. Often in association with other sulphides pentlandite is a target for nickel recovery. This paper presents an analysis of data on the bioleaching of pentlandite founded in mineral raw materials of various qualities and types (ores, concentrates and low-grade tailings). Common factors and basic parameters are revealed that can provide optimal conditions for the treatment process.

*Key words:* biohydrometallurgy, bioleaching, chemolithotrophic microorganisms, metal sulphide, sulphide mineral, pentlandite, ferric sulfate, Acidithiobacillus ferrooxidans.

*For citation:* Khainasova T.S. Bioleaching of pentlandite from sulphide coppernickel ores (review). MIAB. Mining Inf. Anal. Bull. 2020;12/46:276-287. [In Russ] DOI: 10.25018/0236-1493-2020-12-46-276-287.

## REFERENCES

1. Sun J., Wen J., Wu B., Chen B. Mechanism for the bio-oxidation and decomposition of pentlandite: implication for nickel bioleaching at elevated pH. *Minerals.* 2020. V. 10(289). pp. 1–21.

2. *Cena nikelya na segodnya grafik, analiz, prognoz* [Nickel price today, chart, analysis, prediction]. URL: https://market-investment.ru/fyuchersy-na-syre/nikel (data obrashcheniya: 15.06.2020). [In Russ]

3. Watling H.R. The bioleaching of nickel-copper sulfides. *Hydrometallurgy*. 2008. V. 91. pp. 70-88.

4. Petrov O.V., Gurskaya L.I., Feoktistov V.P. Metallogeny of nickel and prospects for the development of its raw material base in Russia. *Regional'naya geologiya i metallogeniya*. 2013. no. 54. pp. 64–74. URL: https://vsegei.ru/ru/public/reggeology\_met/content/2013/54/54\_7.pdf (data obrashcheniya: 17.06.2020). [In Russ]

5. Gericke M., Govender Y. Bioleaching strategies for the treatment of nickelcopper sulphide concentrates. *Minerals Engineering*. 2011. V. 24. pp. 1106 – 1112.

6. Kondrat'ev V.B., Popov V.V., Kedrova G.V. Global copper market. *Gornaya* promyshlennost'. 2019. no. 3(145). pp. 80-87. [In Russ]

7. Cameron R.A., Lastra R., Gould W.D., Mortazavi S., Thibault Y., Bedard P.L., Morin L., Koren D.W., Kennedy K.J. Bioleaching of six nickel sulphide ores with differing mineralogies in stirred-tank reactors at 30 °C. *Minerals Engineering*. 2013. V. 49. pp. 172–183.

8. Betekhtin A.G. *Kurs mineralogii* [Course of mineralogy]. Moscow: Gosudarstvennoe Izdatel'stvo geologicheskoj literatury, 1951. 542 p. [In Russ]

9. Cwalina B., Fischer H., Ledakowicz S. Bacterial leaching of nickel and cobalt from pentlandite. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*. 2000. V. 34. pp. 17–24.

10. Zhang G., Fang Z. The contribution of direct and indirect actions in bioleaching of pentlandite. *Hydrometallurgy*. 2005. V. 80. pp. 59–66.

11. Li H., Li C., Zhang Z.–Q. Decomposition mechanism of pentlandite during electrochemical bio–oxidation process. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2012. V. 22. pp. 731–739.

12. Santos L., Souza A.D., Leao V. Galvanic interactions during the bioleaching of mixed nickel sulphides. Proceedings of the Sixth International Symposium *Hydrometallurgy*. 2008.

13. Yang X., Zhang X., Fan Y., Li H. The leaching of pentlandite by Acidithiobacillus ferrooxidans with a biological-chemical process. *Biochemical Engineering Journal*. 2008. V. 42. pp. 166–171.

14. Li Q., Lai H., Yang Y., Xu B., Jiang T., Zhang Y. Effect of ferric ions on bioleaching of pentlandite concentrate. In book: Characterization of Minerals, Metals, and Materials, 2016.

15. Santos L.R.G., Barbosa A.F., Souza A.D., Leao V. Bioleaching of a complex nickel iron concentrate by mesophile bacteria. *Minerals Engineering*. 2006. V. 19(12). pp. 1251–1258.

16. Cameron R.A., Lastra R., Mortazavi S., Bedard P.L., Morin L., Gould W.D., Kennedy K.J. Bioleaching of a low-grade ultramafic nickel sulphide ore in stirred-tank reactors at elevated pH. *Hydrometallurgy*. 2009. V. 97. pp. 213–220.

17. Cui X., Gu Q., Liu X., Wen S., Lu A., Ding H., Yang F., Shang H., Wu B., Zhang H., Wang X. Contact-bioleaching mechanism of Ni and Co from sulfide concentrate at neutral pH by heterotrophic bacteria. *Minerals and Metallurgical Processing*. 2018. V. 35(4). pp. 221–229.

18. Cruz F.L.S., Oliveira V.A., Guimarães D., Sourza A.D., Leao V. High-temperature bioleaching of nickel sulfides: Thermodynamic and kinetic implications. *Hydrometallurgy*. 2010. V. 105(1). pp. 103–109.

19. Zhen S., Yan Z., Zhang Y., Wang J., Campbell M., Qin W. Column bioleaching of a low grade nickel-bearing sulfide ore containing high magnesium as olivine, chlorite and antigorite. *Hydrometallurgy*. 2009. V. 96. pp. 337 – 341.

20. Riekkola-Vanhanen M., Heimala S. Study of the bioleaching of a nickel containing black-schist ore. *Process Metallurgy*. 1999. V. 9. pp. 533-542.

21. Qin W., Ji X., Zhe S. Column bioleaching of a low-grade nickel-bearing sulfide ore. 2010. URL: https://www.researchgate.net/publication/286670258\_Column\_bioleaching\_of\_a\_low-grade\_nickel-bearing\_sulfide\_ore (дата обращения: 30.09.2020).

# INFORMATION ABOUT THE AUTHOR

Khainasova T.S., Cand. Sci. (Biol.), Senior Researcher, khainasova@yandex.ru, Research Geotechnological Center, Far Eastern Branch of Russian Academy of Sciences, Russia.

ГИАБ. Горный информационно-аналитический бюллетень / MIAB. Mining Informational and Analytical Bulletin, 2020;12/46:288–296

УДК 550.72+579.66+579.266.4

# Т.С. Хайнасова

# ИДЕНТИФИКАЦИЯ АЦИДОФИЛЬНЫХ ХЕМОЛИТОТРОФНЫХ МИКРООРГАНИЗМОВ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ РУДЫ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ШАНУЧ

Аннотация: Представлены результаты по идентификации микроорганизмов, выделенных из руды месторождения Шануч и участвующих в ее окислении, с применением различных молекулярно-биологических подходов. Анализ качественного состава показал присутствие бактерий и археи родов Acidithiobacillus (At. ferrooxidans, At. thiooxidans, At. ferrivorans), Acidiphilium, Ferroplasma (F. acidiphilum), Thermococcus, Sulfobacillus (S. thermosulfidooxidans), Leptospirillum (L. ferrooxidans), Acidisphaera, Effusibacillus, Ferrimicrobium, Acidiferrobacter, некульт. Alicyclobacillus.

**Ключевые слова**: высокопроизводительное секвенирование 16S PHK, полимеразная цепная реакция, ацидофильные хемолитотрофные микроорганизмы, биогеотехнология, месторождение Шануч.

**Для цитирования**: Хайнасова Т.С. Идентификация ацидофильных хемолитотрофных микроорганизмов, выделенных из руды месторождения Шануч // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2020. – № 12 (специальный выпуск 46). – С. 288–296. DOI: 10.25018/0236-1493-2020-12-46-288-296.

Месторождение Шануч входит в так называемое «Шанучское рудное поле» и расположено в средней части северного склона г. Верхняя Тхонжа (Срединный хребет Центральной Камчатки). Рудные тела месторождения сложены сульфидными медно-никелевыми рудами. В настоящее время известны 2 залежи. При этом первая наиболее изучена [1-5]. По данным Шувалова [2] и Трухина и коллег [4], в границах первого рудного тела выделяют четыре минерально-текстурные разновидности, которые рассматриваются как промышленные: вкрапленные (самые бедные), прожилково-вкрапленные, брекчиевидные и массивные (наиболее богатые).

Руды месторождения, в составе которых присутствуют такие сульфиды, как пирротин, пентландит, халькопирит, виоларит и пирит, характеризуются высокими содержаниями никеля. В меньшем количестве определяются медь, кобальт, золото, платина и палладий [4]. В связи с этим, они являются привлекательным объектом для промышленной переработки. Однако по причине высокого содержания пирротина и тесного взаимного его срастания с другими минералами технологии с применением микроорганизмов являются подходящей альтернативой передела подобного минерального сырья.

На сегодняшний день до сих пор актуальны вопросы биоразнообразия и экологии экстремально ацидофильных железо- и сероокисляющих хемолитотрофов, т.к. знание качественного состава и распространения подобных микроорганизмов позволяет решать ряд фундаментальных и прикладных задач [6–15].

При изучении биоразнообразия микрофлоры находят применение различные молекулярно-биологические методы. Например, флуоресцентная гибридизация in situ (FISH), катализирующее репортерное осаждение (CARD-FISH), полимеразная цепная реакция (ПЦР) в сочетании с клонированием, полиморфизм длин терминальных фрагментов рестрикции (T-RFLP) или денатурирующий градиентный гельэлектрофорез (DGGE). В идентификации хемолитотрофов, главным образом, применяют методы, основанные на ПЦР, и анализируют фрагмент гена 16S рРНК [16, 17]. В последнее время внимание акцентируется на метагеномных исследованиях, главной целью которых служит получение и анализ общего генома для установления качественного состава и метаболических взаимодействий в сообществе микроорганизмов [18-21]. Для бактериальных и архейных сообществ изучение касается анализа отдельных генов. При этом наибольшее внимание исследователей привлекает высокопроизводительное секвенирование [19]. Увеличение числа копий участков генов 16S рРНК позволяет определять родовую и в некоторых случаях видовую принадлежность микроорганизмов.

Цель настоящей работы заключалась в изложении результатов идентификации хемолитотрофов, выделенных из руд медно-никелевого месторождения Шануч, с использованием различных молекулярнобиологических подходов.

Ниже представлены данные, полученные сотрудниками НИГТЦ ДВО РАН в рамках проводимых научно-исследовательских работ.

В исследованиях использовали руду, отобранную в разных участках месторождения Шануч и характеризующуюся различной степенью окисления (неокисленные, среднеокисленные, окисленные). Образцы представляли обломочные кусковые пробы размером до 1,5–2 см и измельченные до степени ~ 44 мкм.

Микроорганизмы культивировали в колбах при температуре 20-60 °C в различных синтетических питательных средах при соотношении исследуемого образца руды к раствору 1:8 и 1:10.

Молекулярно-биологические исследования подразумевали проведение комплекса работ с применением полимеразной цепной реакции (ПЦР), ПЦР в реальном времени [22, 23] и высокопроизводительного секвенирования 16S PHK [24, 25].

Рогатых и соавторами [22, 23] проведен комплекс работ по оценке эффективности способов очистки ДНК, разработке видоспецифичных праймеров и по идентификации смеси накопительных культур. Культуры микроорганизмов были предварительно получены сотрудниками НИГТЦ ДВО РАН путем культивирования образцов неокисленной и окисленной в разной степени руды месторождения Шануч в питательных средах 9К и Ваксмана при 28 и 60 °С (данные не опубликованы) и направлены на молекулярно-биологические исследования [22, 23].

По результатам проведенных работ Рогатых и соавторами [22] было установлено, что наилучшей для очистки нуклеиновой кислоты оказалась методика с GuSCN и последующей обработкой фенолом/ хлороформом. Далее, в работе Рогатых и соавторов [23] для качественного анализа на уровне родов был использован подход с построением библиотеки клонов [23]. Авторами было установлено, что порядка 92 % нуклеотидных последовательностей исследуемого смешанного из образцов накопительных культур сообщества принадлежало бактериям *Acidithiobacillus* spp. Остальные последовательности были представлены такими бактериями и археями, как *Acidiphilium* sp., *Thermococcus* sp. и *Ferroplasma* sp. [23].

Разработанные Рогатых и соавторами [23] видоспецифичные тестсистемы для определения Acidithiobacillus thiooxidans, At. ferrooxidans, Sulfobacillus thermosulfidooxidans и Ferroplasma acidiphilum были апробированы в идентификации ранее упомянутых микробных культур по отдельности (данные не опубликованы) и смешанного сообщества с определением относительного количественного состава микроорганизмов [23].

Для более глубокого исследования биоразнообразия ацидофильных хемолитотрофных микроорганизмов месторождения Шануч был использован метагеномный подход в изучении качественного состава нескольких образцов руды, также характеризующихся разной степенью окисления [24]. Материал был представлен массивными, переходящими в брекчиевидную и прожилково-вкрапленную формы, рудами, а также полужидкими рыхлыми песчано-глинистыми образованиями. С расчетом на выделение более разнообразных по составу накопительных культур в качестве питательных сред использовали: DSM71; DSM882; 9К без  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ; 9К с  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  из расчета 6 г/л Fe, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> • 5H<sub>2</sub>O из расчета 3 г/л Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и дрожжевым экстрактом 2 %.

На основании высокопроизводительного секвенирования фрагмента гена 16S рРНК определяли таксономический состав выделенных культур. Этапы молекулярно-биологических исследований были осуществлены сотрудниками Института клеточного и внутриклеточного симбиоза УрО РАН (г. Оренбург), интерпретация результатов биоинформатической обработки, определение таксономического состава и оценка биоразнообразия проведены в НИГТЦ ДВО РАН [24].

Таксономическое обилие и разнообразие показало, что анализируемые накопительные культуры характеризовались небольшим количеством операционных таксономических единиц (ОТЕ). Для сообщества из руды средней степени окисления, выделенного в среде с серой и железом, была отмечена наибольшая величина (23) максимально возможного богатства (индекс Chao1). При этом самое низкое значение (7,13) было установлено для выделенной из массивной руды культуры.

Согласно рассчитанным индексам Симпсона и Шеннона, самыми разнообразными оказались выделенные из средней степени окисления и окисленной руды культуры. Менее разнообразной — сообщество микроорганизмов из руды без видимых признаков окисления (массивная руда) [24].

Откидывая минорные (< 1 %) и учитывая доминирующие ОТЕ (≥ 1 %), было определено, что разнообразие представлено бактериями филумов Nitrospirae, Actinobacteria, Proteobacteria, Firmicutes. Идентифицированные на уровне родов филотипы включали Acidithiobacillus spp., Leptospirillum spp., Sulfobacillus spp., Ferrimicrobium sp., Acidisphaera spp., Acidiferrobacter sp., Effusibacillus spp. [24].

Сравнение полученных данных авторам позволило установить, что общими для культур средней степени окисления и массивной руд служили бактерии рода *Acidithiobacillus*. Помимо всего прочего, в выделенных из руд месторождения микробных сообществах впервые были обнаружены представители *Leptospirillum ferrooxidans* и *Acidithiobacillus ferrivorans* [24].

В работе Хайнасовой, Пашкевича [25] проанализирован качественный состав аборигенной микробной культуры, используемой в экспериментах по биовыщелачиванию с рудой месторождения Шануч. Авторами установлено, что ассоциация была представлена бактериями филумов *Firmicutes* и *Proteobacteria*. Продемонстрировано, что в составе микроорганизмов на уровне родов определялись *Acidiphilium* spp., *Acidithiobacillus* spp., некульт. *Firmicutes*, некульт. *Alicyclobacillus* spp. До вида удалось определить бактерию *At. ferrooxidans*.

Таким образом, можно заключить следующее. На сегодняшний день на основании молекулярно-биологических подходов в микробных сообществах, выделенных в различных условиях культивирования из руд месторождения Шануч, на уровне родов (в некоторых случаях до вида) удалось идентифицировать бактерии и археи: Acidithiobacillus (At. ferrooxidans, At. thiooxidans, At. ferrivorans), Acidiphilium, Ferroplasma (F. acidiphilum), Thermococcus, Sulfobacillus (S. thermosulfidooxidans), Leptospirillum (L. ferrooxidans), Acidisphaera, Effusibacillus, Ferrimicrobium, Acidiferrobacter, некульт. Alicyclobacillus.

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сидоров М.Д., Кунгурова В.Е. Определение ресурсного потенциала металлов по плотностным моделям интрузий // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). Специальный выпуск № 32 «Камчатка-5». М.: Горная книга. 2017. № 12. С. 121 – 137.

2. Шувалов Р.А. Отчет НИГТЦ о результатах научно-исследовательских работ по теме: «Экомониторинг на кобальт-медно-никелевом месторождении Шануч». 2003. 258 с.

3. *Селянгин О.Б.* Петрология никеленосных базитов Шанучского рудного поля // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. 2003. № 2. С. 33 – 55.

4. *Трухин Ю.П., Степанов В.А., Сидоров М.Д., Кунгурова В.Е.* Шанучское медно-никелевое месторождение: геолого-геофизическая модель, состав и геохимия руд // Руды и металлы. 2009. № 5. С. 75 – 81.

5. Алискеров А.А. Промежуточный отчет НИГТЦ ДВО РАН «Зона гипергенеза месторождения Шануч». 2010. 128 с.

6. Rawlings D.E., Kusano T. Molecular genetics of Thiobacillus ferrooxidans // Microbiological reviews. 1994. V. 58, no 1. pp. 39-55.

7. *Rawlings D.E.* Industrial practice and the biology of leaching of metals from ores // Journal of industrial microbiology and biotechnology. 1998. V. 20. pp. 268 – 274.

8. *Rawlings D.E.* The molecular genetics of *Thiobacillus ferrooxidans* and other mesophilic, acidophilic, chemolithotrophic, iron- or sulfur-oxidizing bacteria // Hydrometallurgy. 2001. V. 59. pp.187 – 201.

9. *Rawlings D.E.* Heavy metal mining using microbes // Annual review of microbiology. 2002. V. 56. pp. 65-91.

10. *Rawlings D.E., D. Dew, du Plessis C.* Biomineralization of metalcontaining ores and concentrates // Review. Trends in biotechnology. 2003. V. 21, no 1. pp. 38-44.

11. Rawlings D.E. Characteristics and adaptability of iron- and sulfuroxidizing microorganisms used for the recovery of metals from minerals and their concentrates // Microbial cell factories. 2005. V. 4, no. 13. pp. 1-15.

12. *Rawlings D.E., Johnson B.D.* The microbiology of biomining: development and optimization of mineral-oxidizing microbial consortia // Microbiology. 2007. V. 153. pp. 315 – 324.

13. Johnson D.B. Minireview. Biodiversity and ecology of acidophilic microorganisms // FEMS microbiology and ecology. 1998. V. 27. pp. 307 – 317.

14. Johnson D.B. Importance of microbial ecology in the development of new mineral technologies // Hydrometallurgy. 2001. V. 59. pp. 147–157.

15. Johnson D.B. Biodiversity and interactions of acidophiles: key to understanding and optimizing microbial processing of ores and concentrates // Transactions of nonferrous metals society of China. 2008. № 18. pp. 1367-1373.

16. Schippers A. Microorganisms involved in bioleaching and nucleic acidbased molecular methods for their identification and quantification // Microbial processing of metal sulfides / Ed. by Donati E., Sand W. Dordrecht: Springer Science+Business Media B.V. 2007. pp. 3-33.

17. Schippers A., Breuker A., Blazejak A., Bosecker K., Kock D., Wright T.L. The biogeochemistry and microbiology of sulfidic mine waste and bioleaching dumps and heaps, and novel Fe (II)-oxidizing bacteria // Hydrometallurgy. 2010. V. 104. pp. 342 – 350.

18. Алексеева А.Е., Бруснигина Н.Ф. Возможности и перспективы применения методов массивного параллельного секвенирования в диагностике и эпидемиологическом надзоре за инфекционными заболеваниями (аналитический обзор) // Медиаль (www.medial-journal.ru). 2014. № 2 (12). С. 6 – 28.

19. *Чернов Т.И*. Метагеномный анализ прокариот сообществ профилей почв европейской части России: автореф. дис. канд. биол. наук: 03.02.03: защищена 31.05.2016 г. М. 2016. 23 с.

20. Cardenas J.P., Quatrini R., Holmes D.S. Genomic and metagenomic challenges and opportunities for bioleaching: a mini-review // Research in microbiology. 2016. V. 167. pp. 529-538.

21. Курильщиков А.М., Тикунова Н.В., Кабилов М.Р. Методы и объекты метагеномных исследований // Вестник НГУ. Серия: биология, клиническая медицина. 2012. Т. 10. Вып. 1. С. 191–201.

22. Рогатых С.В., Докшукина А.А., Хайнасова Т.С., Мурадов С.В., Кофиади И.А. Использование технологии ПЦР в реальном времени для оценки эффективности методов выделения ДНК из культур ацидофильных хемолитотрофных микроорганизмов // Прикладная биохимия и микробиология. 2011. Т. 47. № 2. С. 226 – 230.

23. Рогатых С.В., Докшукина А.А., Левенец О.О., Мурадов С.В., Кофиади И.А. Оценка качественного и количественного состава сообществ культивируемых ацидофильных микроорганизмов методами ПЦР-РВ и анализа библиотеки клонов // Микробиология. 2013. Т. 82. № 2. С. 212 – 217.

24. Хайнасова Т.С., Пашкевич Р.И. Таксономический анализ накопительных культур ацидофильных хемолитотрофных микроорганизмов, выделенных из руд месторождения Шануч (Камчатский край) // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2018. № 557. С. 267 – 275.

25. Хайнасова Т.С., Пашкевич Р.И. Таксономический анализ культуры ацидофильных хемолитотрофных микроорганизмов, принимающей участие в биовыщелачивании сульфидной руды месторождения Шануч // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2019. № 10. С. 28 – 33. ГИАБ

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Хайнасова Татьяна Сергеевна — кандидат биологических наук, старший научный сотрудник, khainasova@yandex.ru, Научно-исследовательский геотехнологический центр Дальневосточного отделения Российской академии наук (НИГТЦ ДВО РАН).

### Khainasova T.S.

# Identification of acidophilic chemolitotrophic microorganisms isolated from the ore of the Shanuch deposit

**Abstract:** The results on the identification of the species diversity of acidophilic chemolithotrophic microorganisms isolated from the ore of the Shanuch deposit and participating in its oxidation using various molecular biological approaches are presented in the article. Analysis of the qualitative composition showed the presence of bacteria and archaea of the genera Acidithiobacillus (At. ferrooxidans, At. thiooxidans, At. ferrivorans), Acidiphilium, Ferroplasma (F. acidiphilum), Thermococcus, Sulfobacillus (S. thermosulfidooxidans), Leptospirillum (L. ferrooxidans), Acidisphaera, Effusibacillus, Ferrimicrobium, Acidiferrobacter, uncultured Alicyclobacillus.

*Key words:* high-throughput sequencing of 16S RNA, polymerase chain reaction, acidophilic chemolithotrophic microorganisms, biogeotechnology, Shanuch deposit.

*For citation:* Khainasova T.S. Identification of acidophilic chemolitotrophic microorganisms isolated from the ore of the Shanuch deposit. MIAB. Mining Inf. Anal. Bull. 2020;12/46:288-296. [In Russ] DOI: 10.25018/0236-1493-2020-12-46-288-296.

## REFERENCES

1. Sidorov M.D., Kungurova V.E. Determination of the resource potential of metals by density models of intrusions. *MIAB. Mining Inf. Anal. Bull.* Special'nyj vypusk no. 32 «Kamchatka-5». Moscow: Gornaya kniga. 2017. no. 12. pp. 121–137. [In Russ]

2. Shuvalov R.A. Otchet NIGTC o rezul'tatah nauchno-issledovatel'skih rabot po teme: «Ekomonitoring na kobal't-medno-nikelevom mestorozhdenii Shanuch» [Report of the National Research Center on the results of scientific research on the topic: «Ecomonitoring at the Shanuch cobalt-copper-nickel deposit»]. 2003. 258 p. [In Russ]

3. Selyangin O.B. Petrology of nickel-bearing basites of the Shanuch ore field. *Vestnik KRAUNC. Nauki o Zemle.* 2003. no. 2. pp. 33-55. [In Russ]

4. Truhin Yu.P., Stepanov V.A., Sidorov M.D., Kungurova V.E. Shanuchskoe copper-nickel deposit: geological and geophysical model, composition and geochemistry of ores. *Rudy i metally*. 2009. no. 5. pp. 75–81. [In Russ]

5. Aliskerov A.A. *Promezhutochnyj otchet NIGTC DVO RAN «Zona gipergeneza mestorozhdeniya Shanuch»* [Interim report of the Scientific Research Center of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences «Zone of hypergenesis of the Shanuch deposit»]. 2010. 128 p. [In Russ]

6. Rawlings D.E., Kusano T. Molecular genetics of Thiobacillus ferrooxidans. *Microbiological reviews*. 1994. V. 58, no 1. pp. 39-55.

7. Rawlings D.E. Industrial practice and the biology of leaching of metals from ores. *Journal of industrial microbiology and biotechnology*. 1998. V. 20. pp. 268-274.

8. Rawlings D.E. The molecular genetics of Thiobacillus ferrooxidans and other mesophilic, acidophilic, chemolithotrophic, iron- or sulfur-oxidizing bacteria. *Hydrometallurgy*. 2001. V. 59. pp.187 – 201.

9. Rawlings D.E. Heavy metal mining using microbes. *Annual review of microbiology*. 2002. V. 56. pp. 65-91.

10. Rawlings D.E., D. Dew, du Plessis C. Biomineralization of metalcontaining ores and concentrates. Review. *Trends in biotechnology*. 2003. V. 21, no 1. pp. 38-44.

11. Rawlings D.E. Characteristics and adaptability of iron- and sulfuroxidizing microorganisms used for the recovery of metals from minerals and their concentrates. *Microbial cell factories*. 2005. V. 4, no. 13. pp. 1-15.

12. Rawlings D.E., Johnson B.D. The microbiology of biomining: development and optimization of mineral-oxidizing microbial consortia. *Microbiology*. 2007. V. 153. pp. 315 – 324.

13. Johnson D.B. Minireview. Biodiversity and ecology of acidophilic microorganisms. *FEMS microbiology and ecology*. 1998. V. 27. pp. 307 – 317.

14. Johnson D.B. Importance of microbial ecology in the development of new mineral technologies. *Hydrometallurgy*. 2001. V. 59. pp. 147–157.

15. Johnson D.B. Biodiversity and interactions of acidophiles: key to understanding and optimizing microbial processing of ores and concentrates. *Transactions of nonferrous metals society of China*. 2008. no. 18. pp. 1367–1373.

16. Schippers A. Microorganisms involved in bioleaching and nucleic acidbased molecular methods for their identification and quantification. Microbial processing of metal sulfides. Ed. by Donati E., Sand W. Dordrecht: Springer Science+Business Media B.V. 2007. pp. 3-33.

17. Schippers A., Breuker A., Blazejak A., Bosecker K., Kock D., Wright T.L. The biogeochemistry and microbiology of sulfidic mine waste and bioleaching dumps and heaps, and novel Fe (II)-oxidizing bacteria. *Hydrometallurgy*. 2010. V. 104. pp. 342-350.

18. Alekseeva A.E., Brusnigina N.F. Vozmozhnosti i perspektivy primeneniya metodov massivnogo parallel'nogo sekvenirovaniya v diagnostike i epidemiologicheskom nadzore za infekcionnymi zabolevaniyami (analiticheskij obzor) [Opportunities and prospects for the use of massive parallel sequencing methods in the diagnosis and epidemiological surveillance of infectious diseases (analytical review)]. Medial' (www.medial-journal.ru). 2014. no. 2 (12). pp. 6–28. [In Russ]

19. Chernov T.I. *Metagenomnyj analiz prokariot soobshchestv profilej pochv evropejskoj chasti Rossii* [Metagenomic analysis of prokaryotic communities of soil profiles in the European part of Russia]: avtoref. dis. kand. biol. nauk: 03.02.03: zashchishchena 31.05.2016 g. Moscow. 2016. 23 p. [In Russ]

20. Cardenas J.P., Quatrini R., Holmes D.S. Genomic and metagenomic challenges and opportunities for bioleaching: a mini-review. *Research in microbiology.* 2016. V. 167. pp. 529-538.

21. Kuril'shchikov A.M., Tikunova N.V., Kabilov M.R. Methods and objects of metagenomic research. *Vestnik NGU. Seriya: biologiya, klinicheskaya medicina*. 2012. T. 10. Vyp. 1. pp. 191–201. [In Russ]

22. Rogatyh S.V., Dokshukina A.A., Hajnasova T.S., Muradov S.V., Kofiadi I.A. Using real-time PCR technology to evaluate the effectiveness of DNA isolation methods from cultures of acidophilic chemolithotrophic microorganisms. *Prikladnaya biohimiya i mikrobiologiya*. 2011. T. 47. no. 2. pp. 226–230. [In Russ]

23. Rogatyh S.V., Dokshukina A.A., Levenec O.O., Muradov S.V., Kofiadi I.A. Assessment of the qualitative and quantitative composition of communities of cultured acidophilic microorganisms by PCR-RV and analysis of the clone library. *Mikrobiologiya*. 2013. T. 82. no. 2. pp. 212 – 217. [In Russ]

24. Hajnasova T.S., Pashkevich R.I. Taxonomic analysis of accumulative cultures of acidophilic chemolithotrophic microorganisms isolated from the ores of the Shanuch deposit (Kamchatka Krai). *MIAB. Mining Inf. Anal. Bull.* 2018. no. S57. pp. 267–275. [In Russ]

25. Hajnasova T.S., Pashkevich R.I. Taxonomic analysis of the culture of acidophilic chemolithotrophic microorganisms involved in the bioleaching of sulfide ore of the Shanuch deposit. *Mezhdunarodnyj zhurnal prikladnyh i fundamental'nyh issledovanij.* 2019. no. 10. pp. 28–33. [In Russ]

# INFORMATION ABOUT THE AUTHOR

*Khainasova T.S.*, Cand. Sci. (Biol.), Senior Researcher, khainasova@yandex.ru, Research Geotechnological Center Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Russia.



ГИАБ. Горный информационно-аналитический бюллетень / MIAB. Mining Informational and Analytical Bulletin, 2020;12/46:297–325

УДК 66.061.34+579.66

## Т.С. Хайнасова

# МОДЕЛИРОВАНИЕ БИОВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ СУЛЬФИДНЫХ РУД В РЕАКТОРАХ (ОБЗОР)

**Аннотация**: Биовыщелачивание сульфидных минералов — сложный многоступенчатый катализируемый микроорганизмами химический процесс, характер которого зависит от ряда различных факторов. Моделирование в области исследований по растворению сульфидов металлов в присутствии микробного компонента является актуальным, т.к., помимо кинетических и физиологических знаний, обеспечивает информацией, позволяющей глубже изучать закономерности и оптимизировать технологические процессы. Представлен краткий обзор данных по моделированию процессов биовыщелачивания сульфидных руд в реакторах.

*Ключевые слова*: биовыщелачивание, моделирование, сульфидные руды, сульфидные минералы, реактор.

**Для цитирования**: Хайнасова Т.С. Моделирование биовыщелачивания сульфидных руд в реакторах (обзор) // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2020. – № 12 (специальный выпуск 46). – С. 297–325. DOI: 10.25018/0236-1493-2020-12-46-297-325.

#### Введение

Технологии с применением микроорганизмов, которые совершенствуются и успешно применяются в ряде стран на промышленном уровне, являются многообещающими для комплексной и рациональной переработки минерального сырья. Так, на долю меди, извлекаемой путем бактериально-химического выщелачивания, приходится приблизительно 15 – 20 % мирового производства, золота – 5 %, кобальта, никеля, урана и цинка – меньшие проценты [1].

Существующие технологии биовыщелачивания требуют развития. Для этого используется, в том числе моделирование, которое, помимо кинетических и физиологических исследований, обеспечивает информацией, позволяющей глубже изучить закономерности и оптимизировать технологические процессы [2 – 5].

Биологическое растворение сульфидных минералов — комплексный многоступенчатый химический процесс, катализируемый микроорганизмами. Его характер зависит от ряда различных биологических и физико-химических факторов (способ переработки, размер частиц руды или флотоконцентрата, плотность пульпы, скорость перемешивания, температура, адсорбция-десорбция, pH, Eh, газовый состав, состав питательных веществ и ингибиторов процесса, качественный состав, концентрация, биологическая активность, адаптационная способность и скорость роста клеток микроорганизмов и т.д.). Для создания точной модели, помимо детального понимания базового механизма биовыщелачивания, необходимо иметь представление о влиянии параметра на процесс в совокупности с другими [6]. Несмотря на развитие нового поколения высокоточных, компьютеризированных биореакторов и новых аналитических методов, благодаря которым стало возможным контролировать и улучшать некоторые параметры, многообразие химических, биологических, электрохимических, эксплуатационных различий и нелинейность извлечения металлов в биовыщелачивающей среде осложняют моделирование подобных систем [7].

Цель настоящей работы — анализ существующих данных, касающихся моделирования процессов биовыщелачивания ценных компонентов из сульфидных руд в реакторах.

Моделированию биовыщелачивания посвящено достаточно много работ [3 – 6, 8 и др.]. Сам процесс представляет собой чрезвычайно сложное взаимодействие газовой, жидкостной, биологической и минеральной компонент в различных условиях [3]. Кинетика выщелачивания металлов в раствор обусловлена массопереносом реагентов и продуктов реакций в твердожидкостном пространстве. В связи с этим при математическом моделировании массообмен между различными фазами должен обязательно учитываться [4]. В ходе процесса протекают реакции абсорбции газов (кислорода (1), углекислого газа) из газовой среды в жидкую фазу, биоокисление двухвалентного железа (2) и/или элементарной серы (3), окисление сульфидов металлов (4). Важную роль может играть диффузия через поры частиц руды в зависимости от природы минеральной фазы.

$$2Fe^{2+} + \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ \to Fe^{3+} + H_2O$$
 (2)

$$S^{\circ} + 1,5O_2 + 2H^+ \rightarrow H_2SO_4$$
 (3)

MeS + 2Fe<sup>3+</sup> 
$$\rightarrow$$
 Me<sup>2+</sup> + 2Fe<sup>2+</sup> + S° (4) [3]

Газовая адсорбция и диффузия осуществляются путем массопереноса, микробное окисление — по биохимическому пути, а окисление минералов может быть описано как электрохимический процесс коррозионного типа. Несмотря на то, что это разные процессы, они протекают с определенной скоростью и могут быть описаны с помощью соответствующих уравнений [3]. Скорость реакции на границе раздела фаз в основном зависит от природы минералов, а также от типа и концентрации реагентов, таких как трехвалентное железо [4].

Чтобы построить количественную модель для биовыщелачивающих систем требуется математическое описание всей совокупности кинетических процессов. В работе [3] приведены кинетические уравнения для газожидкостного массопереноса, биологического окисления и минерального растворения.

1) Газожидкостный массоперенос. Скорость газовой адсорбции (кислорода, углекислого газа) обычно моделируется с помощью упрощенной корреляции массопереноса, известной как «Закон охлаждения Ньютона»:

$$r_{ra3} = k_L a(c^* - c_b),$$
 (5)

где k<sub>L</sub>а — коэффициент массопереноса, с\* — равновесная концентрация кислорода в растворе, с<sub>b</sub> — концентрация кислорода в основном объеме раствора. Коэффициент массопереноса зависит от доступности границы раздела газовой и жидкостной фаз на единицу объема, свойств раствора и температуры. Эти параметры, особенно площадь поверхности раздела, могут быть определены эмпирически. Равновесная растворимость кислорода тесно связано с особенностями раствора и является в основном функцией парциального давления кислорода в газовой фазе [3].

2) Биоокисление. Кинетические уравнения для реакций окисления многочисленны и были, например, приведены в работе [6]. В основе большинства подходов лежит модель для роста микроорганизмов, основанная на уравнении Моно (6):

$$\frac{dC_{x}}{dt} = C_{x}\mu = -C_{x}\mu_{max}(T)\prod_{i}\frac{C_{i}}{K_{i}+C_{i}}$$
(6)

где  $C_x$  — концентрация биомассы и  $\mu$  — скорость роста. Скорость роста можно расписать для того, чтобы учесть влияние различных растворенных веществ (i) на рост. Для расчета скорости окисления или субстратного потребления уравнение обычно комбинируется с параметрами прироста биомассы через уравнение Пирта (7):

$$r_{sub} = \frac{\mu}{Y_{sub}} + m, \qquad (7)$$

где r<sub>sub</sub> — скорость потребления субстрата (двухвалентное железо, соединения серы) и Y<sub>sub</sub> — прирост биомассы при использовании

субстрата, m — продолжительность субстратного потребления без роста. Гибридная модель Буна, учитывающая уравнения (6) и (7), использует концепцию удельного коэффициента утилизации, которая особенно полезна в исследованиях непрерывных процессов в реакторах. При этом много внимания сфокусировано на влиянии различных параметров, таких как концентрация различных соединений в растворе (Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, O<sub>2</sub>, pH и др.) и температура, на уравнение [3].

3) Растворение минералов. Растворение сульфидов металлов рассматривается как коррозионный электрохимический процесс, скорость которого зависит от pH, доступной для окисления площади поверхности минерала, формирования пассивирующих слоев, факта прикрепления микроорганизмов [3, 8]. При относительно низких температурах в биовыщелачивании основным окислителем является трехвалентное железо и скорость минерального растворения можно описать следующим образом:

$$\mathbf{r}_{MeS} = \mathbf{g}_{MeS} \mathbf{k} \left( \mathbf{T} \right) \left( \frac{\left[ \mathbf{F} \mathbf{e}^{3+} \right]}{\mathbf{K} + \left[ \mathbf{F} \mathbf{e}^{2+} \right]} \right)^{0,5}, \tag{8}$$

где g<sub>MeS</sub> — вид минерала в руде, k(T) — константа скорости, которая обычно следует из уравнения энергии активации Аррениуса для температуры, а отношение концентрации трехвалентного железа к двухвалентному к (приблизительно) половине мощности возникает из электрохимической теории [3].

Скорость выщелачивания, особенно если его понимать как поверхностный процесс, является прямой функцией поверхности минерала доступной для единицы объема реагирующего раствора. Важно знать, что эта поверхность не постоянна и изменяется по мере выщелачивания. В ходе процесса минерал уменьшается в размере. С истощением массы неизбежно исчезает доступная поверхность и снижается скорость выщелачивания. В моделях площадь поверхности в явном виде не учитывается, но в неявной форме включена в кинетические модели путем использования подходящих уравнений реакций, которые выражают скорость реакции как функцию превращения. В своей более универсальной форме:

$$r_{MeS} \propto \alpha(d)(1 - X)^{\varphi},$$
 (9)

где X — степень превращения минерала,  $\alpha(d)$  — параметр частицы с размером d, а также природа зерна минерала и  $\varphi$  — полуэмпирический фактор, который описывает прогресс выщелачивания. Значение  $\varphi = 2/3$  представляет собой то, что известно как «модель сжимающейся сферы» из расчета, что минеральная частица является строго

сферической все время, уменьшая свой диаметр (и отсюда поверхность) пропорционально процессу выщелачивания. Другие величины ф могут быть использованы для представления различных форм частиц, распределения по размерам, так же как и ситуаций, в которых частица состоит из инертных компонентов с минералами, доступными только для диффузии. Последний сценарий чаще аппроксимируется с так называемой моделью «сжимающегося ядра», которая предполагает однородно отступающий фронт реакции в пределах матрикса инертной частицы. Несмотря на то, что математически выразить это просто, валидность аппроксимации не была подтверждена для биовыщелачивания [3].

Согласно [3], в контексте реакторного биовыщелачивания уравнения, описывающие различные этапы реакции, должны быть так скомбинированы, чтобы можно было описать скорость образования или потребления всех соединений, участвующих в процессе, и объединить их в динамический баланс массы в объеме выщелачивающего реактора.

В упрощенном виде это выглядит как [3]:

$$\frac{dC_i}{dt} = \frac{F}{V} \left( C_{i,\text{feed}} - C_i \right) + \sum_j v_{i,j} r_j , \qquad (10)$$

где C<sub>i</sub> — концентрация каждого соединения в растворе, C<sub>i,feed</sub> — концентрация вносимого соединения (i), F — объемная скорость потока жидкости и V — объем. Скорость реакции в письменном виде принимает отрицательные значения, если она протекает в обратном направлении. Стехиометрические коэффициенты v<sub>i,j</sub> — число молей каждого вещества i, потребленного или образованного в реакции j, причем положительное значение — для продуктов реакции, а отрицательное — для реагентов.

Уравнение (10) необходимо переписать для каждого соединения і, рассматриваемого в системе. Чтобы получить наиболее полное описание концентрации соединений во времени, в расчет берется весь набор одновременно решаемых уравнений вместе с набором начальных условий. В контексте биовыщелачивания они должны включать следующие химические соединения: Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, отдельные с<sub>х,к</sub> для каждого рассматриваемого микробного вида k и Me<sup>2+</sup> согласно уравнению (4) (если отличается от Fe), в результате чего необходимо решить, по крайней мере, шесть дифференциальных уравнений, что зачастую вызывает затруднение, требуя использования компьютерного моделирования. Однако эта система в некоторых случаях может быть упрощена за счет некоторых допущений. Например, для любого вида, для которого не ожидается изменение концентрации в растворе, уравнение (10) сводится к своему стационарному эквиваленту:

$$C_{i} = C_{i,\text{feed}} + \frac{V}{F} \sum_{i} V_{i,j} r_{j}, \qquad (11)$$

который не является таким длинным дифференциальным уравнением, а конечный набор нелинейных уравнений более легок для решения. Соотношение V / F также упоминается как время нахождения в реакторе (т).

Еще одно часто используемое допущение заключается в том, что только одна из трех ступеней скорости, обсуждаемой выше (газовая абсорбция, биоокисление или растворение минерала), определяет общую скорость окисления и соответственно моделируется. Наиболее часто для этого в соответствии с уравнениями (6) и (7) выбирается модель типа «рост-продуктивность». Такое упрощение совершенно справедливо и на самом деле не имеет значения, какая модель скорости выбрана, если параметры скорости такие же, как и в условиях тестирования (обычно на лабораторном уровне). Однако этот подход приводит к неудачам при масштабировании или когда условия процесса меняются таким образом, что не отражаются в допущениях упрощенных моделей.

Таким образом, например, в то время как скорость выщелачивания в лабораторных экспериментах на колбах может быть определена как скорость выщелачивания минералов согласно уравнениям (8) и (9), она недостаточно верна при расчетах для реакторов промышленного масштаба, выщелачивающего подобный минерал. При наивысшей плотности пульпы (10-15 %), которая обычно применяется для промышленных реакторов, требуются более высокие волюметрические значения кислорода, чем в лабораторных экспериментах, в которых плотность пульпы достигает 1-5 %. В тоже время газо-жидкостный массоперенос может быть менее эффективным в крупномасштабных выщелачивающих реакторах (более низкое значение kLa в уравнении (5)) или обладать неоправданно высоким расходом энергии и требовать применения эффективных приспособлений газового распределения для достижения требуемых величин.

В большинстве операций промышленного биовыщелачивания в реакторах контроль общей скорости становится жестко регулируемым газожидкостной компонентой. По этой же причине конструкция мешалок с инженерной точки зрения имеет решающее значение, тогда как в лабораторных масштабах ее роль менее значительна либо игнорируется.

Кроме того, описываемый в уравнении (10) для динамического состояния и в уравнении (11) для стационарного положения, массовый баланс характерен для идеальных условий непрерывного гомогенного

процесса. Но на практике идеального перемешивания в чановом биовыщелачивании добиться невозможно.

Ниже приведем примеры некоторых моделей процессов биовыщелачивания в агитируемых условиях, в разной степени согласующихся с экспериментальными данными.

Модель Blancarte-Zurita и Branion описывала биовыщелачивание меди, железа и цинка из сульфидных минералов, учитывая влияние размера частиц. Авторами предлагалось, что плотность частиц (r), фактор их формы (a) и количество на единицу реакционного объема (N<sup>0</sup>), являлись постоянными. При этом предполагали, что исходный размер частиц уменьшался одновременно с ходом выщелачивания [6].

Скорость растворения одной единственной частицы выражали уравнением (12):

$$-\frac{dM}{dt} = -3\alpha\rho dD_{\rho}^{2}\frac{d(dD_{\rho})}{dt},$$
 (12)

где М — масса частицы и dD<sub>p</sub> — диаметр частицы.

Они преобразовывали скорость растворения меди в скорость растворения частицы. Однако чтобы ее получить, первая должна была быть выражена через весовую долю меди в концентрате (f<sub>c</sub>). Если количество частиц на единицу реакционного объема (N<sup>0</sup>) равно  $\frac{C_0}{\rho \alpha d D_{\rho 0}^3}$ ,

тогда скорость растворения частицы в выщелачивающей системе равна (уравнение 13):

$$\frac{\mathbf{r}_{chl.}}{\mathbf{f}_{c}} = \left(\frac{-\mathrm{d}\mathbf{M}}{\mathrm{d}t}\right) \left(\frac{\mathbf{C}_{0}}{\alpha\rho \mathbf{D}_{p0}^{3}}\right),$$
(13)

где C<sub>0</sub> и D<sub>ро</sub> – исходные масса концентрата и диаметр частицы.

Конечное интегрированное выражение модели выглядело следующим образом (уравнение 14):

$$\frac{\mathrm{d}\mathrm{D}_{\mathrm{p}}}{\mathrm{d}\mathrm{D}_{\mathrm{po}}} = \left(1 - \frac{\mathrm{at^{b}}}{\mathrm{f_{c}}\mathrm{C}_{\mathrm{0}}}\right)^{\frac{1}{3}},$$
(14)

где а и b — константы [6].

Модель Botane и соавторов учитывала гранулометрический состав в непрерывном биовыщелачивании в реакторах с мешалкой. Помимо биовыщелачивающего процесса, акцент делали на осаждении частиц. В основе лежали модель сжимающихся частиц (для выщелачивающей части) и модель кристаллизатора для удаления смешанных суспензий и смешанных продуктов (Mixed Suspension Mixed Product Removal (MSMPR) crystallizer model) (для осажденной части). Относительно последней модели было принято, что образующиеся при перенасыщении выщелачивающего раствора кристаллы изменяются в размере в пределах определенного диапазона. Пульпа как в чане, так и на выходе содержит все распределение по размерам от «зародышей» кристаллов до самых крупных их частиц. Явление выпадения в осадок определялось скоростью зарождения J (м<sup>-3</sup>с<sup>-1</sup>) и развитием поверхности частицы с ее ростом [5].

Частицы увеличиваются в диаметре х с постоянной скоростью G, выраженной как линейная скорость роста кристалла (мс<sup>-1</sup>) (уравнение 15):

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = \mathrm{G}\,.\tag{15}$$

Анализ MSMPR выполняется с предположениями о стабильных рабочих характеристиках и поэтому все производные по времени становятся равными нулю (в том числе для массового баланса), уменьшая баланс до (уравнение 16):

$$\frac{\mathrm{dn}}{\mathrm{dx}} = -\frac{\mathrm{n}}{G\tau},\tag{16}$$

где n(x) — функция распределения кристаллов по размерам (м<sup>-1</sup>м<sup>-3</sup>), а  $\tau$  — среднее время пребывания в реакторе (s). Решение уравнения дает n(x)dx — количество частиц, имеющих размер от x до x + dx, на единицу объема:

$$n(x) = \frac{J}{G}e^{\frac{x}{GT}}.$$
 (17)

Модель кристаллизатора MSMPR была адаптирована к рабочим параметрам биовыщелачивания. Анализ распределения осадков по размеру получали путем растворения осадков. Если f(x)dx -это частичная скорость подачи частиц диаметром от x до x + dx, то f(x) -это функция непрерывного их распределения по размерам в пульпе. Аналогичным образом могла быть определена функция непрерывного распределения продукта q(x) по размерам:

$$q(x) = \int_{0}^{\infty} \left(\frac{x}{x - Gt}\right)^{3} f(x - Gt)h(t)dt.$$
 (18)

Это уравнение объясняет тот факт, что осажденная частица, входящая в реактор с размером x-Gt, выйдет с размером x по истечении времени t. Коэффициент[x/(x-Gt)]<sup>3</sup> дает увеличение массы из-за кристаллизации, а h(t)dt представляет собой долю частиц, имеющих время пребывания между t и t + dt внутри реактора. Если рассматривается реактор с идеальным перемешиванием, то распределение времени пребывания h(t) определяется как:

$$h(t) = \frac{e^{-\frac{t}{\tau}}}{\tau}$$
 (19)

Интегрирование по времени пребывания дает функцию распределения продукта по размерам. Его легко вычислить, если все частицы имеют одинаковый размер х<sub>i</sub>. Функция распределения по размерам моноразмерных частиц использует скорость подачи f<sub>i</sub> класса размера i:

$$f_i(x) = f_i \delta(x - x_i), \qquad (20)$$

где  $\delta(x)$  — распределение Дирака.

Фактическое распределение частиц по размерам может быть представлено как конечный набор дискретных популяций одного размера. Диапазон размеров частиц разделен на большое количество равных конечных элементов [x<sub>i</sub> –  $\varepsilon/2$ , x<sub>i</sub> +  $\varepsilon/2$ ,], где  $\varepsilon$  – толщина элемента. Предполагается, что все частицы внутри этого интервала имеют одина-ковый размер x<sub>i</sub>. Для такого распределения начальной крупности функция гранулометрического состава продукта равна:

$$q(x) = q_0(x) + \sum_{i>0} q_i(x), \qquad (21)$$

где  $q_0(x)$  — формирование частиц за счет зарождения и роста внутри класса с наименьшим размером (уравнение 22), а  $q_i(x)$  — вклад класса размера сырья і (уравнение 23):

$$q_{0}(x) = \rho_{P} \frac{V_{p} J \pi}{G \tau} x^{3} e^{-\frac{x}{G \tau}}, \qquad (22)$$

$$q_{i}(x) = \frac{f_{i}}{G\tau} \left(\frac{x}{x_{i}}\right)^{3} e^{-\frac{x}{G\tau}}.$$
 (23)

Произведение Gт представляет собой среднее увеличение диаметра частиц, а  $\rho_p$ - плотность осадков (кгм<sup>-3</sup>). Интегрируя q(x) = = q<sub>0</sub>(x) +  $\sum_{i>0}$ q<sub>i</sub>(x) в интервале конечных элементов [x<sub>i</sub> -  $\varepsilon/2$ , x<sub>i</sub> +  $\varepsilon/2$ ,] частичный расход частиц в классе размеров і продукта равен:

$$q_j = q_{j0} + q_{jj} + \sum_{x_i < x_j} q_{ji}$$
 (24)

Первый член уравнения соответствует частицам, возникающим в результате зарождения в самом маленьком классе:

$$q_{j0} = \rho_{P}V_{p}J\frac{\pi}{6}(G\tau)^{3}I_{3}\left(\frac{x_{j}-\frac{\epsilon}{2}}{G\tau},\frac{x_{j}+\frac{\epsilon}{2}}{G\tau}\right).$$
(25)

Второй член учитывает увеличение массы за счет роста внутри того же класса:

$$\mathbf{q}_{jj} = \mathbf{f}_{j} \left( \frac{\mathbf{G}\tau}{\mathbf{x}_{j}} \right)^{3} \mathbf{e}^{\frac{\mathbf{x}_{j}}{\mathbf{G}\tau}} \mathbf{I}_{3} \left( \frac{\mathbf{x}_{j}}{\mathbf{G}\tau}, \frac{\mathbf{x}_{j} + \frac{\varepsilon}{2}}{\mathbf{G}\tau} \right).$$
(26)

Последний член соответствует частицам из наименьших классов по росту:

$$q_{jj}(x) = f_{j}\left(\frac{G\tau}{x_{j}}\right)^{3} e^{\frac{x_{j}}{G\tau}} I_{3}\left(\frac{x_{j}-\frac{\varepsilon}{2}}{G\tau},\frac{x_{j}+\frac{\varepsilon}{2}}{G\tau}\right).$$
(27)

Функция  $I_3(\alpha,\beta)$  определяется как (28):

$$I_{n}(\alpha,\beta) = \int_{\alpha}^{\beta} y^{n} e^{-y} dy = \alpha^{n} e^{-\alpha} - \beta^{n} e^{-\beta} + nI_{n-1}(\alpha,\beta) \cdot$$
(28)

Преобразование экспериментального распределения по размерам в дискретные моноразмерные классы, как определено выше, авторы осуществляли с использованием лог-линейной интерполяции совокупного распределения и аппроксимации Годена — Шумана для размеров ниже фракции самого тонкого сита. Чтобы свести к минимуму численное отклонение из-за дискретизации, при выборе  $\varepsilon$  принимали во внимание диапазон размера загружаемого материала, «ширину» размера различных классов и увеличение среднего диаметра Gt.

Количество осажденного материала определяли через разницу между расходами продукта и подачи. Количество выпадающих в осадок жидких компонентов рассчитывали с использованием уравнений материального баланса химических реакций, в которых два или более компонента реагируют с образованием осадков [5]. Модель Konishi и Katoh была создана для биовыщелачивания пирита. Авторы установили, что растворение минерала происходит медленнее, чем прикрепления бактерий. При этом в ходе процессов всегда устанавливается равновесие бактериальной адсорбции. В основе модели заложен процесс окисления в присутствии *T. ferrooxidans* (сейчас *At. ferrooxidans*) в прикрепленном к поверхности пирита и в свободноплавающем состоянии [6].

Принимая во внимание, что рост, адсорбция и десорбция микроорганизмов может встречаться одновременно в ходе растворения, скорость роста адсорбированных бактерий считали пропорциональной производству адсорбированных клеток и поверхностной фракции, которая не захватывается бактериями ( $\theta_{v}$ ):

$$\theta_{\rm V} = (X_{\rm Am} - X_{\rm A}) / X_{\rm Am} , \qquad (29)$$

где Х<sub>Ат</sub> – максимальная способность к адсорбции.

Авторами пренебрегалась роль химического растворения пирита в ходе биовыщелачивания. Кроме того, акцент был сделан только на прямой микробный механизм в качестве основного процесса выщелачивания пирита. Поскольку двухвалентное железо легко окисляется бактериями и его концентрация почти незначительна, скорость образования закисного железа принималась за ноль. Общая концентрация клеток на единицу объема твердожидкой смеси (X<sub>T</sub>) выражалась как сумма концентрации клеток в жидкой фазе и на твердой поверхности (уравнение 30):

$$\mathbf{X}_{\mathrm{T}} = \mathbf{X}_{\mathrm{A}} \left(\frac{\mathbf{W}_{\mathrm{0}}}{\mathbf{V}}\right) \left(\frac{\mathbf{W}}{\mathbf{W}_{\mathrm{0}}}\right)^{2/3} + (1 - \varphi) \mathbf{X}_{\mathrm{F}}, \qquad (30)$$

где W<sub>0</sub> — исходная масса (вес) твердых частиц, W — масса (вес) твердых частиц в определенное время, V — объем твердожидкой смеси,  $\phi$  — объемная концентрация частиц в смеси  $\left(\frac{W}{W_0}\right)^{2/3}$  (увеличение пло-

щади поверхности твердых частиц благодаря растворению).

В культуре периодического режима общая скорость роста равна скорости роста адсорбированных (r<sub>X<sub>A</sub></sub>) и свободных (r<sub>X<sub>E</sub></sub>) бактерий:

$$\frac{\mathrm{dX}_{\mathrm{T}}}{\mathrm{dt}} = \mathbf{r}_{\mathrm{X}_{\mathrm{A}}} + \mathbf{r}_{\mathrm{X}_{\mathrm{F}}} \,. \tag{31}$$

При этом скорости роста адсорбированных и свободных клеток бактерий равны:

$$\mathbf{r}_{\mathbf{X}_{A}} = \mu_{A} \mathbf{X}_{A} \theta_{V} \left( \mathbf{W}_{0} / \mathbf{V} \right) \left( \frac{\mathbf{W}}{\mathbf{W}_{0}} \right)^{2/3},$$
(32)

$$r_{X_{F}}=\mu_{F}X_{F}\left(1-\phi\right). \tag{33}$$

Предполагалось, что растворение твердых частиц зависит от роста адсорбированных бактерий. Скорость этого процесса выражали следующим образом:

$$\frac{\mathbf{r}_{X_{A}}}{\mathbf{Y}_{X_{A_{X}}}} = -\left(\frac{1}{V}\right)\left(\frac{dW}{dt}\right),$$
(34)

где Y<sub>X<sub>AS</sub></sub> – прирост адсорбированных бактерий, который может быть определен как:

$$Y_{X_{A_{S}}} = \left[ \left( X_{T} - X_{T_{0}} \right) V - \left( W_{0} - W \right) f_{F} Y_{X_{F_{F_{0}}^{2}}} \right] / \left( W_{0} - W \right), \quad (35)$$

где Y<sub>X<sub>F/Fe<sup>2+</sup></sub> и f<sub>F</sub> являются приростом свободных бактерий в жидкости и массовая доля железа в пирите, соответственно. Т.к. скорость образования двухвалентного железа равна нулю:</sub>

$$(1-\varphi)\left(\frac{d\left[\mathsf{F}e^{2+}\right]}{dt}\right) = -\left(\frac{f_{\mathsf{F}}}{V}\right)\left(\frac{dW}{dt}\right) - \frac{r_{\mathsf{X}_{\mathsf{F}}}}{Y_{\mathsf{X}_{\frac{\mathsf{F}}{/\mathsf{F}e^{2+}}}}} = 0$$
(36)

или

$$r_{X_{F}} = -Y_{X_{\frac{F}}{F_{F}e^{2+}}}\left(\frac{f_{F}}{V}\right)\left(\frac{dW}{dt}\right)$$
(37)

из предыдущих уравнений следовало, что:

$$\mathbf{r}_{\mathbf{X}_{\mathsf{F}}} = \mathbf{f} \left( \frac{\mathbf{Y}_{\mathbf{X}_{\frac{\mathbf{F}}{\mathbf{F}_{\mathsf{F}}^{2+}}}}}{\mathbf{Y}_{\mathbf{X}_{\frac{\mathbf{A}}{\mathbf{A}}}}} \right) \mathbf{r}_{\mathbf{X}_{\mathsf{A}}} \,. \tag{38}$$

Исходя из этих динамических математических уравнений, дифференциальные уравнения могли выглядеть следующим образом:

$$\frac{dX_{T}}{dt} = r_{X_{A}} \left( 1 + \frac{f_{F}Y_{X_{F_{F}e^{2+}}}}{Y_{X_{H}}} \right),$$
(39)

$$\frac{dX_{T}}{dt} = \mu_{A}X_{A}qv\left(\frac{W_{0}}{V}\right)\left(\frac{W}{W_{0}}\right)^{2/3}\left(1 + \frac{f_{F}Y_{X_{F/e^{2+}}}}{Y_{X_{5/2}}}\right),$$
(40)

$$(1 - \phi) \left( \frac{d \left[ \text{Fe} \right]_{\text{T}}}{dt} \right) = - \left( \frac{f_{\text{F}}}{V} \right) \left( \frac{dW}{dt} \right) - \left| \frac{f_{\text{F}}}{\left( Y_{X_{A_{\text{S}}^{\text{H}}}} + f_{\text{F}} Y_{X_{F_{\text{Fe}^{2+1}}}} \right)} \right| \left( \frac{dX_{\text{T}}}{dt} \right) \text{ [6]. (41)}$$

Г

Модель Sanmugasunderam и Branion касалась непрерывного процесса с T. ferrooxidans и цинковым концентратом. Авторы допускали, что необходимым для микробного выщелачивания является адсорбция бактерий на поверхность минерального субстрата и что окисление растворенного двухвалентного железа незначительно. Было принято динамическое равновесие между прикрепленными и свободными клетками. Скорость бактериальной адсорбции считали пропорциональной числу свободных клеток и площади поверхности. Скорость бактериальной десорбции принимали как пропорциональную бактериальной концентрации на поверхности. Было обнаружено, что количество фиксированных бактерий равно:

$$X_{A} = \frac{\left(A + X_{T}\theta + K\right) \pm \left[\left(A + X_{T}\theta + K\right)^{2} - \theta X_{T}A\right]^{\frac{1}{2}}}{2\theta},$$
 (42)

где А — площадь поверхности,  $\theta$  — площадь поверхности, занятая бактериями, К — равна КD / К. Если скорость роста ( $r_{X_T}$ ) принималась пропорциональной концентрации прикрепленных клеток, тогда скорость роста адсорбированных клеток:

$$\mathbf{r}_{\mathbf{X}_{A}} = \mu \mathbf{X}_{A} \,. \tag{43}$$

1/

Эта модель была протестирована в трех вариантах: один реактор без возврата в оборот, два реактора без возврата в оборот и два реактора с возвратом в оборот [6].

Модель Hanson предсказывала скорость растворения концентрата халькопирита до появления осадков ярозита. Были сделаны следующие некоторые допущения, основанные на эмпирических наблюдениях бактериальной активности в выщелачивающей системе: рост бактерий вытекает из кинетики уравнения Моно, массообмен кислорода и всех других питательных веществ, необходимых для роста микроорганизмов, не является ограничивающим фактором и некоторое количество бактерий становится адсорбированным на поверхности халькопирита [6].

Рост прикрепленных бактерий описывали следующим образом:

$$\frac{\mathrm{dX}_{A}}{\mathrm{dt}} = \mu_{\mathrm{m}} \mathrm{X}_{A} \,. \tag{44}$$

Значения  $\mu_{\rm m}$  для свободных и адсорбированных бактерий обязательно совпадали; было использовано только одно значение. Прикрепление клеток допускалось как неспецифическое и как функция от общего числа клеток (свободных и прикрепленных). Следующие уравнения описывали число свободных и адсорбированных клеток соответственно:

$$X_{F} = (1 - K_{b})X_{T}, \qquad (45)$$

$$X_{A} = K_{b}X_{T}, \qquad (46)$$

где К<sub>b</sub> — коэффициент распределения. Общая скорость роста бактерий была получена в соответствии со следующим уравнением (47):

$$\frac{dX_{T}}{dt} = \mu_{m}X_{T}\left[\frac{\left(1-K_{b}\right)}{K_{s}+\left[Fe^{2+}\right]}\left[Fe^{2+}\right]+K_{b}\right].$$
(47)

Рост микроорганизмов зависел главным образом от источников энергии — серы и двухвалентного железа.

Прикрепленные бактерии ответственны за выщелачивание халькопирита со скоростью растворения (r<sub>chl</sub>), которая соответствовала уравнению (48):

$$r_{chl.} = \frac{\mu_m X_A}{Y_{X_{A_s}}}$$
 (48)

Свободные бактерии окисляли двухвалентное железо до трехвалентного со скоростью (r<sub>Fe</sub><sup>3+</sup>):

$$r_{Fe^{3+}} = \frac{\mu_m X_F \left[Fe^{2+}\right]}{Y_{X_{F_{e^{2+}}}}\left(\left[Fe^{2+}\right] + K_S\right)}.$$
(49)

 $Y_{X_{\text{F/Fe}^{2+}}}$  и  $Y_{X_{\text{A/S}}}$  — прирост бактерий *T. ferrooxidans* на двухвалентном железе и халькопирите соответственно. Из-за различия в доступности двухвалентного железа и халькопирита значения этих двух параметров не обязательно могли быть одинаковыми. Поскольку модели

зависели от этих параметров, приросты рассматривались как два отдельных и неодинаковых значения.

Выщелачивание халькопирита трехвалентным железом осуществляли в соответствии с уравнением: CuFe<sub>2</sub>S + 4Fe<sup>3+</sup>  $\rightarrow$  Cu<sup>2+</sup> + 5Fe<sup>2+</sup> + 2S<sup>0</sup>. Скорость этой реакции являлась функцией доступной площади и концентрации трехвалентного железа:

$$\mathbf{r}_{\text{ind.}} = \left(\boldsymbol{\theta}_{V} - \mathbf{X}_{A}\boldsymbol{\theta}\right)\mathbf{K}_{f}\left[\mathbf{F}\mathbf{e}^{3+}\right], \tag{50}$$

где  $\theta$  — заселенная площадь поверхности минералов на единицу массы бактерий. К<sub>f</sub> — константа скорости уравнения окисления халькопирита трехвалентным железом. Принимая за сферическую форму частиц, тогда:

$$\theta = 1 - \left(\frac{W}{W_0}\right)^{2/3} \theta_0, \qquad (51)$$

где  $\theta_0$  — исходная площадь поверхности.

Конечные выражения для катионов металлов меди, двух- и трехвалентного железа, могли быть получены посредством следующих уравнений массового баланса:

$$\frac{\mathrm{dCu}^{2+}}{\mathrm{dt}} = \mathbf{r}_{\mathrm{chl.}} + \mathbf{r}_{\mathrm{ind.}}, \qquad (52)$$

$$\frac{dFe^{2+}}{dt} = 5r_{ind.} - 4r_{Fe^{3+}},$$
 (53)

$$\frac{dFe^{3+}}{dt} = r_{chl.} - 4r_{ind.} + 4r_{Fe^{3+}}$$
 [6]. (54)

*Модель Myerson и Kline* описывала непрерывное биовыщелачивание пиритной серы из угля. Процесс проводили при скоростях разбавления в диапазоне от 0,02 до 0,11 ч<sup>-1</sup>, площадях поверхности угля от 0,25 до 1,0 м<sup>2</sup>мл<sup>-1</sup> [6].

Баланс биомассы был описан следующим образом:

$$QX_{F} + Q_{S}X_{A} = \mu_{A}X_{A}\theta_{0} + \mu_{F}X_{F}V, \qquad (55)$$

где Q — расход (объемная скорость потока),  $\theta_0$  — общая исходная площадь поверхности твердого субстрата, Q<sub>S</sub> — расход удельной поверхности твердого субстрата (surface area flow rate) и V — объем реактора. В правой части уравнения представлена скорость роста бактерий, в то время как в левой части — скорость, при которой бактерии удаляются из системы. Поделив на V и  $\theta_0$  и учитывая, что Q/V = D, авторы предложили следующее выражение:

$$\mathsf{D} = \frac{\mu_{\mathsf{A}} \mathsf{X}_{\mathsf{A}} \theta_{\mathsf{0}} + \mu_{\mathsf{F}} \mathsf{X}_{\mathsf{F}} \mathsf{V}}{\mathsf{X}_{\mathsf{F}} \mathsf{V} + \mathsf{X}_{\mathsf{A}} \theta_{\mathsf{0}}} \,. \tag{56}$$

Муеrson и Kline предположили, что скорости разбавления жидкого (D) и твердого ( $D_s$ ) были одинаковыми. При этом брали в расчет, что удельная скорость роста *T. ferrooxidans* в растворе двухвалентного железа описывается уравнением Моно:

$$\mu_{\mathsf{F}} = \frac{\mu_{\mathsf{m}\left[\mathsf{Fe}^{2+}\right]}}{\mathsf{K}_{\mathsf{S}} + \left[\mathsf{Fe}^{2+}\right]}.$$
(57)

При подстановке данного уравнения получали выражение (58):

$$\mathsf{D} = \frac{\mu_{\mathsf{A}} \mathsf{X}_{\mathsf{A}} \theta_{\mathsf{0}}}{\mathsf{X}_{\mathsf{F}} \mathsf{V} + \mathsf{X}_{\mathsf{A}} \theta_{\mathsf{0}}} + \frac{\mu_{\mathsf{m}[\mathsf{F}e^{2+}]}}{[\mathsf{X}_{\mathsf{F}} \mathsf{V} + \mathsf{X}_{\mathsf{A}} \theta_{\mathsf{0}}][\mathsf{K}_{\mathsf{S}} + [\mathsf{F}e^{2+}]]}.$$
 (58)

Согласно собственным исследованиям, авторы моделировали скорость адсорбции *T. ferrooxidans* на поверхности угля посредством необратимых кинетических реакций второго порядка:

$$\frac{\mathrm{d}X_{\mathrm{F}}}{\mathrm{d}t} = -K_{\mathrm{A}} \left[ X_{\mathrm{F}} \right] A , \qquad (59)$$

где A =  $\theta_0$  / V.

Концентрация бактерий в растворе могла быть определена как разница между исходным их количеством в растворе ( $[X_F]_0$ ) и количеством прикрепленных клеток ( $[X_A]$ ), которые адсорбируются на поверхность твердого субстрата:

$$[X_F] = [X_F]_0 - [X_A],$$
(60)

$$[A] = [A]_0 - \theta[X_A], \tag{61}$$

где  $[A]_0$  — исходная площадь поверхности твердого вещества в растворе и  $\theta$  — эффективная площадь поверхности, заселенная бактериями. Значения могут быть определены экспериментально для конкретного типа угля.

При подстановке данных уравнений в выражение скорости адсорбции получали:

$$\frac{\mathrm{d}X_{\mathrm{A}}}{\mathrm{d}t} = \mathsf{K}_{\mathrm{A}} \left[ \left( \mathsf{X}_{\mathrm{F0}} \right) - \left( \mathsf{X}_{\mathrm{A}} \right) \right] \left[ \left( \mathsf{A} \right)_{\mathrm{0}} - \theta \left( \mathsf{X}_{\mathrm{A}} \right) \right].$$
(62)

Уравнения (58) и (62) описывают бактериальный рост и переход бактерий между фазами.

После интегрирования выражение выглядело следующим образом:

$$K_{A^{t}} = \frac{1}{\left[A\right]_{D} - \theta\left[X_{F}\right]_{D}} \ln \left[\frac{\left[X_{F}\right]_{D}\left(\left[A\right]_{D} - \theta\left[X_{A}\right]\right)}{\left[A\right]_{D}\left(\left[X_{F}\right]_{D} - \left[X_{A}\right]\right)}\right].$$
 (63)

где K<sub>A</sub> — кинетическая константа, которая может быть экспериментально определена для конкретного типа угля. Данное уравнение разрешало вычислять концентрацию микроорганизмов на поверхности частиц угля как функцию времени посредством измерения количества бактерий в растворе.

Скорость биовыщелачивания выражали как:

$$r_{py} = \frac{\mu_A X_A A}{Y_{X_{A_{A}}}}$$
 [6]. (64)

Модель Chang и Myerson описывала систему непрерывного биовыщелачивания пирита *T. ferrooxidans*. Эта модель учитывала роль свободных и прикрепленных клеток и действие двухвалентного железа. Согласно работе авторов, концентрация прикрепленных клеток являлась функцией первого порядка. Удельная скорость роста прикрепленных бактерий увеличивалась с повышением скорости растворения твердого вещества и уменьшалась с увеличением площади поверхности пирита и концентрации двухвалентного железа [6].

*Модель Andrews* касалась разложения пирита в упрощенной форме. Предварительные экспериментальные результаты показали, что пирит необязательно разрушается стехиометрически до 2 молей серы и 1 моля железа. Для объяснения нестехиометрического разрушения Andrews рассматривал минерал как твердый изменчивый состав  $Fe_{(1-y)}S_{y}$ , в котором  $y - фракция атомов серы. Он также допускал, что пирит имеет постоянную молярную плотность <math>\rho_{py}$ , а атомы серы свободно приникают через минерал. Это согласуется с уравнением диффузии [6]:

$$\mathsf{D}_{\mathsf{i}}\frac{\mathsf{d}^2\mathsf{y}}{\mathsf{d}z^2} = \frac{\mathsf{d}\mathsf{y}}{\mathsf{d}\mathsf{t}}\,,\tag{65}$$

где D<sub>i</sub> — коэффициент диффузии (диффузионная способность) атомов серы, рассматриваемый как константа в пирите и не зависящий от локального состава. Кроме того, существует его зависимость от кристаллической решетки пирита.

Коэффициент диффузии в уравнении требует следующих условий: первое связано с исходным составом пирита, два других — с радиусом частицы.

$$t = 0 \quad y = \frac{2}{3}$$
 (66)

$$z = 0 \qquad \frac{dy}{dz} = 0 \tag{67}$$

$$z = L - D_i \frac{dy}{dz} - y \frac{dL}{dt} = \frac{r_s}{r_{py}}, \qquad (68)$$

где L — толщина пирита и z — дистанция от включения пиритной основы.

В этой модели Andrews постарался представить биохимические реакции, вовлекаемые в разложение минерала. Он разделил процесс на три стадии:

1-ая — окисление поверхности пирита ионами трехвалентного железа;

2-ая — окисление бактериями образованного двухвалентного железа;

3-ая — окисление элементарной серы.

Во второй части этой модели Andrews описал скорость биохимических реакций, вовлеченных в разрушение пирита. Один моль двухвалентного железа удалялся из реакции первой стадии и 1 моль серы удалялся из реакции третьей стадии. При этом скорость разрушения пирита такова:

$$-\rho \frac{dL}{dt} = \mathbf{r}_{\rm py} + \mathbf{r}_{\rm s} \,, \tag{69}$$

где  $\mathbf{r}_{\rm s}$  и  $\mathbf{r}_{\rm py}$  — скорости реакций третьей и первой стадии соответственно.

Скорость реакции первой стадии (r<sub>py</sub>) вычислял согласно уравнению (70):

$$r_{py} = K_{s} (1 - y_{i}) f(Fe^{3+}),$$
 (70)

где f(Fe<sup>3+</sup>) — функция, описывающая изменения в скорости реакции первой стадии с растворенной концентрацией железа.

В отсутствии ингибиторов и ограничения массообмена кислорода и углекислого газа, метаболические скорости реакций второй и третьей стадий являлись функциями pH, концентраций железа и серы.

$$r_{Fe^{2+}} = \frac{X_{Fe}A[Fe^{2+}]\overline{q}_{Fe}(pH)}{K_{s}+[Fe^{2+}]},$$
(71)

$$\mathbf{r}_{s} = \mathbf{X}_{y} \mathbf{y}_{i} \overline{\mathbf{q}}_{s} \left( \mathbf{p} \mathbf{H} \right), \tag{72}$$

где q<sub>Fe</sub>(pH) и q<sub>S</sub>(pH) — максимальные удельные скорости окисления как функция pH для железа и серы соответственно. Последняя может быть обнаружена в экспериментах с чистой серой.

 $X_{Fe}$  и  $X_y$  — концентрации железо- и сероокисляющих бактерий, определяемые клетками на единицу объема жидкости для  $X_{Fe}$  и на единицу площади поверхности для  $X_y$ . Andrews заключил, что адсорбированные клетки — это и серо- и железоокисляющие бактерии. Данное допущение предполагало, что  $X_y$  могла быть идентифицирована с концентрацией адсорбированных клеток, а  $X_{Fe}$  могла быть отождествлена с общей концентрацией клеток.

Все эти уравнения описывали только кинетики разрушения части пирита. Кроме того, для полного описания модели всего процесса разложения необходима была следующая информация:

1) геометрия пирита;

2) распределение бактерий между жидкой и твердой фазами (пиритом и остальной минеральной поверхностью);

 уравнения сохранения массы, которые описывают тип процесса (периодический режим, хемостат и др.).

Таким образом, очевидно, что математическое описание даже простого эксперимента в периодическом режиме в присутствии бактерий *T. ferrooxidans* и гомогенных пиритных частиц — довольно сложный процесс.

Согласно Andrews, полная модель могла быть получена путем преобразования нескольких вышеперечисленных уравнений в безразмерные переменные:

$$E\frac{d^2y}{dz} = \frac{dy}{dt'},$$
 (73)

$$-\frac{dL'}{dt'} = R(1-y_i) + y_i.$$
(74)

При t' = 0 L' = 1 
$$y = \frac{2}{3}$$
. (75)

При Z' = 0 
$$\frac{dy}{dZ'}$$
. (76)

315

При Z' = L' 
$$-E\frac{dy}{dZ'} = y_i(1-y_i)(1-R),$$
 (77)

где L' = L/L<sub>0</sub> и L<sub>0</sub> – это исходная толщина пирита, t' =  $\frac{X_y \overline{q}_s (pH) t}{r_{py} L_0}$ 

и Z'= Z/L<sub>0</sub>.

Полная модель содержала две важные безразмерные группы: E, которая являлась параметром, описывающим значение эффектов диффузии в твердом веществе ( $D_i / X_y q_S (pH) L_0$ ) и R, которая являлась отношением скорости окисления пирита к скорости окисления серы. При значениях R < 1 предпочтительно окислялась сера, и только увеличение в концентрации Fe<sup>3+</sup> могло увеличивать скорость разрушения. Но для значений R > 1 предпочтительно окислялись ионы Fe<sup>2+</sup>, а S оставалась до конца процесса.

При условии квазистационарного состояния могла быть получена следующая скорость потребления (расхода) пирита:

$$r_{py} = p\left(-\frac{dL}{dt}\right) = \frac{3K_{s}f(Fe^{3*})\overline{q}_{s}X_{y}}{\overline{q}_{s}X_{y} + 2K_{s}f(Fe^{3*})}.$$
(78)

Согласно Haddadin и соавторов, *модель Andrews* имела репрезентативный подход к диффузии атома сквозь частицу в ходе нестехиометрического разрушения пирита. Однако в ней не учитывались топографические особенности на поверхности минерала, и она не представляла интереса для биовыщелачивания [6].

Логистическое уравнение Pinches и соавторов использовали для сравнения и характеристики кинетики непрерывных и периодических систем. Скорость субстратного биоокисления ( $\theta_V = (X_{Am} - X_A)/X_{Am}$ ) в их уравнении 79 выражалась как процент биоконверсии сульфидного субстрата.

$$r_{py} = k_f \Pi [1 - (\Pi / \Pi_m)].$$
(79)

Данное уравнение использовали в других работах для определения оптимальной конфигурации биореактора в каскаде и для предсказания его работы [6].

Модели Ahmadi и соавторов описывали традиционное и электрохимическое биовыщелачивание высокосортных сложных сульфидных руд меди или флотационных концентратов в изотермических реакторах с мешалкой. В основе моделей была заложена общая форма кинетики выщелачивания минерала, которая могла быть описана термической, химической и топологической функциями в соответствии с уравнением (80) [4]:

$$r_{j} = \frac{dX_{j}}{dt} = K_{j}(T)f_{j}(C)g_{i}(d_{0}, X_{j}), \qquad (80)$$

где индекс ј означает вид минерала (ковеллин, халькоцит, борнит, халькопирит и пирит), Х — преобразование минерала, К(Т) — константа скорости, которая являлась функцией температуры и размера частиц первоначального минерала, f(C) — функция состава раствора, в том числе содержащего трехвалентное железо, двухвалентное железо и протоны водорода и т.д. и g(X) — полуэмпирическая функция фракции непрореагировавшего минерала, которая представляла изменение топологии минеральной поверхности в ходе выщелачивания.

Тепловую функцию K(T) в уравнении могли выражать уравнением Аррениуса следующим образом:

$$K(T) = k_{ref} exp\left(-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right),$$
(81)

где Т<sub>ref</sub> и k<sub>ref</sub> — значения температуры и кинетической константы, E<sub>a</sub> — энергия активации (КДж /моль), а R — газовая постоянная (КДж/кмоль/К).

Обычно сульфиды металлов растворяются посредством окисления трехвалентным железом в растворе согласно уравнению (4), в котором Ме — ион двухвалентного металла, такой как Cu<sup>2+</sup>.

Аhmadi и др. [4] предполагали, что реакция выщелачивания минералов имеет электрохимическую природу и уравнение (4) являлось результатом двух одновременно протекающих на поверхности минерала при смешанном потенциале (E) полуреакций: MS  $\leftrightarrow$  M<sup>2+</sup> + S + 2e<sup>-</sup> и Fe<sup>3+</sup> + e<sup>-</sup>  $\leftrightarrow$  2Fe<sup>2+</sup>.

Топологическая функция представляла собой простое экспоненциальное выражение непрореагировавшей фракции:

$$g(X) = (1 - X)^{\varphi}.$$
 (82)

В зависимости от значения φ это уравнение могло представлять выщелачивание частицы любой топологии — от однородных сфер до широкого спектра форм зерна. Если предполагалось, что минеральные частицы имели сферическую форму и уменьшались в размере со скоростью, пропорциональной выщелачиванию, значение могло равняться 2 / 3 (модель сжимающейся сферы). Оно также могло достигать 3, когда распределение эффективного размера зерна было особенно велико. Размер частиц служил критическим параметром при описании топологии. Интегрируя параметр в топологическое уравнение с общей константой скорости (k<sub>i</sub>), получали следующее уравнение:

$$k_{j} = k_{0}a(d_{0}).$$
 (83)

В моделировании данного распределения частиц параметр скорости k<sub>j</sub> калибровался для этого распределения и не должен был определяться как функция размера частиц, если экспериментальные данные недоступны для других распределений [4].

Модель Vilcaez и соавторов посвящена биовыщелачиванию халькопирита термофильными микроорганизмами. Процесс рассматривали как электродный. Поскольку электродные процессы представляют собой гетерогенные химические реакции, в которых происходит перенос заряда из одной фазы в другую, общие правила для кинетики сохраняются. В соответствии с этими правилами при выщелачивании минералов, таких как халькопирит, анодная парциальная плотность тока (i<sub>a</sub>) (скорость окисления) могла быть выражена как [9]:

$$i_{a} = z_{a} F k_{a}^{"} \left[ M^{Za+} \right] exp \left( -\frac{U_{a}}{RT} \right).$$
(84)

Для плотности катодного тока (i<sub>c</sub>) (скорость восстановления), определяющей электрический баланс ионов металлов:

$$i_{c} = z_{c} F k_{c}^{"} \left[ M^{Zc+} \right] exp \left( -\frac{U_{c}}{RT} \right), \qquad (85)$$

где  $M^{Z_{a^+}}$  — содержание ионов металлов в минерале,  $M^{Z_{c^+}}$  — содержание ионов металлов в непосредственной близости от минерала,  $U_a$  — энергии активации окисления минерала,  $U_c$  — энергии активации восстановления минерала,  $z_a$  — число электронов, перенесенных в анодной реакции,  $z_c$  — число электронов, перенесенных в катодной реакции,  $k_a^{"}$  и  $k_c^{"}$  — константы.

В отсутствие электрических полей или ферментативной активности микроорганизмов на границе раздела фаз скорость реакции определялась бы значением энергий термохимической активации ( $U_a^0, U_c^0$ ):  $U_a = U_a^0$ ,  $U_c = U_c^0$ . Однако электрические поля и ферментативная активность термофилов изменяют энергетические отношения между соединениями, участвующими в переносе заряда. Чтобы установить, насколько энергия активации переноса заряда изменяется под их влиянием, был

введен коэффициент переноса (а). В случае биовыщелачивания коэффициент а будет определять изменение энергии активации из-за разности электрических потенциалов (Dw), индуцированной полями или микроорганизмами. Когда потенциал металла выше, чем потенциал раствора из-за  $\Delta \psi$ , энергия ионов на поверхности минерала увеличивается за счет zF $\Delta \psi$ . Следовательно, энергия активации анодного процесса уменьшается посредством  $\alpha zF\Delta \psi$ , тогда как энергия активации катодного процесса увеличивается на  $(1 - \alpha)zF\Delta \psi$ . Таким образом, для энергий катодной и анодной активации имели:

$$U_{a} = U_{a}^{0} - \alpha z F \Delta \psi, \qquad (86)$$

$$U_{c} = U_{c}^{0} + (1 - \alpha)zF\Delta\psi.$$
(87)

При замене уравнений, соответственно, были получены следующие выражения для анодной (i<sub>a</sub>) и катодной (i<sub>c</sub>) парциальных плотностей тока:

$$i_{a} = k_{a} \left[ M^{Za+} \right] exp\left( \frac{\alpha z_{a} FE}{RT} \right),$$
(88)

$$i_{c} = -k_{c} \left[ M^{Z_{c+}} \right] exp\left( \frac{(1-\alpha)z_{c}FE}{RT} \right),$$
(89)

где F — константа Фарадея, E — электродный потенциал и R — газовая постоянная. Выражения для k<sub>a</sub>' и k<sub>c</sub>' включали константы k<sub>a</sub>'' и k<sub>c</sub>'' и разность электрических потенциалов ( $\Delta \psi$ ), а также энергии химической активации анода (U<sub>a</sub>) и катода (U<sub>c</sub>). Для простоты их значения брались как постоянные.

На основании вышеперечисленных формул авторы привели уравнения для окисления (анодного растворения) и восстановления (катодного растворения) халькопирита. Плотность тока при анодном растворении халькопирита определялась выражением:

$$i_{a} = k_{1} \left( \frac{\left[ Fe^{3+} \right]}{\left[ Fe^{2+} \right]} \right)^{n} \left( \frac{k_{c} \left[ Fe^{3+} \right]}{k_{1} \left( \frac{\left[ Fe^{3+} \right]}{\left[ Fe^{2+} \right]} \right)^{n} + k_{a} \left[ Fe^{2+} \right]} \right)^{\alpha}, \quad (90)$$

где k<sub>1</sub> — коэффициент скорости реакции в окислении халькопирита.

При катодном растворении плотность тока выражали как:

$$i_{c} = k_{2} \left( \frac{\left[ Fe^{2+} \right]}{\left[ Fe^{3+} \right]} \right)^{m} \left( \frac{k_{a} \left[ Fe^{2+} \right]}{k_{c} \left[ Fe^{3+} \right] - k_{2} \left( \frac{\left[ Fe^{2+} \right]}{\left[ Fe^{3+} \right]} \right)^{m}} \right)^{(1-\alpha)}.$$
 (91)

В отличие от анодного катодное растворение халькопирита уменьшалось с увеличением концентрации Fe<sup>3+</sup> и увеличивалось с ростом Fe<sup>2+</sup>.

Согласно авторам, с электрохимической точки зрения одновременное окисление и восстановление халькопирита или любого другого сульфидного минерала представляется маловероятным. Однако из-за сложности определения момента, в который происходит переход от окислительного к восстановительному состоянию, чистая скорость выщелачивания халькопирита предполагалась равной суммарной скорости этих процессов (окисления и восстановления). Действительно, это выражение не нарушает электрохимических принципов. Параметром, определяющим скорости анодной и катодной реакции в модели, служил уровень [Fe<sup>3+</sup>] / [Fe<sup>2+</sup>] в растворе. Анодная реакция увеличивалась с повышением уровня [Fe<sup>3+</sup>] / [Fe<sup>2+</sup>], а катодная реакция — с уменьшением [Fe<sup>3+</sup>] / [Fe<sup>2+</sup>]. Следовательно, анодная и катодная реакции халькопирита не полностью перекрывались, а в основном протекали одна за другой.

Скорость выщелачивания минерала из-за его анодной или катодной реакции с учетом закона Фарадея была представлена следующим образом:

$$\mathbf{r} = \mathbf{n}_0 \frac{d\mathbf{X}}{d\mathbf{t}} = \mathbf{i}_a \frac{\mathbf{A}}{\mathbf{z}_a \mathbf{F}} + \mathbf{i}_c \frac{\mathbf{A}}{\mathbf{z}_c \mathbf{F}} = \mathbf{A} \left( \frac{\mathbf{i}_a}{\mathbf{z}_a \mathbf{F}} + \frac{\mathbf{i}_c}{\mathbf{z}_c \mathbf{F}} \right),$$
(92)

где A — площадь поверхности минерала, n<sub>0</sub> — начальная молярная концентрация халькопирита в растворе и X — молярный переход халькопирита в растворенную медь.

Катодная плотность тока ( $i_c$ ) вышеописанного уравнения соответствовала плотности тока комбинированного восстановления халькопирита до халькоцита и окисления халькоцита, при котором выделялась медь. Следовательно, количество электронов, перенесенных при катодном растворении халькопирита ( $z = z_c$ ), равно количеству электронов, перенесенных при анодном растворении халькопирита ( $z = z_a$ ). Для представления скорости перехода из-за анодной или катодной реакции использовали модель сжимающейся сферы:

$$\frac{\mathrm{dX}}{\mathrm{dt}} = \frac{\mathrm{6M}_{\mathrm{cpy}}}{\rho \mathrm{d}_{0}} \left(1 - \mathrm{X}\right)^{2/3} \left(\frac{\mathrm{i}_{\mathrm{a}}}{\mathrm{zF}} \frac{\mathrm{i}_{\mathrm{c}}}{\mathrm{zF}}\right), \tag{93}$$

где M<sub>сру</sub> — молекулярная масса халькопирита, ρ — массовая плотность халькопирита и d<sub>0</sub> — исходный диаметр частицы.

Таким образом, подставляя выражения, было получено следующее кинетическое уравнение для биовыщелачивания халькопирита:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{6M_{cpy}}{\rho d_0} (1-X)^{\frac{2}{3}} \left\{ \frac{1}{2F} \left( \frac{\left[Fe^{3+}\right]}{\left[Fe^{2+}\right]} \right)^n \left( \frac{k_c \left[Fe^{3+}\right]}{k_1 \left( \frac{\left[Fe^{3+}\right]}{\left[Fe^{2+}\right]} \right)^n + k_a \left[Fe^{2+}\right]} \right) + \frac{1}{2F} k_2 \left( \frac{\left[Fe^{2+}\right]}{\left[Fe^{3+}\right]} \right)^m \left( \frac{k_a \left[Fe^{2+}\right]}{k_c \left[Fe^{2+}\right] - k_2 \left( \frac{\left[Fe^{2+}\right]}{\left[Fe^{3+}\right]} \right)^m} \right)^{(1-\alpha)} \right\}.$$
(94)

Было отмечено, что при высоких концентрациях Fe<sup>3+</sup> скорость окисления халькопирита преобладала над скоростью восстановления. С другой стороны, при высоких концентрациях Fe<sup>2+</sup> скорость восстановления минерала преобладала над скоростью его окисления.

Авторами также были приведены уравнения скорости накопления двухвалентного, трехвалентного железа, элементарной серы и протонов водорода:

$$\frac{d\left[\mathsf{F}e^{2^{+}}\right]}{dt} = \frac{\sigma_{1}}{z\mathsf{F}}\mathsf{M}e_{\mathsf{F}e}\left[\mathsf{Cu}\mathsf{F}e\mathsf{S}_{2}\right]\frac{\mathsf{6}\mathsf{M}_{\mathsf{cpy}}}{\rho d_{0}}\left(1-X\right)^{2/3}\left(i_{a}+i_{c}\right) - \frac{\mu_{\mathsf{F}e}}{\mathsf{Y}_{\mathsf{F}e}}\frac{\left[\mathsf{F}e^{2^{+}}\right]}{\mathsf{K}_{\mathsf{F}e}+\left[\mathsf{F}e^{2^{+}}\right]}\left[\mathsf{N}\right],\tag{95}$$

где  $\sigma_1 = 5 - количество молей двухвалентного железа, приходящееся на моль растворенного халькопирита при его окислении или восстановлении, z = 4 - количество электронов, перешедших при окисле-$ 

нии или восстановлении, [CuFeS<sub>2</sub>] — исходная молярная концентрация халькопирита в растворе,  $\mu_{Fe}$  — коэффициент удельной скорости роста термофилов при окислении железа,  $Y_{Fe}$  — коэффициент выхода при окислении железа,  $K_{Fe}$  — коэффициент полунасыщения окисления железа.

$$\frac{d\left[\mathsf{F}e^{3_{+}}\right]}{dt} = \frac{\mu_{\mathsf{F}e}}{\mathsf{Y}_{\mathsf{F}e}} \frac{\left[\mathsf{F}e^{2_{+}}\right]}{\mathsf{K}_{\mathsf{F}e} + \left[\mathsf{F}e^{2_{+}}\right]} \left[\mathsf{N}\right] - \frac{\sigma_{2}}{z\mathsf{F}} \mathsf{M}e_{\mathsf{F}e} \left[\mathsf{Cu}\mathsf{F}e\mathsf{S}_{2}\right] \frac{6\mathsf{M}_{\mathsf{cpy}}}{\rho\mathsf{d}_{0}} \left(1 - \mathsf{X}\right)^{\frac{2}{3}} \times \left(i_{\mathsf{c}} + i_{\mathsf{a}}\right) - \mathsf{K}_{\mathsf{f}} \frac{\left[\mathsf{F}e^{3_{+}}\right]}{\left[\mathsf{H}^{+}\right]}, \tag{96}$$

где  $\sigma_2 = 4$  — количество молей трехвалентного железа, приходящееся на моль растворенного халькопирита при окислении и восстановлении и  $K_f$  — коэффициент осаждения трехвалентного железа.

$$\frac{d\left[S^{0}\right]}{dt} = \frac{\sigma_{3}}{zF}M_{s}\left[CuFeS_{2}\right]\frac{6M_{cpy}}{\rho d_{0}}\left(1-X\right)^{2/3}\left(i_{c}+i_{a}\right) - \frac{\mu_{s}}{Y_{s}}\frac{\left[S^{0}\right]}{K_{s}+\left[S^{0}\right]}\left[N\right],$$
(97)

где  $\sigma_3$  = 2 — количество молей элементарной серы, приходящееся на моль растворенного халькопирита при окислении и восстановлении,  $M_S$  — молекулярная масса серы,  $\mu_S$  — коэффициент удельной скорости при окислении элементарной серы термофилами,  $Y_S$  — коэффициент выхода при окислении элементарной серы и  $K_S$  — коэффициент насыщения при окислении элементарной серы.

$$\begin{aligned} \frac{d\left[H^{*}\right]}{dt} &= \sigma_{4} \frac{M_{H}}{M_{S}} \frac{\mu_{S}}{Y_{S}} \frac{\left[S^{0}\right]}{K_{S} + \left[S^{0}\right]} \left[N\right] + K_{f} \frac{M_{H}}{M_{Fe}} \frac{\left[Fe^{3*}\right]}{\left[H^{*}\right]} - \\ &- \sigma_{5} \frac{M_{H}H}{M_{Fe}} \frac{\mu_{Fe}}{Y_{Fe}} \times \frac{\left[Fe^{2*}\right]}{K_{Fe} + \left[Fe^{2*}\right]}, \end{aligned}$$
(98)

где  $\sigma_4 = 2$  — количество молей протонов, сформированных на моль окисленной элементарной серы,  $M_H$  — молекулярная масса водорода,  $\sigma_5 = 4$  — количество потребляемых молей протонов на единицу моля окисленного иона двухвалентного железа [9].

#### Заключение

Биовыщелачивание сульфидных минералов в агитационных условиях представляет собой чрезвычайно сложное взаимодействие газовой, жидкостной, биологической и минеральной компонент. Несмотря на достаточно подробное изучение и накопленные знания в области базовых механизмов, происходящих в подобных системах, слабым звеном остается область их реализации на промышленном уровне. В том числе это происходит из-за сложности создания условий, которые были получены в лабораторных экспериментах и приближенных к «идеальным». Математическое моделирование призвано решать эту проблему, т.к. обеспечивает информацией, позволяющей глубже изучить закономерности и оптимизировать технологические процессы. Необходимо помнить, что на ход растворения минеральных фаз оказывает влияние множество факторов, что делает биовыщелачивающую систему непростой для моделирования. Чтобы построить количественную модель, требуется математическое описание кинетических процессов, учитывающих взаимодействие всех компонент и образующихся продуктов реакций. При этом ключевую роль играют газожидкостный массоперенос или кинетика минерального окисления, способные ограничивать скорость биовышелачивания. В целом, в основе существующих моделей, описывающих гетерогенные процессы, лежат модели сжимающейся сферы и сжимающегося ядра, уравнения Моно, Пирта, массового баланса и прочее.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mahmoud A., Cézac P., Hoadley A.F.A., Contamine F., D'Hugues P. A review of sulfide minerals microbially assisted leaching in stirred tank reactors // International Biodeterioration & Biodegradation. 2017. V.119. pp. 118–146.

2. Casas J.M., Martinez J., Moreno L., Vargas T. Bioleaching model of a copper-sulfide ore bed in heap and dump configurations // Metallurgical and Materials *Transactions B*. 1998.V. 29B. pp. 899-909.

3. *Petersen J.* Modeling of bioleach processes: connection between science and engineering // Hydrometallurgy. 2010. V. 104. pp. 404 – 409.

4. Ahmadi A., Ranjbar M., Schaffie M., Petersen J. Kinetic modeling of bioleaching of copper sulfide concentrates in conventional and electrochemically controlled systems. Hydrometallurgy // 2012. V. 127-128. pp. 16-23.

5. Botane P., Brochot S., D'Hugues P., Spolaore P. Material size distribution in concurrent bio-leaching and precipitation: Experimental procedure and modeling // Hydrometallurgy. 2013. V. 133. pp. 7 – 14. DOI:10.1016/j.hydromet.2012.11.008.

6. Haddadin J., Dagot C., Fick M. Models of bacterial leaching. Reviews // Enzyme and Microbial Technology. 1995. V. 17. pp. 290-305.

7. Ahmadi A., Hosseini M.R. A fuzzy logic model to predict the bioleaching efficiency of copper concentrates in stirred tank reactors // International Journal of Nonferrous Metallurgy. 2015. V. 4. pp. 1–8.

8. *Crundwell F.K.* Modeling, simulation, and optimization of bacterial leaching reactors // Biotechnology and Bioengineering. 2000 – 2001. V. 71(4). pp. 255–265.

9. *Vilcaez J.*, Inoue Ch. Mathematical modeling of thermophilic bioleaching of chalcopyrite // Minerals Engineering. 2009. V. 22. pp. 951–960.

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Хайнасова Татьяна Сергеевна — кандидат биологических наук, старший научный сотрудник, khainasova@yandex.ru, Научно-исследовательский геотехнологический центр Дальневосточного отделения Российской академии наук.

#### Khainasova T.S.

# Modeling of the sulphide ores bioleach ing in the stirred-tank reactors (review)

**Abstract:** Bioleaching of sulphide minerals is a complex multistage chemical process catalyzed by microorganisms the nature of which depends on a number of different factors. Modeling of the metal sulphides dissolution in the presence of a microbial component is relevant because in addition to kinetic and physiological knowledge it provides information that allows a deeper study of patterns and optimization of technological processes. This article provides a data on modeling of the bioleaching of sulphide ores in the stirred-tank reactors.

*Key words:* bioleaching, modeling, sulphide ores, sulphide minerals, stirred-tank reactor.

*For citation:* Khainasova T.S. Modeling of the sulphide ores bioleach ing in the stirred-tank reactors (review). MIAB. Mining Inf. Anal. Bull. 2020;12/46:297-325. [In Russ] DOI: 10.25018/0236-1493-2020-12-46-297-325.

#### REFERENCES

1. Mahmoud A., Cézac P., Hoadley A.F.A., Contamine F., D'Hugues P. A review of sulfide minerals microbially assisted leaching in stirred tank reactors. *International Biodeterioration & Biodegradation*. 2017. V.119. pp. 118–146.

2. Casas J.M., Martinez J., Moreno L., Vargas T. Bioleaching model of a copper-sulfide ore bed in heap and dump configurations. *Metallurgical and Materials Transactions B.* 1998.V. 29B. pp. 899–909.

3. Petersen J. Modeling of bioleach processes: connection between science and engineering. *Hydrometallurgy*. 2010. V. 104. pp. 404–409.

4. Ahmadi A., Ranjbar M., Schaffie M., Petersen J. Kinetic modeling of bioleaching of copper sulfide concentrates in conventional and electrochemically controlled systems. *Hydrometallurgy*. 2012. V. 127–128. pp. 16–23.

5. Botane P., Brochot S., D'Hugues P., Spolaore P. Material size distribution in concurrent bio-leaching and precipitation: Experimental procedure and modeling. *Hydrometallurgy*. 2013. V. 133. pp. 7–14.

6. Haddadin J., Dagot C., Fick M. Models of bacterial leaching. Reviews. *Enzyme and Microbial Technology*. 1995. V. 17. pp. 290-305.

7. Ahmadi A., Hosseini M.R. A fuzzy logic model to predict the bioleaching efficiency of copper concentrates in stirred tank reactors. *International Journal of Nonferrous Metallurgy*. 2015. V. 4. pp. 1–8.

8. Crundwell F.K. Modeling, simulation, and optimization of bacterial leaching reactors. *Biotechnology and Bioengineering*. 2000-2001. V. 71(4). pp. 255–265.

9. Vilcaez J., Inoue Ch. Mathematical modeling of thermophilic bioleaching of chalcopyrite. *Minerals Engineering*. 2009. V. 22. pp. 951–960.

#### INFORMATION ABOUT THE AUTHOR

*Khainasova T.S.*, Cand. Sci. (Biol.), Senior Researcher, khainasova@yandex.ru, Research Geotechnological Center, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Russia.



УДК 622.013, 504.062.2(621.182.44)

## В.А. Горбач

# БОРЬБА С ОБРАЗОВАНИЕМ ОТЛОЖЕНИЙ В ГЕОТЕРМАЛЬНОМ ЭНЕРГОПРОИЗВОДСТВЕ

Аннотация: Для рационального использования геотермальных ресурсов необходим баланс между техническими, экономическими и экологическими аспектами их освоения. Породы месторождения влияют на химический состав природного теплоносителя, предопределяют набор эксплуатационных проблем. Одна из наиболее распространенных проблем эксплуатации геотермальных месторождений это образование отложений кремнезема и кальцита в скважинах и оборудовании ГеоЭС. Рассмотрены вопросы повышения энергоэффективности горной промышленности в части повышения энергоэффективности геотермики, входящей в группу отраслей горной промышленности «добыча минерального энергетического сырья». В данной обзорной статье выполнен анализ опыта борьбы с процессами образования отложений при освоении геотермальных месторождений Новой Зеландии, Японии, США, Турции, Филиппин и др. Оценены достоинства и недостатки традиционных методов борьбы с отложениями: высокотемпературной реинжекции и регулирования рН. В качестве альтернативы в борьбе с образованием отложений в геотермальном энергопроизводстве в последнее время интенсивно изучается ингибирование образования отложений. Данный метод по сравнению с регулированием рН является более экологичным, позволяет понизить температуру реинжекции и тем самым повысить энергоэффективность ГеоЭС за счет внедрения бинарных станций. В статье представлены сравнительные результаты влияния различных органических ингибиторов (антискалантов) на процессы образования отложений и оптимальные дозы ингибиторов. Успех применения того или иного препарата зависит от типа пород геотермального коллектора, химического состава геотермального раствора, его температуры, солесодержания, рН, индекса насыщения Ланжелье. Применение ингибиторов с последующей мембранной очисткой геотермального раствора позволяет извлекать ценные химические соединения, что способствует повышению эффективности использования геотермальных теплоносителей и уменьшению влияния геотермального производства на окружающую природную среду.

*Ключевые слова*: геотермальные теплоносители, химические соединения, отложения, загрязнение окружающей среды, мембранные методы, ингибиторы, антискаланты.

**Для цитирования**: *Горбач В.А.* Борьба с образованием отложений в геотермальном энергопроизводстве // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2020. – №12 (специальный выпуск 46). – С. 326–339. DOI:10.25018/0236-1493-2020-12-46-326-339.

#### Введение

Эффективное использование энергетических ресурсов и увеличение доли возобновляемых источников энергии является приоритетными задачами в борьбе с истощением природных ресурсов. Решения этих задач, должны быть согласованы с требованиями охраны окружающей среды. Промышленное освоение геотермальных ресурсов должно быть комплексным, нацеленным на совместное получение электрической энергии, тепла, минерального сырья, в рекреационных целях и других [1,2]. При этом в районах добычи геотермальных ресурсов должны быть минимизированы негативные экологические последствия, связанные с воздействием этой добычи на ландшафты, атмосферу, водные ресурсы и др. Должны разрабатываться и применяться рациональные способы обращения с отходами, газовыми выбросами и отработанными геотермальными растворами, являющимися сточными водами. В настоящее время для уменьшения последствий эксплуатации геотермальных систем используется обратная закачка отработанного геотермального раствора в породы месторождения (реинжекция). При этом уменьшается сброс сточных вод, содержащих токсичные соединения, снижается риск значительных трансформаций ландшафта и понижения давления в геотермальном коллекторе, но повышаются капитальные и эксплуатационные затраты связанные с бурением и работой новых скважин.

Эффективность использования потенциала геотермальных месторождений зависит от многих факторов, в том числе от продолжительности безостановочного цикла работы. В геотермальном энергопроизводстве существует проблема образования твердых отложений в скважинах и оборудовании. Образование и накопление отложений кремнезема и кальцита приводит к зарастанию трубопроводов, падению производительности скважин, ухудшению теплотехнических параметров работы теплообменников и т.д. Это приводит к уменьшению продолжительности цикла работы станций, остановам на очистку и ремонтные работы. Таким образом, от эффективности борьбы с образованием твердых отложений зависит энергоэффективность геотермального энергопроизводства. Борьба с процессами осаждения и образования отложений химических соединений, присутствующих в геотермальном растворе может быть нацелена на извлечение (добычу) минерального энергетического сырья.

#### Образование отложений кремнезема и кальцита

При эксплуатации геотермальных месторождений в добычных скважинах, оборудовании на поверхности и реинжекционных скважинах создаются условия для образования отложений карбоната кальция (кальцита), сульфидных минералов и кремнезема. Отложения способствуют снижению выработки пара и электроэнергии, влияют на производительность ГеоЭС, увеличиваю эксплуатационные расходы. Основное отличие в образовании наиболее часто встречающихся отложений кремнезема и кальцита в том, что растворимость кремнезема увеличивается с температурой, а растворимость кальцита уменьшается с температурой. Образование отложений кальцита происходит после разделения пароводяной смеси на фазы (сепарации) в присутствии СО<sub>2</sub> в составе газовой смеси [3]. Аморфный кремнезем, как правило, осаждается из-за пониженной температуры воды в линиях реинжекции. Удаление твердых отложений кремнезема из оборудования технически значительно сложнее, чем удаление карбоната кальция, контроль образования отложений кремнезема достаточно важен для обеспечения стабильной и непрерывной работы оборудования [4].

Химические соединения, находящиеся в геотермальном растворе при понижении температуры раствора в процессе теплопередачи и как следствие растворимости, вызывают коррозию, что уменьшает срок службы материалов и оборудования реинжекционных скважин. При определенных условиях, эффективность работы технологической схемы использования геотермального ресурса зависит от решения проблемы присутствия в геотермальном растворе значительных концентраций тех или иных химических соединений [5]. Наличие соединений кремния, кальция и магния в теплоносителе приводит к образованию отложений в теплообменном оборудовании, присутствие токсичных соединений мышьяка, лития, бора и тяжелых металлов в концентрациях превышающих ПДК исключает возможность сброса отработанного теплоносителя на рельеф или в водные объекты вместо реинжекции [6,7].

#### Борьба с образованием отложений

Для предотвращения отложений традиционно используют два основных метода: высокотемпературная реинжекция и регулирование pH. Обратная закачка отработанного высокотемпературного теплоносителя снижает энергоэффективность геотермального энергопроизводства, поскольку значительная часть доступной тепловой энергии не используется, а направляется обратно в пласт (рис. 1). Метод корректировки pH связан с проблемами безопасности и коррозии трубопроводов, поскольку требует использования сильных кислот. В дополнение, при использовании серной кислоты раствор, закачиваемый в геотермальный резервуар обогащается сульфатами, при этом в трубопроводах и пласте провоцируется образование твердых ангидридных отложений [8].

На бинарной ГеоЭС в долине Вайракей (Новая Зеландия) оценено влияние отложений кремнезема на перепад давления, производитель-

ность станции и долгосрочные эксплуатационные характеристики геотермальных теплообменников [9]. На практике были оценены достоинства и недостатки методов борьбы с отложениями: гидроструйной очистки (40 – 100 МПа), химической циркуляционной промывки нагретой щелочью (NaOH), удаления отложений кремнезема раствором фтористоводородной (HF) кислоты (2 – 5%).



#### Рис. 1. Схема движения потоков воды и пара при реинжекции теплоносителя ГеоЭС в пласт месторождения (по Gallup [18] с изменениями)

Эксперименты, проведенные на геотермальных полях Вайракей и Охааки (Новая Зеландия) показали, быстрое охлаждение, и старение насыщенной кремнеземом геотермальной воды в течение нескольких дней успешно подавляет образование отложений кремнезема на линии реинжекции [10]. Основываясь на этом результате, была выполнена крупномасштабная (в течение 10 месяцев) закачка холодной (30°С) геотермальной воды с расходом до 270 т/час, содержащей около 730 мг/ кг кремнезема. Пропускная способность пласта и ствола скважины при этом не снизилась.

Для предотвращения образования отложений кремнезема в оборудовании геотермальных станций и реинжекционных скважинах часто применяют подкисление раствора. В качестве альтернативы в борьбе с образованием отложений возможно применение антискалантов-ингибиторов. По сравнению с использованием сильных кислот обработка воды ингибиторами является более экологичным вариантом повышения растворимости кремнезема с целью предотвращения образования отложений. Применение антискалантов позволяет поддерживать раствор в перенасыщенном состоянии, изменять (разрыхлять) структуру отложений, препятствует возникновению минерального или органического осадка. Внесенные ингибиторы обволакивают коллоидные вещества и придают им высокий отрицательный заряд, препятствующий образованию укрупненных, выпадающих в осадок, комплексов. Ингибиторы применяемые для предотвращения отложений часто делятся на две группы: полимерные и фосфонатные. Полимерные ингибиторы более стабильны при высокой температуре геотермального резервуара (более 200°С). Для контроля эффективности применяемых ингибиторов используют минералогический анализ отложений до и после обработки [11].

Предотвращать образование отложений на линии реинжекции можно применением различных технологических процессов (сорбция, коагуляция, мембранные методы и др.), при этом извлекать ценные компоненты: кремнезем, борную кислоту, литий, мышьяк, йод, бром, цезий. Для рентабельности извлечения необходимо, чтобы концентрация ценных компонентов в растворе соответствовала или превышала соответствующее минимальное промышленное значение [12]. На Камчатке перспективным для извлечения является сепарат теплоносителя Паужетской ГеоЭС, в части получения борной кислоты до 2,8 тыс. тонн/год [13].

Среди технологических приемов очистки геотермальных вод и извлечения химических соединений выделяются мембранные процессы (ультрафильтрация, нанофильтрация, обратный осмос). Применение ультрафильтрации позволяет концентрировать коллоидный кремнезем при его высоком содержании в растворе. С предварительного удаления кремнезема начинается очистка гидротермального раствора и извлечение остальных ценных химических соединений. Очистка отработанного теплоносителя Мутновской ГеоЭС (Камчатка) от SiO<sub>2</sub> может осуществляться мембранными методами [14]. Из сепарата при помощи ультрафильтрационных и микрофильтрационных мембран получены высококонцентрированные золи кремнезема, из золей криохимической вакуумной сублимацией получен порошок нанодисперсного кремнезема. Для извлечения химических соединений в ионной форме, после предварительного удаления из раствора кремнезема, применяют обратноосмотические мембранные фильтры. Сравнительное исследование по одновременному удалению бора и кремнезема из геотермального раствора методом обратного осмоса [15] показало, что концентрацию бора в растворе можно понижать до требований стандарта питьевой воды ЕС. На процесс очистки влияет рабочее давление, тип применяемой мембраны, а также присутствие коллоидного кремнезема в растворе. Наличие высоких концентраций кремнезема в геотермальных растворах ограничивает применение обратноосмотических мембран из-за потенциального образования отложений кремнезема на поверхности мембран, что необратимо ухудшает их свойства.

Растущий дефицит пресной воды во всем мире заставляет изучать возможности опреснения и очистки отработанных геотермальных вод для хозяйственно-бытовых и технических целей. В странах с засушливым климатом эта вода может использоваться в основном для орошения сельскохозяйственных культур. Наиболее высокая степень очистки воды достигается применением обратного осмоса. Развитие технологии обратного осмоса осуществляется в направлении снижения себестоимости очищенной воды за счет увеличения срока службы мембран с сохранением эффективности очистки, применения методов предварительной обработки воды. Это относится к минерализованной воде содержащей железо, карбонаты, сульфаты и кремнекислоту. Эти компоненты при повышении концентрации склонны к выпадению в осадок на обратноосмотических мембранах, что приводит к снижению их ресурса, уменьшению фильтроцикла, увеличению затрат на промывку. Селективность обратноосмотических мембран с повышением температуры понижается, это связано с расширением пор. Повышенная температура раствора также является дополнительным фактором, способствующим образованию отложений на рабочей поверхности мембраны. Снижение осадкообразования возможно за счет дозирования в обратноосмотическую систему ингибиторов образования осадка (антискалантов) — органических полимеров синтетического происхождения.

В работе [16] приведены результаты исследования возможности использования нанофильтрации (спирально-навитый элемент с полиамидной тонкопленочной композитной мембраной NF-270, Dow Filmtec) для предварительной очистки высокоминерализованной геотермальной воды с общим содержание солей 2,3 г/л и высокой концентрацией кремнезема. Исследования проводились при различных температурах воды, а также с добавлением антискаланта (Hydrex). В ходе испытаний изменений эффективности мембран со временем не наблюдалось. Качественная и количественная идентификация отложений осадка на мембране NF-270 была сделана для каждого из вариантов процесса предварительной очистки воды [17].

С целью стабилизации диоксида кремния в растворе, можно повышать растворимость силикатов металлов применением смеси полимерных антискалантов. В эксперименте [17] были смоделированы условия действующей ГеоЭС Тузла (Чанаккале, Турция), исследовано взаимодействие с геотермальным раствором полимерных агентов с различной молекулярной массой: полиэтиленгликоля (PEG) (400, 1500, 6000 г/ моль) и поливинилового спирта (PVA) (40, 50, 92 кг/моль) с дозировкой от 25 до 100 мг/л. Для повышения эффективности процесса совместно с PEG были использованы полиакриламид (PAM), натриевая соль поливинилсульфоновой кислоты (PVSA) и поливинилфосфоновая кислота (PVPA) имеющие хелатообразующие кислотные группы. Эффективность стабилизации кремнезема составляла почти 61%, а концентрация кремнезема в растворенном виде увеличилась в 3 раза при применении смеси 100 мг/л PEG 1500 и 25 мг/л PVSA.

В работе [18] представлены сравнительные результаты влияния различных органических ингибиторов на формирование отложений кремнезема в геотермальном растворе. В лабораторных и промышленных условиях (SiO<sub>2</sub> – 990 мг/кг) при температуре – 250°С проведены эксперименты с ингибиторами от четырех производителей (Ashland Chemical Company, Rohm & Haas Company, Chemco Water Technology, BWA Water Additive). Установлено, что оптимальные дозы ингибиторов зависят от среднего размера и площади поверхности частиц кремнезема, температуры и рН раствора. Для каждого ингибитора существует узкий диапазон дозирования, в котором добавка работает эффективно. Передозировка ингибитора вызывает агломерацию частиц и осаждение кремнезем. Применение ингибиторов уступает подкислению раствора по затратам, однако органические ингибиторы проще вводить в раствор по сравнению с кислотами или основаниями. Потенциальными недостатками использования ингибиторов органических полимеров для предотвращения образования отложений кремнезема являются их относительно высокая стоимость, высокая вероятность передозировки и фактический перенос проблемы образования отложений с линий реинжекции раствора на поверхности в нагнетательные скважины и глубинные пласты. В экспериментах препарат Geogard SX (BWA Water Additive) представляющий собой водный раствор сополимера фосфино-карбоновой кислоты (РСА) показал наиболее высокие результаты снижения образования отложений кремнезема — около 70%. при дозировке препарата 1-1,5 мг/кг. Результаты второй серии лабораторных испытаний с органическими ингибиторами, представленные в работе [19] показали перспективы применения органических ингибиторов производителей: Chemlogis, Drew Ashland, GEBetz, Polymer Enterprises, PowerChem, Sigma-Aldrich и Wellon's Water Technology. В результате испытаний установлено, что большинство органических ингибиторов должны использоваться в относительно низких дозах (<10 мг/кг), чтобы избежать флоккуляции и осаждения кремнезема. Для эффективного применения ингибиторов необходима предварительная корректировка раствора до рН 6—7. Некоторые составы достаточно эффективны при концентрациях 1 мг/кг, эта доза позволяет органическим ингибиторам по стоимости конкурировать с сильными кислотами. Для надежного подбора марки и дозы ингибитора необходимы длительные исследования в промышленных условиях конкретного месторождения, гарантирующие отсутствие отрицательного воздействия применяемых ингибиторов на реинжекционные скважины и окружающие пласты.

На геотермальной электростанции Сумикава (Япония) были проведены исследования возможности замены регулирования pH раствора на линии реинжекции применением органических ингибиторов предотвращения образования отложений кремнезема [20]. В промышленных условиях были установлены оптимальные дозы ингибиторов (0,6 — 1,2 мг/л) на основе полиакрилатов, содержащих гидроксильные группы, а также фосфинокарбоксилатов. И хотя ни один из ингибиторов испытанных в этом исследовании, не подходит для длительного применения и не позволяет полностью избежать образования отложений кремнезема, можно ожидать, что эти ингибиторы будут применяться в практике на основе вышеописанных преимуществ по сравнению с методом регулирования pH с точки зрения экономики и безопасности.

В Турции большинство существующих геотермальных электростанций используют бинарный цикл. На подобных электростанциях при сложном и многократном использовании геотермального раствора каждая точка падения давления может вызвать дополнительное выпадение отложений минералов в системе [21]. Долгосрочные исследования на месторождениях Западной Анатолии (Турция) по предотвращению образования карбонатных отложений с помощью химических ингибиторов и регулирования температуры показывают эффективность применения фосфатных солей и фосфонатных солей в паре с полимерными ингибиторами при температуре пласта ниже 200°С. Доза подбирается в результате промышленных испытаний. Для предотвращения выпадение отложений в эксплуатационных скважинах, ингибитор вводиться в скважину через насосно-компрессорную трубу на 10 – 50 м ниже расчетной глубины выделения газов. Для защиты оборудования
на поверхности, системы дозирования ингибиторов устанавливаются перед точками падения давления. Эффективность ингибирования отслеживается как периодически химическим анализом, так и с помощью стальных контрольных купонов, установленных на трубопроводах в точках падения давления [21].

Выбор ингибитора — антискаланта также зависит от типа пород геотермального коллектора, химического состава геотермального раствора, наличия в нем концентраций тех или иных компонентов. Например, присутствие железа в растворе снижает эффективность многих антискалантов. При расчете дозировки для мембранных систем необходимо учитывать: температуру, общее солесодержание исходной воды, концентрацию солей жесткости, pH, индекс насыщения Ланжелье [3]. Например, при использовании в качестве антискаланта 1-гидроксиэтилидендифосфоновой кислоты (ОЭДФ) для воды с TDS менее 400 мг/л и жесткости менее 7 мг-экв/л эффективная его концентрация составляет 2 г/л. Но при увеличении жесткости в 1.5 раза (до 10.5 мг-экв/л) дозировка реагента повышается в 5 раз (до 10 г/л). На эффективность процесса оказывают сильно влияние правильный расчет фильтроцикла для полного удаления с мембранной поверхности антискаланта при промывке, а также равномерное перемешивание исходной среды и ингибитора до его попадания на мембранную поверхность.

#### Заключение

В результате интерференции скважин, особенностей управления геотермальным коллектором, регулирования, трансформаций и землетрясений при эксплуатации геотермальных систем могут меняться параметры скважин (pH, скорость потока, температура), эти параметры влияют на образование отложений в скважинах и наземном оборудовании. При большом количестве скважин на месторождении и применении ингибиторов отложений управление системой затруднено, при этом соотношение характеристик геотермального раствора и ингибиторов нелинейно зависит от нескольких переменных и ряда правил. В работе [4] предложено использование нечеткого регулирования, как метода автоматического управления дозировкой ингибитора применяемого для предотвращения образования отложений кальцита и кремнезема в скважинах месторождения и оборудовании.

Среди антискалантов эффективным средством для предотвращения отложений кремнезема на поверхности обратноосмотических и нанофильтрационных мембран считается 2-фосфоно-1,2,4бутантрикарбоновая кислота, выпускаемая под торговыми марками Clarofos 382, HyperSperse MDC150, CUBLEN P50. И хотя ингибиторы в настоящее время успешно используются во многих отраслях промышленности, они пока еще широко не используются на геотермальных месторождениях. Применение ингибиторов, даже в очень низких дозах, увеличивает затраты на реинжекцию при высокой температуре, но перспективы понижения температуры реинжекции и прироста получаемой тепловой энергии стимулируют исследования в области успешной демонстрации возможностей совместного применения антискалантов и мембранных процессов в геотермальном энергопроизводстве.

Геотермальный раствор является не только побочным продуктом теплоэнергетики, но и поликомпонентным сырьем для минеральносырьевого направления использования. Особенность этого сырья заключается в больших эксплуатационных запасах. Применение мембранных методов для извлечения химических соединений из отработанных геотермальных растворов способствует повышению эффективности их использования, снижения затрат на реинжекцию, уменьшению воздействия на окружающую природную среду.

Применение высокотемпературной реинжекции, в связи с риском образования отложений, приводит к нерациональному использованию потенциала геотермального месторождения. Решение проблемы образования отложений ингибированием осадкообразующих компонентов геотермального раствора или применение ингибиторов в паре с мембранными технологиями позволит повысить эффективность использования геотермального теплоносителя за счет строительства бинарных станций на базе существующих геотермальных энергообъектов, что потенциально положительно повлияет на себестоимость энергии и тепла получаемой на ГеоЭС.

С точки зрения воздействия на окружающую среду, важно понимать минералогическую и геохимическую характеристику формирующихся отложений, которые часто имеют высокие содержания токсичных тяжелых металлов и накапливают естественные радионуклиды. Такие отходы могут иметь высокий класс опасности, некоторые возможно, придется утилизировать как радиоактивные отходы. Для минимизации этих проблем представляет большой интерес понимание процессов образования отложений и разработки методов их ингибирования.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пашкевич Р.И., Горбач В.А. Технологические схемы геотермальных энерготехнологических комплексов на Камчатке // Горный информационноаналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2016. – S40. – C. 51–56. 2. *Pashkevich R.I.* On environmental aspects of geothermal development. // Transactions – Geothermal Resources Council. Proceedings of the 1996 Annual Meeting of the Geothermal Resources Council (Portland, USA). 1996, pp. 241–243.

3. *Ахмедов Г.Я*. Стабилизационная обработка геотермальных вод // Водоснабжение и санитарная техника. — 2010. — № 6. — С. 33 – 38.

4. *Haklidira F.* Tut, *Haklidir M.* Fuzzy control of calcium carbonate and silica scales in geothermal systems // Geothermics, 2017, Vol. 70, pp. 230–238.

5. *Горбач В.А.* Проблемы утилизации отработанных геотермальных растворов // Георесурсы. — 2014. — №3(58). — С. 44—48.

6. Веселко А.Ю., Попов Г.В. К вопросу о воздействии отработанного теплоносителя Паужетского и Паратунского геотермальных месторождений на поверхностные водотоки // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2017. – S35. – С. 125–129.

7. *Шулюпин А.Н., Чернев И.И.* Проблемы и перспективы освоения геотермальных ресурсов Камчатки // Георесурсы. — 2012. — №1(43). — С. 19—21.

8. Fukuda D. et al. Prevention and dissolution of anhydrite deposit using chemical agents for production wells at the Mori geothermal field, Hokkaido, Japan. // Proceedings International Workshop on Mineral Scaling 2011, Manila, Philippines. 2011, pp. 83–92.

9. Zarrouka S.J., Woodhursta B.C., Morris C. Silica scaling in geothermal heat exchangers and its impact on pressure drop and performance: Wairakei binary plant, New Zealand. // Geothermics, 2014, Vol. 51, pp. 445 – 459.

10. Mroczek E et al. Silica scaling in cooled silica saturated geothermal water: Comparison between Wairakei and Ohaaki geothermal fields, New Zealand. // Geothermics, 2017, Vol. 69, pp. 145-152.

11. *Haas Ruth u. Nüesch et al.* Mineralogical characterization of scalings formed in geothermal sites in the Upper Rhine Graben before and after the application of sulfate inhibitors. // Geothermics, 2018, Vol. 71, pp. 264–273.

12. Бондаренко С.С., Куликов Г.В. Подземные промышленные воды. — М.: Недра, 1984, 358 с.

13. Арсанова Г.И. Редкие щелочи в термальных водах вулканических областей. — Новосибирск: Наука, 1974, 110 с.

14. Потапов В.В., Горбач В.А., Кашпура В.Н., Мин Г.М., Кашутина И.А., Очистка теплоносителя геотермальных электрических станций мембранным методом // Теплоэнергетика. — 2008. — № 7. — С. 59—64.

15. Öner G., Kabay N. A comparative study for the removal of boron and silica from geothermal water by cross-flow flat sheet reverse osmosis method. // Desalination, 2011, No 283, pp. 10-15.

16. Tomaszewska B et al. The influence of selected factors on the effectiveness of pre-treatment of geothermal water during the nanofiltration process. // Desalination, 2017, No 406, pp. 74-82.

17. *Topcua G et al.* Increasing solubility of metal silicates by mixed polymeric antiscalants. // Geothermics, 2019, Vol. 77, pp. 106 – 114.

18. *Gallup D.L.* Investigations of organic inhibitors for silica scale control in geothermal brines. // Geothermics, 2002, Vol. 31, pp. 415–430.

19. *Gallup D.L. Barcelon E.* Investigations of organic inhibitors for silica scale control from geothermal brines–II. //Geothermics, 2005, Vol. 34, pp. 756–771.

20. *Ikeda R.*, *Ueda A*. Experimental field investigations of inhibitors for controlling silica scale in geothermal brine at the Sumikawa geothermal plant, Akita Prefecture, Japan. // Geothermics, 2017, Vol. 70, pp. 305 – 313.

21. *Haklıdır Tut F.S., Balabanb T.Ö.* A review of mineral precipitation and effective scale inhibition methods at geothermal power plants in West Anatolia (Turkey). // Geothermics, 2019, Vol. 80, pp. 103–118.

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРЕ

Горбач Владимир Александрович — кандидат технических наук, заместитель директора по научной работе, gorvov@mail.ru, Научно-исследовательский геотехнологический центр Дальневосточного отделения Российской Академии Наук.

#### Gorbach V.A.

#### Control of scaling in geothermal energy production

**Abstract:** A certain balance between technical, economical and ecological aspects of geothermal resources management is necessary for these resources rational exploitation. The rocks of the deposit influence the chemical composition of a natural heat carrier medium, they pre-determine a set of exploitation problems. One of the most widespread problems of geothermal fields management is silica and calcite scaling in the wells and equipment of a geothermal plant. The article is devoted to the issues of improving the energy efficiency of the mining industry in terms of increasing the energy efficiency of geothermal, which is part of the group of mining industries "mining of mineral energy raw materials". This review article contains the analysis of the experience of controlling the processes of scaling in the exploitation of geothermal fields in New Zealand. Japan, the United States, Turkey, the Philippines et al. Advantages and disadvantages of traditional methods of scaling control, such as high-temperature reinjection and pH regulation, are assessed in the article. The inhibition of scaling has been studied recently as an alternative in the issue of scaling control in geothermal energy production. The given method, in comparison with pH regulation, is more environmentally friendly, it allows us to decrease the temperature of reinjection and thus to increase the energy efficiency of a geothermal plant at the expense of binary stations introduction. The article presents comparative results of the influence of various organic inhibitors (antiscalants) on the processes of scaling and optimal doses of the inhibitors. The success of this or that inhibitor application depends on the type of geothermal collector rocks, chemical composition of the geothermal solution, its temperature, salt content, pH, Langelier Saturation Index. The application of inhibitors with the following membrane treatment of the geothermal solution makes it possible to extract valuable chemical compounds, that facilitates the increase in the efficiency of the use of geothermal heat carrier mediums and decrease in the environmental impact of geothermal production.

*Key words:* geothermal heat carrier mediums, chemical compounds, scaling, environmental pollution, membrane treatment methods, inhibitors, antiscalants.

*For citation:* Gorbach V.A. Control of scaling in geothermal energy production. MIAB. Mining Inf. Anal. Bull. 2020;12/46:326-339. [In Russ] DOI: 10.25018/0236-1493-2020-12-46-326-339.

#### REFERENCES

1. Pashkevich R.I., Gorbach V.A. Technological schemes of geothermal energy technological complexes in kamchatka. *MIAB. Mining Inf. Anal. Bull.* 2016. S40. pp. 51–56. [In Russ]

2. Pashkevich R.I. On environmental aspects of geothermal development. Transactions Geothermal Resources Council. Proceedings of the 1996 Annual Meeting of the Geothermal Resources Council (Portland, USA). 1996, pp. 241–243.

3. Ahmedov G.Ya. Stabilizatsionnaya obrabotka geotermal'nykh vod. *Vodosnabzhenie i sanitarnaya tekhnika*. 2010. no. 6. pp. 33 – 38. [In Russ]

4. Haklidira F. Tut, Haklidir M. Fuzzy control of calcium carbonate and silica scales in geothermal systems. *Geothermics*, 2017, Vol. 70, pp. 230–238.

5. Gorbach V.A. Problems of disposal of spent geothermal fluids. *Georesursy*. 2014. no.3(58). pp. 44-48. [In Russ]

6. Veselko A.Yu., Popov G.V. By the impact of the flue coolant pauzhetskaya and paratunskaya geothermal field in watercourses. *MIAB. Mining Inf. Anal. Bull.* – 2017. S35. pp. 125–129. [In Russ]

7. Shulyupin A.N., Chernev I.I. Problems and prospects of development of geothermal resources of Kamchatka. *Georesursy*. 2012. no. 1(43). pp. 19-21. [In Russ]

8. Fukuda D. et al. Prevention and dissolution of anhydrite deposit using chemical agents for production wells at the Mori geothermal field, Hokkaido, Japan. Proceedings International Workshop on Mineral Scaling 2011, Manila, Philippines. 2011, pp. 83-92.

9. Zarrouka S.J., Woodhursta B.C., Morris C. Silica scaling in geothermal heat exchangers and its impact on pressure drop and performance: Wairakei binary plant, New Zealand. *Geothermics*, 2014, Vol. 51, pp. 445 – 459.

10. Mroczek E et al. Silica scaling in cooled silica saturated geothermal water: Comparison between Wairakei and Ohaaki geothermal fields, New Zealand. Geothermics, 2017, Vol. 69, pp. 145-152.

11. Haas Ruth u. Nüesch et al. Mineralogical characterization of scalings formed in geothermal sites in the Upper Rhine Graben before and after the application of sulfate inhibitors. *Geothermics*, 2018, Vol. 71, pp. 264–273.

12. Bondarenko S.S., Kulikov G.V. *Podzemnye promyshlennye vody* [Underground water industry]. Moscow: Nedra, 1984, 358 p. [In Russ]

13. Arsanova G.I. *Redkie shchelochi v termal'nyh vodah vulkanicheskih oblastej* [Rare alkali in the thermal waters of volcanic areas]. Novosibirsk: Nauka, 1974, 110 p. [In Russ]

14. Potapov V.V., Gorbach V.A., Kashpura V.N., Min G.M., Kashutina I.A. Cleaning coolant geothermal power plants membrane method. *Teploenergetika*. 2008. no. 7. pp. 59–64. [In Russ]

15. Öner G., Kabay N. A comparative study for the removal of boron and silica from geothermal water by cross-flow flat sheet reverse osmosis method. Desalination, 2011, No 283, pp. 10-15.

16. Tomaszewska B et al. The influence of selected factors on the effectiveness of pre-treatment of geothermal water during the nanofiltration process. Desalination, 2017, No 406, pp. 74-82.

17. Topcua G et al. Increasing solubility of metal silicates by mixed polymeric antiscalants. Geothermics, 2019, Vol. 77, pp. 106-114.

18. Gallup D.L. Investigations of organic inhibitors for silica scale control in geothermal brines. Geothermics, 2002, Vol. 31, pp. 415-430.

19. Gallup D.L. Barcelon E. Investigations of organic inhibitors for silica scale control from geothermal brines–II. Geothermics, 2005, Vol. 34, pp. 756–771.

20. Ikeda R., Ueda A. Experimental field investigations of inhibitors for controlling silica scale in geothermal brine at the Sumikawa geothermal plant, Akita Prefecture, Japan. Geothermics, 2017, Vol. 70, pp. 305–313.

21. Haklıdır Tut F.S., Balabanb T.Ö. A review of mineral precipitation and effective scale inhibition methods at geothermal power plants in West Anatolia (Turkey). Geothermics, 2019, Vol. 80, pp. 103–118.

## INFORMATION ABOUT THE AUTHOR

Gorbach V.A., Cand. Sci. (Eng.), Deputy Director for Science, gorvov@mail.ru, Research Geotechnological Center Far Eastern Branch of Russian Academy of Sciences, Russia.

ГИАБ. Горный информационно-аналитический бюллетень / MIAB. Mining Informational and Analytical Bulletin, 2020;12/46:340–355

#### УДК 550.4.07

Д.С. Горев, В.В. Потапов, А.А. Сердан, А.Д. Пахомов МЕМБРАННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ЗОЛЯ SiO<sub>2</sub>

**Аннотация**: Приведены результаты ультрафильтрационного мембранного концентрирования гидротермальных наночастиц SiO<sub>2</sub>. Установлены параметры процесса мембранного концентрирования. Наночастицы SiO<sub>2</sub> в золе в ходе мембранного концентрирования сохраняли устойчивость, вследствие отсутствия накопления ионов растворенных солей по мере мембранного концентрирования и повышению доли SiO<sub>2</sub> по отношению к концентрации ионов. При относительно низких концентрациях ионов электролитов ионная сила водного золя SiO<sub>2</sub> возрастала незначительно, потому толщина двойного электрического слоя на поверхности наночастиц, обратно пропорциональная квадратному корню из ионной силы, уменьшалась слабо. Следствием этого было отсутствие развитой коагуляции, гелирования и укрупнения размеров наночастиц по мере мембранного концентрирования. Результаты позволяют оптимизировать технологию получения наночастиц диоксида кремния.

*Ключевые слова*: гидротермальный раствор, ультрафильтрационные мембраны, золь наночастиц SiO<sub>2</sub>.

**Для цитирования**: *Горев Д.С., Потапов В.В., Сердан А.А., Пахомов А.Д.* Мембранное концентрирование гидротермального золя SiO<sub>2</sub> // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2020. – № 12 (специальный выпуск 46). – С. 340–355. DOI: 10.25018/0236-1493-2020-12-46-340-355.

Золи и нанопорошки SiO<sub>2</sub>, характеризующемся диаметрами наночастиц 5-100 нм имеют перспективы применения в высокотехнологичных отраслях промышленности [1-4].

Целью нашей работы было определение параметров процессов ультрафильтрационного мембранного концентрирования.

Мембранные процессы, прежде всего ультрафильтрация и микрофильтрация, широко применяются для решения задач разделения макромолекул белков, протеинов, коллоидных частиц неорганических и органических веществ — пигментов, минералов и глин, частиц латекса, микроорганизмов (бактерий, вирусов). Разделение с целью очистки, концентрирования и выделения фракций с разной молекулярной массой осуществляют в суспензиях, растворах, также в золях частиц, в том числе в концентрированных. Мембранные процессы применяются для уда-

© Д.С. Горев, В.В. Потапов, А.А. Сердан, А.Д. Пахомов, 2020

ления либо концентрирования наночастиц металлов (Ag, Cu), оксидов металлов и полупроводников (TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. SiO<sub>2</sub>), молекул гуминовых кислот, высокомолекулярных органических соединений.

Керамические трубчатые микрофильтрационные мембраны, имеющие средний диаметр пор 70 нм, обладают низкой селективностью по наночастицам SiO<sub>2</sub>. Ультрафильтрационные мембраны имеют высокую селективность по наночастицам SiO<sub>2</sub> без ввода коагулянта. Обратноосмотические мембраны имеют одновременно высокие селективности по наночастицам SiO<sub>2</sub>, молекулам ортокремниевой кислоты OKK и ионам растворенных электролитов. Поэтому водные концентраты SiO<sub>2</sub> оказываются нестабильными из-за повышенного содержания электролитов и низкого по модулю дзета-потенциала поверхности наночастиц SiO<sub>2</sub>. Обратноосмотические мембраны позволяют проводить удаление молекул OKK и их концентрирование без проведения их поликонденсации и роста наночастиц SiO<sub>2</sub>. Обратноосмотическим концентрирование фильтрата, очищенного предварительно от наночастиц SiO<sub>2</sub> ультрафильтрацией, можно накапливать водные среды с повышенным содержанием Li, Rb, Cs.

Очистка жидкой фазы теплоносителя ГеоЭС от наночастиц SiO<sub>2</sub> позволяет решить проблему твердых отложений в скважинах и теплооборудовании и получить дополнительные количества тепловой и электрической энергии. Мембранное концентрирование наночастиц обеспечивает производство дополнительного продукта — стабильных водных золей SiO<sub>2</sub>. Золи SiO<sub>2</sub> могут рассматриваться как потенциальные источники производства гелей и нанопорошков. Золи, гели, нанопорошки являются основой для получения разных продуктов: тонких пленок золь-гель переходом, стекол, SiC, керамических форм на основе золей и нанопорошков, микрофильтрационных и ультрафильтрационных мембран, аэрогелей, теплоизоляторов, оптически активных материалов, модифицированных наночастицами металлов, стимуляторов роста сельско-хозяйственных растений, медицинских препаратов. С помощью наночастиц SiO<sub>2</sub> золей и нанопорошков, имеющих высокую и химически активную поверхность, можно целенаправленно влиять на наноструктуру портланд-цементных бетонов.

Бетоны, модифицированные гидротермальным нанокремнеземом, с улучшенными механическими характеристиками, абразивными свойствами, повышенной водонепроницаемостью, моростойкостью, сульфатостойкостью, могут находить применение в условиях холода, морской воды, климатической и ледовой нагрузки при решении проблемы управления Северным морским путем (СМП), исследованием и освоением ресурсов Арктики. Модифицированные бетоны имеют перспективы применения не только для строительства гражданских и промышленных зданий, автодорог, но и причальных сооружений и буровых платформ. С учетом того, что большая часть СМП находится вблизи территории Российской Федерации, традиционным многовековым лидерством РФ в этом регионе и следующими из этого задачами организации контроля за движением судов по СМП, экологической безопасностью и расширением промышленной и хозяйственной деятельностью, исследования по созданию модифицированных бетонных композитов и цементных материалов с улучшенными характеристиками имеют дополнительную актуальность.

#### Материалы и методы

Гидротермальный раствор выводят по продуктивным скважинам Мутновской ГеоЭС (рис. 1). В состав гидротермального раствора входят ионы растворенных солей.

Для получения концентрированных гидротермальных золей кремнезема исследован мембранный процесс — ультрафильтрация. Испытан баромембранный модуль с ультрафильтрационными патронами Raifil UOF-3B (Нидерланды). Мембранный патрон состоит из цилиндрического корпуса. Внутри корпуса коаксиально расположен пучок капиллярных волокон (рис. 2).

Технические характеристики ультрафильтрационной мембраны:

Габариты: Внутренний/внешний диаметр: Размер пор:	90×1106 мм. 0,6/1.1 мм. 0,03 мкм.
Параметр минимальной отсекаемой массы (minimal weight cut off):	100—150 кДа.
Площадь фильтрующей поверхности:	8 м².
Максимальное трансмембранное давление:	≤0.15 M∏a.
Производительность:	1600—2200 л/ч.
Устойчивость к растворенному хлору:	до 0, 1 г/л.
Снижение содержания железа:	> 95 %.
Максимальная рабочая температура:	+40 °C.
Рабочий диапазон рН:	2,0-10,0.

В ходе экспериментов были определены параметры мембранного процесса, указанные в табл. 1 [1–4]: Q<sub>f</sub>, P, G = Q<sub>f</sub>/S, S, G<sub>p</sub> = Q<sub>f</sub>/S ·  $\Delta$ P, TDS<sub> $\kappa$ </sub>, TDS<sub> $\phi$ </sub>,  $\rho\kappa$ ,  $\rho\phi$ ,  $\phi_{SiO_2}$ ,  $\phi_{TDS}$ .

#### Результаты мембранного концентрирования

Результаты первой и второй стадии мембранного концентрирования представлены в (табл. 1, рис. 3 – 9 – 1-ая стадия, 9 – 19 – 2-ая стадия).

Полученный золь далее концентрировали на ультрафильтрационной мембранной установке с меньшей производительностью — 2-ая стадия (табл. 2, рис. 10—19).





Рис. 2. Ультрафильтрационный баромембранный модуль а) поперечный разрез фильтр-патрона Raifil UOF-3B; б) выход для фильтрата



Рис. 3. Зависимость от t. 1-ая стадия



Рис. 4. Зависимости от t. 1-ая стадия



Рис. 5. Зависимость от TDS<sub>k</sub>. 1-ая стадия



Рис. 6. Зависимость G от t. 1-ая стадия



Рис. 7. Зависимость TDS<sub>k</sub> om t. 1-ая стадия



Рис. 8. Зависимость C<sub>k</sub> от t. 1-ая стадия



Рис. 9. Зависимость параметра т<sub>s</sub> (С<sub>к</sub>). 1-ая стадия



Рис. 10.Зависимость параметра (t). 2-ая стадия

		,
		,
		4

Таблица 1

F	I	I	I	I	8,0
1/m <sub>s</sub>	0,09	0,01	0,01	0,01	0,01
m <sub>s</sub> = = SiO <sub>2</sub> / /TDS	11	61	59	59	59
Φsio <sub>2</sub>	0,5	0,91	0,91	0,91	0,91
φτ <mark>ρ</mark> s	0,07	0,12	0,14	0,14	0,15
TDS <sub>к</sub> мг/дм <sup>3</sup>	525	598	617	623	638
TDS <sub>\$</sub>	484	524	528	537	542
TDS <sub>K</sub> ppm	525	587	605	611	626
С <sub>ф</sub> SiO <sub>2</sub> , г/дм <sup>3</sup>	3	2	2	3	3
С <sub>к</sub> SiO <sub>2</sub> , г/дм <sup>3</sup>	6	37	37	37	37
р <sub>ф</sub> , г/дм <sup>3</sup>	1000	1000	1000	1000	1000
р <sub>к</sub> , г/дм <sup>3</sup>	1001	1020	1020	1020	1020
G <sub>p</sub> , м³/м². ч∙МПа	0,17	0,16	0,15	0,08	0,08
G, м³/ /м².ч	0,07	0,06	0,06	0,03	0,03
Q <sub>ф</sub> , м³/ч	0,575	0,514	0,508	0,262	0,258
AΠa	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Время, t мин	0	60	120	180	240

F	ļ
тa,	
U E	
ĩ	
2	
<sup>2</sup>	
Ē	
ő	ļ
E	
Ľ	
Ť	l
Jai	
ļ	
Je.	ł
ž	
đ	ļ
191	
Jan	
ar	
	l

Таблица 2

Ha

1/m<sub>s</sub>

m<sub>s</sub> = = SiO<sub>2</sub>/ /TDS

7,8

0,1

10,0 10,0

7,8

0,1

7,8

0,1

10,0

7,8

0,1

10,0

7,8

0,1

10,0

Φsio <sub>2</sub>	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40
φτρς	0,08	0,1	0,1	0,1	0,1
TDS <sub>к</sub> мг/дм <sup>3</sup>	487,48	518,51	523,52	544,54	562,56
TDS <sub>∲</sub> ppm	444	430	454	466	484
TDS <sub>k</sub> ppm	487	518	523	544	562
С <sub>ф</sub> SiO <sub>2</sub> , г/дм <sup>3</sup>	3	3	2	2	2
С <sub>к</sub> SiO <sub>2</sub> , г/дм <sup>3</sup>	S	5	5	ъ	ъ
р <sub>ф</sub> , г/дм <sup>3</sup>	1000	1000	1000	1000	1000
р <sub>к</sub> , г/дм <sup>3</sup>	1001	1001	1001	1001	1001
G <sub>p</sub> , <sup>м3/м2.</sup> ·ч·МПа	0,24	0,2	0,2	0,18	0,17
G, м³/ /м².ч	0,048	0,044	0,044	0,041	0,041
Q <sub>ф</sub> , м <sup>3</sup> /ч	0,0042	0,0039	0,0039	0,0036	0,0036
AΠa	0,2	0,225	0,225	0,225	0,40
Время, t мин	0	60	120	180	240

(	N
١	табл.
	чание

2										
пабл.	Hq	7,8	7,8	7,8	7,8	7,8	7,8	7,8	7,8	7,8
нчание г	1/m <sub>s</sub>	0,1	0,1	0,05	0,03	0,03	0,025	0,01	0,01	600,0
Око	= = = = = = = = = = = = = = = = = = =	10,0	10,0	17,0	30,0	30,0	40,0	81,0	81,0	103,0
	Φsio <sub>2</sub>	0,40	0,40	0,72	0,86	0,86	06'0	0,95	0,96	0,97
	Фтрз	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,3	0,3
	TDS <sub>к</sub> мг/дм <sup>3</sup>	570,57	599,59	644,56	711,04	727,2	733,55	837,52	967,97	1002,16
	TDS ppm	501	508	528	600	605	625	665	665	670
	TDS <sub>k</sub> ppm	570	599	642	704	720	722	803	921	941
	С <sub>ф</sub> SiO <sub>2</sub> , г/дм <sup>3</sup>	3	2	3	3	6	б	3	3	3
	С <sub>к</sub> SiO <sub>2</sub> , г/дм <sup>3</sup>	ъ	ъ	11	22	22	30	68	79	104
	р <sub>ф</sub> , г/дм <sup>3</sup>	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
	р <sub>к</sub> , г/дм <sup>3</sup>	1001	1001	1004	1010	1010	1016	1043	1051	1065
	G <sub>p</sub> , <sup>м3/м2</sup> . ∙ч∙МПа	0,17	0,17	0,15	0,15	0,08	0,07	0,05	0,05	0,05
	G, м³/ /м².ч	0,037	0,037	0,037	0,037	0,027	0,025	0,017	0,017	0,017
	Q <sub>ф</sub> , м³/ч	0,0033	0,0033	0,0033	0,0033	0,0024	0,0022	0,0015	0,0015	0,0015
	Ρ, MΠa	0,225	0,225	0,25	0,25	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40
	Время, t мин	300	360	420	480	540	600	660	720	780



Рис. 11. Зависимость параметра (t). 2-ая стадия



Рис. 12. Зависимость параметра (Ск). 2-ая стадия



Рис. 13. Зависимость параметра (TDS<sub>к</sub>). 2-ая стадия



Рис. 14. Зависимость параметра G(t). 2-я стадия



Рис. 15. Зависимость параметра G (C<sub>к</sub>). 2-я стадия



Рис. 16. Зависимость параметра  $TDS_k$  (t). 2-ая стадия



Рис. 17. Зависимость параметра  $C_{\kappa}$  (t). 2-ая стадия



Рис. 18. Зависимость параметра т<sub>s</sub> (С<sub>к</sub>). 2-ая стадия



Рис. 19. Зависимость параметра 1/m<sub>s</sub> (С<sub>к</sub>). 2-ая стадия



Рис. 20. Распределение наночастиц по диаметрам в исходном гидротермальном растворе с содержанием SiO<sub>2</sub> 0,5 г/дм<sup>3</sup>.  $d_{number} = 15 \pm 1,1$  нм — средний диаметр по числу частиц.





352

С учетом полученных результатов основные стадии принципиальной технологической схемы производства включают:

Гидротермальная среда из сепараторов 1-ой ступени ГеоЭС при давлении 0,5 – 0,7 МПа и температуре 150 – 170 °С переводится в промежуточный расширитель, в котором давление снижается до 0,1 МПа и температура снижается до 96 – 100 °С. Затем проводят охлаждение сепарата ГеоЭС от 96 до 20 – 90 °С в трубчатом теплообменнике.

Старение гидротермального раствора в течение 0,5 - 2,0 ч при температуре 20 - 90 °C и pH = 8 - 9,3 для проведения поликонденсации ортокремниевой кислоты и роста наночастиц SiO<sub>2</sub> до определенного среднего диаметра d<sub>m</sub>.

При pH = 8,0 – 9,3 и температурах 20 – 90 °С значения среднего диаметра частиц d<sub>m</sub> составляют:

- при 65–90 °C d<sub>m</sub> 59–100 нм,
- при 40–65 °C d<sub>m</sub> = 40–60 нм,
- при 20–40 °C d<sub>m</sub> = 5–40 нм.

Ультрафильтрационное баромембранное концентрирование нанокремнезема в водной среде проводят по 3-х ступенчатой схеме: на 1-ой ступени содержание SiO<sub>2</sub> в золе повышают от 0,05 до 0,3 – 0,4 мас. %, — на 2-ой ступени – до 10 мас. %, — на 3-ей ступени – до 20 - 40 мас. % и выше.

#### Выводы

Проницаемость мембран уменьшалась со временем фильтрования, при этом селективность по кремнезему и ионам электролитов увеличивались, что можно объяснить формированием гелевого слоя на мембранном слое. Благодаря тому, что селективность по частицам SiO<sub>2</sub> была высокой, а селективность по ионам электролитов – низкой, с помощью ультрафильтрационного мембранного концентрирования получены образцы стабильных золей с высоким значением параметра m<sub>c</sub> = SiO<sub>2</sub>/TDS =103, и, соответственно, с низким значением обратного параметра (1/m<sub>s</sub>), =0,1-0,009 при содержании SiO<sub>2</sub> в золе 104 г/дм<sup>3</sup>. Наночастицы SiO<sub>2</sub> в золе в ходе мембранного концентрирования сохраняли устойчивость, вследствие отсутствия накопления ионов растворенных солей по мере мембранного концентрирования и повышению доли SiO<sub>2</sub> по отношению к концентрации ионов –  $m_c = SiO_2 / TDS = 103$ . При относительно низких концентрациях ионов электролитов ионная сила водного золя SiO<sub>2</sub> возрастала незначительно, потому толщина двойного электрического слоя на поверхности наночастиц, обратно пропорциональная квадратному корню из ионной силы, уменьшалась слабо. Следствием этого было отсутствие развитой коагуляции, гелирования и укрупнения размеров наночастиц по мере мембранного

концентрирования: средний диаметр наночастиц в исходном гидротермальном растворе был 15 нм и мало отличался от значения в концентрированном золе — 9,4 нм (рис. 20, 21).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Potapov V.V, Fediuk R.S, Gorev D.S.* Obtaining sols, gels and mesoporous nanopowders of hydrothermal nanosilica // Journal of Sol-Gel Science and Technology. 2020. V. 94. pp. 681–694. DOI: 10.1007 / s10971-020-05216-z.

2. Potapov V.V, Fediuk R.S, Gorev D.S. Hydrothermal SiO<sub>2</sub> Nanopowders: Obtaining Them and Their Characteristics // Nanomaterials. 2020. V. 10(4), 624. pp. 1-28. DOI:10.3390/nano10040624.

3. *Potapov V.V, Fediuk R.S, Gorev D.S.* Membrane concentration of hydrothermal SiO<sub>2</sub> nanoparticles // Separation and Purification Technology. 2020. 251. 117290. pp. 1–15. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117290.

4. *Potapov V.V., Efimenko Yu.V., Fediuk R.S., Gorev D.S.* Effect of hydrothermal nanosilica on the performances of cement concrete // Construction and Building Materials. 2020. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121307

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

*Горев Денис Сергеевич*<sup>1</sup> — кандидат технических наук, старший научный сотрудник, denis.goreff2015@yandex.ru;

Потапов Вадим Владимирович<sup>1</sup> — доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник, vadim\_p@inbox.ru;

Сердан Анхель Анхелевич<sup>2</sup> — доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник, cerdan@mail.ru;

Пахомов Александр Дмитриевич<sup>1</sup> — инженер научно-исследовательского отдела, alex982011@mail.ru;

<sup>1</sup> Научно-исследовательский геотехнологический центр Дальневосточного отделения Российской Академии Наук;

<sup>2</sup> Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова.

Gorev D.S., Potapov V.V., Cerdan A.A., Pahomov A.D.

Membrane concentration of hydrothermal SiO<sub>2</sub> sol

**Abstract:** The results of ultrafiltration membrane concentration of hydrothermal  $SiO_2$  nanoparticles are presented. Parameters of the membrane concentration process are established.  $SiO_2$  nanoparticles in the ash during membrane concentration remained stable, due to the lack of accumulation of ions of dissolved salts during membrane concentration and an increase in the proportion of  $SiO_2$  relative to the ion concentration. At relatively low concentrations of electrolyte ions, the ionic strength of the  $SiO_2$  water sol increased slightly, so the thickness of the double electric layer on the surface of

nanoparticles, inversely proportional to the square root of the ionic strength, decreased slightly. This resulted in the absence of advanced coagulation, gelation, and enlargement of nanoparticles as they were concentrated in the membrane. The results allow us to optimize the technology for producing silicon dioxide nanoparticles.

*Key words:* hydrothermal solution, ultrafiltration membranes, sol SiO2 nanoparticles. *For citation:* Gorev D.S., Potapov V.V., Cerdan A.A., Pahomov A.D. Membrane concentration of hydrothermal SiO<sub>2</sub> sol. MIAB. Mining Inf. Anal. Bull. 2020;12/46:340-355. [In Russ] DOI: 10.25018/0236-1493-2020-12-46-340-355.

#### REFERENCES

1. Potapov V.V, Fediuk R.S, Gorev D.S. Obtaining sols, gels and mesoporous nanopowders of hydrothermal nanosilica. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2020. V. 94. pp. 681–694. DOI: 10.1007 / s10971-020-05216-z. [In Russ]

2. Potapov V.V, Fediuk R.S, Gorev D.S. Hydrothermal SiO2 Nanopowders: Obtaining Them and Their Characteristics. Nanomaterials. 2020. V. 10(4), 624. pp. 1–28. DOI:10.3390/nano10040624. [In Russ]

3. Potapov V.V, Fediuk R.S, Gorev D.S. Membrane concentration of hydrothermal SiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Separation and Purification Technology*. 2020. 251. 117290. pp. 1–15. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117290. [In Russ]

4. Potapov V.V., Efimenko Yu.V., Fediuk R.S., Gorev D.S. Effect of hydrothermal nanosilica on the performances of cement concrete. *Construction and Building Materials*. 2020. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121307 [In Russ]

#### INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Gorev D.S.<sup>1</sup>, Cand. Sci. (Eng.), senior Researcher, denis.goreff2015@yandex.ru; *Potapov V.V.*<sup>1</sup>, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Principal researcher, vadim\_p@inbox.ru; *Cerdan A.A.*<sup>2</sup>, Cand. Sci. (Chem.), professor, cerdan@mail.ru; *Pahomov A.D.*<sup>1</sup>, engineer, alex982011@mail.ru; <sup>1</sup> Research Geotechnological Center, Far Eastern Branch of Russian Academy of Sciences, Russia;

<sup>2</sup> Chemical Department of Moscow State University, Russia.



ГИАБ. Горный информационно-аналитический бюллетень / MIAB. Mining Informational and Analytical Bulletin, 2020;12/46:356–368

УДК 536.246+550.367+519.876.5

#### Д.В. Мамаев

# РАСТУЩИЙ МАГМАТИЧЕСКИЙ ОЧАГ В ТЕРМОГИДРОДИНАМИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ГЕОТЕРМАЛЬНОЙ СИСТЕМЫ

**Аннотация**: Рассмотрен вопрос о способе представления магматического очага, размеры которого изменяются во времени, в численной термогидродинамической модели геотермальной системы. Гладкий график зависимости размера очага от времени, полученный в предыдущих работах, был заменен ступенчатой функцией. Для представления очага изменяющегося размера общее время моделирования было разбито на 4 интервала. По сравнению с очагом постоянного размера результаты моделирования при магматическом очаге изменяющего размера показывают уменьшение температуры природного теплоносителя и размеров зон пара и надкритического теплоносителя. Ступенчатая аппроксимация динамики размеров очага более реалистична на продолжительных отрезках времени, чем очаг постоянного размера.

**Ключевые слова**: геотермальная система, природный теплоноситель, термогидродинамическая модель, численное моделирование, размер магматического очага, ступенчатая аппроксимация.

**Для цитирования**: *Мамаев Д.В.* Растущий магматический очаг в термогидродинамической модели геотермальной системы // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2020. – № 12 (специальный выпуск 46). – С. 356–368. DOI: 10.25018/0236-1493-2020-12-46-356-368.

Для оценки перспектив освоения тепловых ресурсов геотермальных систем необходимо установить пространственное распределение термогидродинамических параметров природного теплоносителя в естественном состоянии и динамику его изменения в течение эксплуатации геотермального резервуара. Прогноз изменений температуры, давления, фазового состояния теплоносителя выполняется с помощью вычислительных экспериментов на численной термогидродинамической модели системы. При построении термогидродинамической модели магматогенной геотермальной системы анализируется комплекс всех имеющихся данных об объекте исследования. Отдельной обширной темой является оценка параметров магматического очага [6-8, 10, 13, 16] для конкретной геотермальной системы, которые следует принять при разработке модели. Задание в модели корректных близких к реальным параметров магматических очагов, как правило, представляют наибольшие трудности по причине отсутствия достоверных данных об их размерах, форме, положении, температуре, а также об изменении этих параметров во времени. Зачастую перечисленные параметры магматических очагов носят в значительной степени предположительный характер. Здесь будем считать, что параметры очага установлены на основе каких-либо соображений. Далее требуется представить установленные параметры в модели.

В подавляющем большинстве исследований магматогенных геотермальных систем с помощью численного моделирования принимается очаг постоянного размера. В последнее время появилось небольшое количество работ по моделированию геотермальных систем при изменяющемся во времени размере магматического очага [9, 11, 15, 18], и сравнений результатов при постоянном [12, 17]. Этот вопрос возник при исследовании процессов теплопереноса в породах Кошелевской геотермальной системы на юге Камчатки. Ранее было оценено [3] изменение размера, а точнее рост, очага в ее недрах в течение 60 тыс. лет. Это предположительный возраст очага [3]. Данная статья посвящена вопросу о способе представления магматического очага, размеры которого изменяются во времени, в численной термогидродинамической модели геотермальной системы. Была использована программа HYDROTHERM, способная производить трехмерное моделирование процессов тепло- и массопереноса в пористой среде в диапазоне температур 0-1200 °С и давлений 0,05-1000 МПа. Это позволяет использовать ее при надкритических термодинамических условиях, но она не поддерживает расчет изменений размеров и геометрии очага. Магматический очаг может быть представлен в модели только посредством задания граничных условий. Поэтому область магматического очага, его размеры и геометрия, являются входными данными для термогидродинамической модели и не могут быть симулированы совместно с процессами теплопереноса во вмещающих горных породах.

В модели используется трехмерная декартова система координат, в которой оси ориентированы вдоль широтного, меридионального и вертикального направлений. Такая ориентация удобна в использовании, потому что Кошелевский вулканический массив имеет хребтообразную форму, протяженную в широтном направлении, и главные термопроявления геотермальной системы (Верхне- и Нижне-Кошелевское термальные поля) приурочены к общей зоне повышенной трещиноватости субширотного простирания [1, 4, 5, 14]. Область моделирования имеет форму прямоугольного параллелепипеда и включат в себя два

вышеуказанных термальных поля и постройки Кошелевского вулканического массива: вулканы Западный, Валентин, Центральный, Восточный и погребенный под более молодыми постройками вулкан Древний. Размер области моделирования в широтном направлении — 17 км, в меридиональном — 6,8 км, в вертикальном — 9,3 км. Модель содержит высшую точку массива 1853 м над уровнем моря, поэтому с учетом вертикального шага вычислительной сетки в качестве верхней границы модели принята плоскость на высоте 1864 над уровнем моря.

Нижняя граница области моделирования — это горизонтальная плоскость на глубине 7,4 км ниже уровня моря. Она принята в модели так, чтобы проходила через центр магматического очага эллипсоидальной формы, исходя из оценок размеров очага и глубины залегания его апикальной части [3]. Таким образом очаг представлен в модели верхним полуэллипсоидом, чтобы уменьшить количество вычислительных блоков в модели и сократить время вычислений. Пространственная дискретизация модели выполнена прямоугольной сеткой размером 71×28×55 ячеек с нерегулярным шагом 100 – 500 м. Всего в модели содержится 109340 вычислительных блоков.

Граничные условия на дневной поверхности в модели заданы температурой 10 °С и нормальным атмосферным давлением. На нижней и боковых границах модели задано отсутствие теплового потока и теплоносителя. Область магматического очага задана граничным условием с постоянной температурой 900 °С, близкой температуре солидуса андезибазальтовых магм. Положение и геометрия очага в модели подробнее обсуждается ниже. Трехмерные численные термогидродинамические модели Кошелевской геотермальной системы разработаны на основе анализа [2] имеющихся данных о геологическом строении и физических свойствах горных пород. Свойства доменов горных пород модели приведены в табл. 1.

В работе [3] с помощью термодинамической модели проточного магматического очага были приведены оценки современного размера очага, а также его изменения с предположительного момента возникновения 60 тыс. лет назад до настоящего времени (рис. 1). При выполнении оценок принималось допущение, что очаг имеет сферическую форму. Однако есть существенные причины полагать, что он имеет форму, вытянутую вдоль субширотной зоны повышенной трещиноватости [1]. В данной работе принимается, что очаг имеет эллипсоидальную форму, а его объем равен оценочному объему сферического очага. При равном объеме эллипсоид имеет большую площадь поверхности, чем сфера. Увеличение площади контакта со вмещающими горными породами вызывает усиление теплопередачи и ускоряет остывание магмы в очаге. Таки образом это не позволяет считать в полной мере эквивалентными сферический и эллипсоидальный очаги при равном объеме. Здесь будем пренебрегать этим обстоятельством. Будем рассматривать размеры очага в различные моменты времени как входные данные. А способ получения этих данных оставим за рамками этой работы, сосредоточив внимание на способе представления этих данных в термогидродинамической модели геотермальной системы и на его влиянии на распределение параметров природного теплоносителя в проницаемых горных породах.

Таблица 1

Свойства доменов горных пород в термогидродинамической модели

Номер домена	Теплопрово- дность, Вт/(м·К)	Теплоем- кость, Дж/(кг·К)	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Сжимаемость, ×10 <sup>-5</sup> МПа <sup>-1</sup>	Пористость, %	Описание
1	2,73	832	2540	3,50	10,00	породы мелового фун- дамента
2	2,38	832	2540	3,50	10,00	породы березовской свиты
3	1,53	1089	2620	2,25	2,58	породы алнейской серии и паужетской свиты
4	1,55	1106	2630	2,28	2,55	вулканические постройки
5	2,15	867	2900	1,55	8,70	субвулканическая интрузия под Нижне- Кошелевским участком
6	2,15	867	2900	1,55	8,70	субвулканическая интрузия под Цен- тральной частью массива
7	1,55	1106	2630	2,28	2,55	термовыводящий канал Нижне-Кошелевского участка
8	1,55	1106	2630	2,28	2,55	термовыводящий канал Верхне-Кошелевского участка
9	2,38	832	2540	3,50	10,00	породы березовской свиты в пределах тек- тонических нарушений



Рис. 1. Зависимость радиуса магматического очага от времени с начала его образования (60 тыс. лет назад) до настоящего времени по оценке [3] и его аппроксимация ступенчатой функцией

Для представления очага изменяющегося размера общее время моделирования 60 тыс. лет было разбито на 4 интервала по 15 тыс. лет. График зависимости размера сферического очага от времени был заменен ступенчатой функцией (рис. 1). Предполагается, что современная форма магматического очага Кошелевской геотермальной системы контролируется в плане субширотной зоной повышенной трещиноватости. Протяженность зоны около 10 км, ширина около 2 км [5, 14]. Полуось эллипсоидального очага в широтном направлении принята равной 5 км (половина длины зоны), в меридиональном — 1 км (половина ширины зоны). По заданным горизонтальным полуосям и оценке современного объема для сферического очага [3] рассчитана вертикальная полуось эллипсоидального магматического очага — 4,4 км. При переходе от оценочного сферического очага к представленному в модели эллиптическому использовано допущение, что последний сохранял свою форму в течение всего времени моделирования. Эллипсоиды, описывающие очаг на разных интервалах времени, геометрически подобны друг другу. Их размеры представлены в табл. 2.

Таблица 2

# Размеры магматического очага на разных интервалах времени моделирования

Интервал времени,	Радиус сфери-	Объем очага, км <sup>3</sup>	Длина полуоси эллипсоидального очага, км			
тыс. лет	ческого очага, км		широтной	меридио- нальной	верти- кальной	
0-15	1,539	15,27	2,746	0,549	2,417	
15 — 30	1,926	29,93	3,437	0,687	3,024	
30 – 45	2,351	54,43	4,195	0,839	3,692	
45-60	2,801	92,05	4,998	1,000	4,398	

Переход к ступенчатому графику (рис. 1) осуществлен таким образом, что в конце конкретного интервала времени размер магматического очага равен значению на гладком графике по [3]. Так на конечном интервале 45-60 тыс. лет размер равен современному. Такой способ дискретизации позволяет в дальнейшем сравнить результат моделирования при очаге изменяющегося размера с результатом при постоянном размере очага на всем времени моделирования 0-60 тыс. лет. Это в свою очередь дает возможность узнать, как учет динамики размера очага влияет на распределение термодинамических параметров теплоносителя в породах.

На первом интервале времени 0-15 тыс. лет начальные условия описывают распределение температуры и давления в горных породах до внедрения магматического материала, то есть до возникновения магматического очага. Они заданы гидростатическим распределением давления теплоносителя и распределением его температуры в соответствии со средним геотермическим градиентом 30 °С/км. Отсутствуют данные, которые позволяют установить или сделать обоснованное предположение о геотермическом градиенте в начале этого периода времени, т.е. 60 тыс. лет назад. Поэтому принято современное значение. Следует отметить, что в используемой для термогидродинамического моделирования программе HYDROTHERM принято допущение о термодинамическом равновесии между породой и теплоносителем. Размеры магматического очага заданы в соответствии с табл. 2. для первого интервала времени. Строение модели представлено на рис. 2. Расчет термогидродинамических параметров в геотермальной системе был выполнен при времени моделирования 15 тыс. лет. Результат был сохранен для использования в качестве начальных условий на следующем интервале времени.

Магматический очаг задается в модели с помощью вычислительных блоков, для которых заданы граничные условия с постоянной температурой. Изменение размеров очага в модели представляет собой изменение положения таких блоков. Несмотря на то, что программа HYDROTHERM не поддерживает изменяющуюся со временем геометрию граничных условий, есть возможность приостановить вычисления, вручную изменить геометрию и продолжить вычисления с новыми граничными условиями. Так на втором интервале времени вручную были изменены размеры очага в соответствии с табл. 2 (рис. 2). Распределение термогидродинамических параметров в горных породах в конечный момент первого интервала времени 0—15 тыс. лет использовано, чтобы задать начальное распределение на втором интервале 15—30 тыс. лет. Таким способом выполняется моделирование геотермальной системы на всем времени моделирования 60 тыс. лет при изменяющемся размере магматического очага.



Рис. 2. Магматический очаг на разных интервалах времени моделирования и номера доменов горных пород (табл. 1) в термогидродинамической модели.

Кратко рассмотрим, насколько корректно представление очага изменяющегося размера с помощью граничных условий в модели без учета теплоты плавления вмещающих горных пород. При переходе между интервалами времени размер области модели, которая представляет магматический очаг, увеличивается. В модели проточного магматического очага, по которой выполнена оценка изменения его размера [3], увеличение объема очага происходит посредством плавления вмещающих горных пород, а температура поверхности очага полагается равной температуре солидуса магмы. На плавление горных пород затрачивается теплота. Эта теплота приносится вместе с веществом магмы и уже учтена в модели проточного магматического очага при оценке его размера. Теплота плавления затрачивается в объеме пород, на который увеличивается очаг, не изменяя их температуру. Таким образом тепловой эффект фазового перехода не оказывает влияние на распределение температуры вне магматического очага. Поэтому магматический очаг может быть корректно представлен в термогидродинамической модели с помощью граничных условий при условии, что его размер не уменьшается. При уменьшении очага вопрос усложняется, но не обсуждается здесь, так как в данном случае очаг только растет.

Для сравнения было выполнено моделирование при магматическом очаге постоянного размера, равного современному (рис. 3). На всем времени моделирования 60 тыс. лет был задан такой же размер очага, как на последнем интервале времени 45 – 60 тыс. лет в модели с очагом изменяющегося размера. Результаты моделирования при магматическом очаге изменяющего размера показывают, что температуры природного теплоносителя несколько уменьшились. Особенно это хорошо заметно по изотермам 200, 300 и 400 °C. Также уменьшились зоны влажного и перегретого пара и теплоносителя в надкритическом состоянии. Различия более четко проявляются на периферии геотермальной системы. Примечательно, что над центром магматического очага распределение температуры и фазового состояния теплоносителя практически одинаково изменяется с глубиной в обеих моделях.

При разработке термогидродинамической модели конкретной геотермальной системы должна проводиться ее калибровка по имеющимся фактическим данным. Это обеспечивает соответствие между реальным объектом исследования и его моделью, что в свою очередь позволяет ставить вычислительные эксперименты над моделью для прогноза параметров добываемого теплоносителя при потенциальной разработке тепловых ресурсов. Ввиду большой трудоемкости подготовки моделей с очагом изменяющегося размера была выполнена калибровка модели с постоянным размером очага. Ниже приведено только краткое описание калибровки, потому что ее результат, а не процедура, представляет интерес в рамках этой работы.

Для калибровки модели были использованы данные о температуре в продуктивных скважинах, которые были получены в результате бурения и опробования на Нижне-Кошелевском участке [4, 5]. В настоящее время отсутствуют фактические данные о термогидродинамических параметрах гидротермального флюида на глубине для других областей Кошелевской геотермальной системы. Поэтому калибровка выполнена только по Нижне-Кошелевскому участку. Калибровка проводилась с помощью безусловной оптимизации методом Нелдера-Мида. Параметрами оптимизации являлись проницаемости доменов горных пород в модели. Целевая функция представляла собой средний модуль линейного отклонения между температурой вычислительного блока, соответствующего пространственному положению забоя скважины в модели, и фактической температурой на забое скважины. Как отмечалось [4], в каждой скважине температура на забое является максимальной. Глубина скважин 170 - 1000 м. В ходе оптимизации были выполнены численные расчеты 17 термогидродинамических моделей с различными значениями проницаемости для получения значений целевой функции в различных точках пространства параметров.

Среднее отклонение между фактическими и расчетными температурами на забое скважин составило 29 °С (или 13%) в откалиброванной





времени размер очага 80 изменяющийся модели с очагом постоянного размера. Полученные значения проницаемостей доменов горных пород, которые являлись параметрами оптимизации, были введены в модель с очагом изменяющегося размера. При этом среднее отклонение составило 38 °С (или 18%). Во всех скважинах расчетные температуры превысили фактические. Завышение расчетных температур теплоносителя может привести к некоторой переоценке перспектив освоения тепловых ресурсов геотермальной системы. Ступенчатая аппроксимация динамики размеров очага более реалистична на продолжительных отрезках времени, чем очаг постоянного размера. Но ее реализация в термогидродинамической модели более трудоемка. Нет четких критериев, которым должно удовлетворять отклонение. Исследователь принимает экспертное решение, достаточно ли точно распределение параметров теплоносителя в модели соответствует реальной геотермальной системе.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Леонов В.Л. Структурные условия локализации высокотемпературных гидротерм. М.: Наука, 1989, 104 с.

2. Мамаев Д.В. Термогидродинамическое моделирование Кошелевской геотермальной системы на Камчатке // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2016. № 12 (специальный выпуск 40) «Камчатка-4». С. 33-49.

3. Мамаев Д.В. Оценка размеров магматического очага Кошелевской геотермальной системы // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2017. № 12 (специальный выпуск 35) «Камчатка-6». С. 33 – 49.

4. Писарева М.В. Отчет о поисковых работах, проведенных на Нижне-Кошелевском месторождении парогидротерм в 1975—1984 гг. / М.В. Писарева, И.А. Судакова, И.Н. Нажалова. 1984. Камчатский филиал ФБУ «ТФГИ по ДВФО», инв. № 4752.

5. Писарева М.В. Зона природного пара Нижне-Кошелевского геотермального месторождения // Вулканология и сейсмология. 1987. № 2. С. 52-63.

6. Уткин И.С. Об эволюции и размерах магматических очагов вулканов / И.С. Уткин, С.А. Федотов, Л.И. Уткина // Вулканология и сейсмология. 1999. № 3. C. 7 – 18.

7. Becerril L. Depth of origin of magma in eruptions / L. Becerril, I. Galindo, A. Gudmundsson, J.M. Morales // Scientific Reports. 2013. Vol. 3. DOI: 10.1038/ srep02762

8. Buck W.R. Tectonic stress and magma chamber size as controls on dike propagation: Constraints from the 1975 – 1984 Krafla rifting episode / W.R. Buck. P. Einarsson, B. Brandsdottir // Journal of Geophysical Research. 2006. Vol. 111. Iss. B12. DOI: 10.1029/2005jb003879

9. Carlino S. Heat flow and geothermal gradients of the Campania region (Southern Italy) and their relationship to volcanism and tectonics // Journal of Volcanology and Geothermal Research. 2018. Vol. 365. P. 23 – 37. DOI: 10.1016/j. jvolgeores.2018.10.015

10. *Fedotov S.A.* Evaluation of the Sizes of Crustal Magma Chambers Beneath Volcanoes and of Their Time Behavior Based on the Volume and Composition of Erupted Materials and Chamber Depth / S.A. Fedotov, I.S. Utkin, L.I. Utkina // Journal of Volcanology and Seismology. 2000. Vol. 22. N 3. P. 239–258.

11. *Guerrero-Martinez F.G.* Three dimensional temperature simulation from cooling of two magma chambers in the Las Tres Virgenes geothermal field, Baja California Sur, Mexico / F.J. Guerrero-Martinez, S.P. Verma // Energy. 2013. Vol. 52. P. 110 – 118. DOI: 10.1016/j.energy.2013.01.018

12. *Guerrero-Martinez F.G.* A three-dimensional temperature model of the Acoculco caldera complex, Puebla, Mexico, from the Curie isotherm as a boundary condition / F.J. Guerrero-Martinez, R.M. Prol-Ledesma, J.L. Carrillo-De La Cruz, A.A. Rodriguez-Diaz, I.A. Gonzalez-Romo // Geothermics. 2020. Vol. 86. 11 p. DOI: 10.1016/j.geothermics.2019.101794

13. *Kusumoto S.* Magma-chamber volume changes associated with ring-fault initiation using a finite-sphere model: Application to the Aira caldera, Japan / S. Kusumoto, A. Gudmundsson // Tectonophysics. 2009. Vol. 471. Iss. 1-2. P. 58-66. DOI: 10.1016/j.tecto.2008.09.001

14. *Pozdeev A.I.* The geology, hydrodynamics, and the oil and gas potential of the Kosheleva steam-water field in Kamchatka / A.I. Pozdeev, I.N. Nazhalova // Journal of Volcanology and Seismology. 2008. Vol. 2. P. 170-183. DOI: 10.1134/ S0742046308030044

15. *Renzo V.D.* The thermal regime of the Campi Flegrei magmatic system reconstructed through 3D numerical simulations / V.D. Renzo, K. Wohletz, L. Civetta, R. Moretti, G. Orsi, P. Gasparini // Journal of Volcanology and Geothermal Research. 2016. Vol. 328. P. 210 – 221. DOI: 10.1016/j.jvolgeores.2016.11.004

16. *Slezin Yu.B.* An Estimation of Magmatic System Parameters From Eruptive Activity Dynamics // Volcanism and Subduction: The Kamchatka Region. Geophysical Monograph Series. 2007. Vol. 172. P. 245 – 252.

17. Verma S.P. Three-dimensional temperature field simulation of magma chamber in the Los Humeros geothermal field, Puebla, Mexico / S.P. Verma, E. Gomez-Arias // Applied Thermal Engineering. 2013. Vol. 52. Iss. 2. P. 512 – 515. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2012.12.018

18. Wohletz K. Thermal evolution of the Phlegraean magmatic system / K. Wohletz, L. Civetta, G. Orsi// Journal of Volcanology and Geothermal Research. 1999. Vol. 91. Iss. 4–2. P. 381–414. DOI: 10.1016/s0377-0273(99)00048-7

# ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРЕ

*Мамаев Дмитрий Викторович* — научный сотрудник, nigtc@kscnet.ru; Научноисследовательский геотехнологический центр Дальневосточного отделения Российской академии наук.

# Growing magma chamber in thermo-hydrodynamic model of geothermal system

**Abstract:** The question of the way of representing a magma chamber, the size of which changes with time, in a numerical thermo-hydrodynamic model of a geothermal system is considered. The smooth graph of the chamber size in time, obtained in previous works, was replaced by the stepwise function. To represent the chamber of varying size, the total simulation time was divided on 4 intervals. Compared to a chamber of constant size, the simulation results for a magma chamber of varying size show a decrease in the temperature of the natural heat carrier and the size of the steam and supercritical zones. The stepwise approximation of the dynamics of the size of the chamber is more realistic over long periods of time than the chamber of a constant size.

*Key words:* geothermal system, natural heat carrier, thermo-hydrodynamic model, numerical simulation, size of the magma chamber, stepwise approximation.

*For citation:* Mamaev D.V. Growing magma chamber in thermo-hydrodynamic model of geothermal system. MIAB. Mining Inf. Anal. Bull. 2020;12/46:356-368. [In Russ] DOI: 10.25018/0236-1493-2020-12-46-356-368.

## REFERENCES

1. Leonov V.L. *Strukturnye usloviia lokalizatcii vysokotemperaturnykh gidroterm* [Structural conditions of localization of high-temperature hydrotherms]. Moscow: Nauka, 1989. 104 p. [In Russ]

2. Mamaev D.V. Thermohydrodynamic modeling of the Koshelev geothermal system in Kamchatka. *MIAB. Mining Inf. Anal. Bull.* 2016. no. 12 (spetcialnyi vypusk 40) «Kamchatka-4». P. 33 – 49. [In Russ]

3. Mamaev D.V. Otcenka razmerov magmaticheskogo ochaga Koshelevskoi geotermalnoi sistemy. *MIAB. Mining Inf. Anal. Bull.* 2017. no. 12 (spetcialnyi vypusk 35) «Kamchatka-6». P. 33 – 49. [In Russ]

4. Pisareva M.V., Sudakova I.A., Nazhalova I.N. *Otchet o poiskovykh rabotakh, provedennykh na Nizhne-Koshelevskom mestorozhdenii parogidroterm v 1975–1984 gg.* [Report on search operations carried out at the Nizhne-Koshelevskoye field of parohydrotherm in 1975–1984] 1984. Kamchatskii filial FBU «TFGI po DVFO», inv. no. 4752. [In Russ]

5. Pisareva M.V. Natural steam zone of the Nizhne-Koshelevsky geothermal field. *Vulkanologiia i seismologiia*. 1987. no. 2. pp. 52–63. [In Russ]

6. Utkin I.S., Fedotov S.A., Utkina L.I. On the evolution and size of magmatic foci of volcanoes / Vulkanologiia i seismologiia. 1999. no. 3. P. 7-18. [In Russ]

7. Becerril L. Depth of origin of magma in eruptions / L. Becerril, I. Galindo, A. Gudmundsson, J.M. Morales. Scientific Reports. 2013. Vol. 3. DOI: 10.1038/ srep02762

8. Buck W.R. Tectonic stress and magma chamber size as controls on dike propagation: Constraints from the 1975 – 1984 Krafla rifting episode / W.R. Buck, P. Einarsson, B. Brandsdottir. Journal of Geophysical Research. 2006. Vol. 111. Iss. B12. DOI: 10.1029/2005jb003879

9. Carlino S. Heat flow and geothermal gradients of the Campania region (Southern Italy) and their relationship to volcanism and tectonics. Journal of Volcanology and Geothermal Research. 2018. Vol. 365. pp. 23 - 37. DOI: 10.1016/j. jvolgeores.2018.10.015

10. Fedotov S.A. Evaluation of the Sizes of Crustal Magma Chambers Beneath Volcanoes and of Their Time Behavior Based on the Volume and Composition of Erupted Materials and Chamber Depth / S.A. Fedotov, I.S. Utkin, L.I. Utkina. Journal of Volcanology and Seismology. 2000. Vol. 22. no. 3. pp. 239–258.

11. Guerrero-Martinez F.G. Three dimensional temperature simulation from cooling of two magma chambers in the Las Tres Virgenes geothermal field, Baja California Sur, Mexico / F.J. Guerrero-Martinez, S.P. Verma. Energy. 2013. Vol. 52. pp. 110 – 118. DOI: 10.1016/j.energy.2013.01.018

12. Guerrero-Martinez F.G. A three-dimensional temperature model of the Acoculco caldera complex, Puebla, Mexico, from the Curie isotherm as a boundary condition / F.J. Guerrero-Martinez, R.M. Prol-Ledesma, J.L. Carrillo-De La Cruz, A.A. Rodriguez-Diaz, I.A. Gonzalez-Romo. Geothermics. 2020. Vol. 86. 11 p. DOI: 10.1016/j.geothermics.2019.101794

13. Kusumoto S. Magma-chamber volume changes associated with ring-fault initiation using a finite-sphere model: Application to the Aira caldera, Japan / S. Kusumoto, A. Gudmundsson. Tectonophysics. 2009. Vol. 471. Iss. 1-2. pp. 58–66. DOI: 10.1016/j.tecto.2008.09.001

14. Pozdeev A.I. The geology, hydrodynamics, and the oil and gas potential of the Kosheleva steam-water field in Kamchatka / A.I. Pozdeev, I.N. Nazhalova. *Journal of Volcanology and Seismology*. 2008. Vol. 2. pp. 170–183. DOI: 10.1134/S0742046308030044

15. Renzo V.D. The thermal regime of the Campi Flegrei magmatic system reconstructed through 3D numerical simulations / V.D. Renzo, K. Wohletz, L. Civetta, R. Moretti, G. Orsi, P. Gasparini. Journal of Volcanology and Geothermal Research. 2016. Vol. 328. pp. 210–221. DOI: 10.1016/j.jvolgeores.2016.11.004

16. Slezin Yu.B. An Estimation of Magmatic System Parameters From Eruptive Activity Dynamics. Volcanism and Subduction: The Kamchatka Region. Geophysical Monograph Series. 2007. Vol. 172. pp. 245–252.

17. Verma S.P. Three-dimensional temperature field simulation of magma chamber in the Los Humeros geothermal field, Puebla, Mexico / S.P. Verma, E. Gomez-Arias. Applied Thermal Engineering. 2013. Vol. 52. Iss. 2. pp. 512 – 515. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2012.12.018

18. Wohletz K. Thermal evolution of the Phlegraean magmatic system / K. Wohletz, L. Civetta, G. Orsi// Journal of Volcanology and Geothermal Research. 1999. Vol. 91. Iss. 4-2. pp. 381-414. DOI: 10.1016/s0377-0273(99)00048-7

# INFORMATION ABOUT THE AUTHOR

Mamaev D.V., Research Scientist, nigtc@kscnet.ru, Research Geotechnological Center, Far Eastern Branch of Russian Academy of Sciences, Russia.



ГИАБ. Горный информационно-аналитический бюллетень / MIAB. Mining Informational and Analytical Bulletin, 2020;12/46:369–378

УДК 536.246+550.367+519.876.5

# Д.В. Мамаев

# ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПИЛОТНОЙ ГЕОЭС НА КОШЕЛЕВСКОЙ ГЕОТЕРМАЛЬНОЙ СИСТЕМЕ

Аннотация: Рассмотрена схема разработки геотермальных ресурсов Нижне-Кошелевского участка Кошелевского месторождения парогидротерм. Схема представляет собой геотермальную циркуляционную систему, состоящую из одной добычной и одной нагнетательной скважин глубиной 2000 м. Методом численного моделирования установлены динамика давления и энтальпии теплоносителя, импеданса и тепловой мощности циркуляционной системы, электрической мощности предполагаемой пилотной геотермальной электростанции при длительной эксплуатации. Показано, что в течение 30 лет возможна эксплуатация пилотной геотермальной электростанции мощностью 6 МВт. При расходе теплоносителя 70 кг/с значения импеданса не превышают 0,12 МПа·с/кг, что является благоприятным технико-экономическим условием.

**Ключевые слова**: Кошелевская геотермальная система, Нижне-Кошелевский участок, месторождение парогидротерм, термогидродинамическая модель, численное моделирование, геотермальная электростанция.

**Для цитирования**: *Мамаев Д.В.* Технологические параметры пилотной ГеоЭС на Кошелевской геотермальной системе // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2020. – № 12 (специальный выпуск 46). – С. 369–378. DOI: 10.25018/0236-1493-2020-12-46-369-378.

Одной из важнейших задач, стоящих перед энергетикой Камчатки, является увеличение энергетических мощностей на базе местных ресурсов, в частности геотермальных. Тепловые ресурсы геотермальных систем Камчатки являются перспективными для промышленного освоения [3, 7]. На юге полуострова Камчатка находится Кошелевская пародоминирующая геотермальная система, крупное месторождение высокоэнтальпийных парогидротерм. Наиболее изученным является Нижне-Кошелевский участок месторождения. Оценки прогнозной электрической мощности участка существенно разнятся по различным источникам и составляют от 30 МВт [1] (по величине естественного выноса тепла) до 130 МВт [6] (по предполагаемой тепловой энергии резервуара). Следует отметить, что расчеты, основанные на тепловой энергии резервуара, являются приблизительными, так как использова-

© Д.В. Мамаев, 2020

лись предположительные характеристики самого резервуара и теплоносителя на больших глубинах. Например, при расчетах в [6] была принята унифицированная геометрия резервуара для ряда геотермальных систем Камчатки, в том числе Кошелевской. По результатам пробных и опытных выпусков пара и пароводяной смеси в поисковых скважинах и с помощью расчетов по аналогии с другими пародоминирующими месторождениями в мире (Мацукава в Японии и Гейзерс в США) было оценено, что на основе геотермальных ресурсов месторождения возможна эксплуатация геотермальной электростанции мощностью 87 МВт [4]. Однако суммарная продолжительность выпусков из одной скважины не превышала 16 суток [4], что не позволяет оценить динамику параметров извлекаемого теплоносителя при многолетней эксплуатации.

Данная работа имеет целью определение технологических параметров при длительном извлечении теплоносителя по технологии геотермальной циркуляционной системы (ГЦС) при эксплуатации геотермальной электростанции (ГеоЭС) на Нижне-Кошелевском участке. Для этого выполнено численное термогидродинамическое моделирование эксплуатации ГЦС в течение 30 лет для обеспечения теплоносителем пилотной ГеоЭС мощностью 6 МВт. Как подробно показано в работе [9] на примере Исландии, поэтапное наращивание мощности ГЦС экономически более оправдано, чем одновременное обустройство на максимальную мощность, возможную для конкретного объекта освоения. Поэтому здесь рассмотрен вариант освоения с минимальным количеством скважин небольшой глубины.

На основе численной термогидродинамической модели Кошелевской геотермальной системы, откалиброванной [2] по данным термометрии [4, 5] разведочных скважин, выполнена оценка технологических параметров ГЦС на Нижне-Кошелевском участке месторождения. Результаты расчета откалиброванной термогидродинамической модели на конечном моменте времени моделирования представляют распределение термогидродинамических параметров в системе в естественном состоянии. Они использованы в качестве начальных условий для прогноза термогидродинамических параметров теплоносителя при потенциальной эксплуатации ГЦС. Для численного расчета термогидродинамических моделей использовалась программа HYDROTHERM [8]. На рис. 1 изображено распределение температуры в естественном состоянии на глубине 2000 м ниже дневной поверхности, а также предполагаемая схема заложения скважин.

Естественное распределение термогидродинамических параметров в геотермальной системе до разработки принято в соответствии

с результатами предварительного калибровочного моделирования [2]. Рассматриваемая здесь геотермальная циркуляционная система состоит из двух скважин глубиной 2000 м: добычной и нагнетательной. Места заложения и глубина скважин продиктованы расположением высокопроницаемых горных пород и распределением давления и энтальпии в естественном состоянии. Термогидродинамические расчеты выполнены при температуре нагнетаемого теплоносителя 80 °C. Давление на забое скважин изменяется в ходе эксплуатации и достигает максимального значения 8,3 МПа. Величина удельной энтальпии теплоносителя, соответствующая этим значениям давления и температуры, составляет 342 кДж/кг. Применение максимального значения давления приводит к верхней оценке удельной энтальпии теплоносителя, закачиваемого в нагнетательную скважину. В конечном итоге это позволяет получить нижнюю оценку мощности ГеоЭС.

Расход теплоносителя в моделируемых скважинах задавался величиной 70 кг/с. На рис. 2 и 3 изображены изменения термогидродинамических параметров на отрезке времени 30 лет по результатам термогидродинамического моделирования.

Давление и энтальпия стабилизируется в течение первых двух лет эксплуатации. Далее в добычной скважине энтальпия добываемого теплоносителя уменьшается медленно при небольшом увеличении давления в нагнетательной скважине. Расчетные параметры ГЦС изображены на рис. 4 и 5. Для сравнения также приведены графики, полученные моделированием при других величинах расхода теплоносителя: 30 и 50 кг/с.

Рассмотрим динамику режима работы ГЦС при расходе 70 кг/с. Минимальная тепловая мощность 50,3 МВт достигается при тридцатилетней продолжительности работы. На первых двух годах наблюдается резкое уменьшение тепловой мощности и столь же резкое увеличение импеданса, после чего эти параметры начинают изменяться медленно. При других величинах расхода теплоносителя отмечается относительно небольшое изменение характера динамики и значений вышеуказанных параметров. Это показывает, что рассматриваемая ГЦС устойчива к изменениям режима работы. Эффективность преобразования тепловой энергии в электрическую составляет около 12% в среднем для геотермальных электростанций в мире [10]. Так при расходе 70 кг/с рассматриваемая циркуляционная система из двух скважин способна обеспечить теплоносителем геотермальную электростанцию мощностью 6 МВт (рис. 6).

Изменение чистой электрической мощности со временем, так называемый профиль производительности, используется в роли критерия



предполагаемая схема заложения скважин: 1 — Изотермы (°С) по результатам численного эксперимента на откалиброванной модели [2]; 2 — добычная скважина Д1; 3 — нагнетательная скважина Н1; 4 — существующие поисковые скважины [4, 5]; 5 — центральные выходы парогидротерм (1 — Нижне-Кошелевских; 2 — Верхне-Кошелевских); 6 — граница магматического очага; 7 — границы субвулканических интрузий; 8 — границы тектонически нарушенных зон; 9 — термовыводящие каналы; 10 — участок со скважинами в увеличенном масштабе справа) и предполагаемая схема заложения



Рис. З. Изменение удельной энтальпии добываемого теплоносителя при эксплуатации.



Рис. 5. Изменение импеданса геотермальной циркуляционной системы в течение времени эксплуатации при различных значениях расхода теплоносителя



ke/c.

2

теплоносителя

расходе

ndu

*Гeo∋*C

мощность

Чистая электрическая

6

Puc.

производительности ГеоЭС при определении предполагаемого срока ее эксплуатации. Как видно по пологому графику на рисунке 6, за 30 лет мошность медленно снижается до 6 МВт. При исключении из рассмотрения первых двух лет, когда система входит в стабильный режим работы, наибольшее отклонение профиля производительности от среднего значения составляет 32%. При этом значения импеданса ГЦС не превышают 0,12 МПа•с/кг (рис. 5). По данным [11] значения импеданса около 0,1-0,2 МПа·с/кг можно условно считать экономически оправданным «стандартом» для систем типа EGS. Учитывая то, что оценка технологических параметров ГЦС для пилотной ГеоЭС на Кошелевской геотермальной системе выполнялась при естественной проницаемости, т.е. в отсутствие затрат на стимуляцию повышенной проницаемости геотермального резервуара, вышеуказанные показатели следует считать еще более благоприятными.

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вакин Е.А., Декусар З.Б., Сережников А.И., Спиченкова М.В. Гидротермы Кошелевского вулканического массива. Гидротермальные системы и термальные поля Камчатки. Владивосток: Издательство ДВНЦ. 1976. С. 58 – 84.

2. Мамаев Д.В. Калибровка численной термогидродинамической модели Кошелевской геотермальной системы методом деформируемого симплекса. Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2018. № 12 (специальный выпуск 59) «Камчатка-8». С. 187—199.

3. Пашкевич Р.И., Трухин Ю.П. Перспективы промышленного освоения ресурсов близповерхностных магматических очагов Камчатки и Курильских островов. Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). Отдельный выпуск №2 «Камчатка». 2014. С. 7 – 23.

4. Писарева М.В., Судакова И.А., Нажалова И.Н. Отчет о поисковых работах, проведенных на Нижне-Кошелевском месторождении парогидротерм в 1975 – 1984 гг. 1984. Камчатский филиал ФБУ «ТФГИ по ДВФО». Инв. № 4752.

5. *Писарева М.В.* Зона природного пара Нижне-Кошелевского геотермального месторождения. Вулканология и сейсмология. 1987. № 2. С. 52-63.

6. Сугробов В.М., Кононов В.И., Постников А.И. Прогнозные геотермальные ресурсы областей современного вулканизма Камчатки и Курильских островов: научные и прикладные аспекты. Геотермальные и минеральные ресурсы областей современного вулканизма (Материалы международного полевого Курило-Камчатского семинара, 16 июля — 6 августа 2005 г.). Петропавловск-Камчатский. 2005.

7. *Трухин Ю.П., Пашкевич Р.И., Таскин В.В.* Перспективы создания геотермальных энерготехнологических комплексов промышленного получения водорода, рудного и химического сырья на Камчатке. Горный информационноаналитический бюллетень (научно-технический журнал). Отдельный выпуск №2 «Камчатка». 2014. С. 24 – 35.

8. *Kipp K.L., Jr. Hsieh P.A., Charlton S.R.* Guide to the revised ground-water flow and heat transport simulator: HYDROTHERM – Version 3. U.S. Geological Survey. Reston. 2008. 160 p.

9. *Stefansson V.* Investment cost for geothermal power plants. Proceeding of the 5-th Inaga Annual Scientific Conference & Exhibitions. Yogyakarta. 2001.

10. Zarrouk S.J. Efficiency of geothermal power plants: A worldwide review. Geothermics. 2014. Vol. 51. P. 142 – 153. DOI: 10.1016/j.geothermics.2013.11.001

11. Zhang Y., Li Z. Numerical Simulation of Heat Production Potential from an Enhanced Geothermal System in Northern Songliao Basin, Northeast China. Proceedings, Fortieth Workshop on Geothermal Reservoir Engineering, Stanford University. Stanford, California. 2015.

# ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРЕ

*Мамаев Дмитрий Викторович* — научный сотрудник, nigtc@kscnet.ru, Hayчноисследовательский геотехнологический центр Дальневосточного отделения Российской академии наук.

#### Mamaev D.V.

Technological parameters of the prospective geothermal power plant on Koshelev geothermal system **Abstract:** The goal is to determine the technological parameters of the geothermal circulating system when extracting the heat carrier to ensure the exploitation of the prospective geothermal power plant with a capacity of 6 MW for 30 years. Changes of well pressure, specific enthalpy of the produced heat carrier, impedance and thermal power of the geothermal circulating system, and the net electric power of the geothermal power plant during exploitation are estimated. At a heat carrier flow rate of 70 kg/s, the impedance values do not exceed 0.12 MPa·s/kg, which is advantageous condition.

*Key words:* Koshelev geothermal system, Lower-Koshelev area, geothermal field, thermo-hydrodynamic model, numerical simulation, geothermal power plant.

*For citation:* Mamaev D.V. Technological parameters of the prospective geothermal power plant on Koshelev geothermal system. MIAB. Mining Inf. Anal. Bull. 2020;12/46:369-378. [In Russ] DOI: 10.25018/0236-1493-2020-12-46-369-378.

#### REFERENCES

1. Vakin E.A., Dekusar Z.B., Serezhnikov A.I., Spichenkova M.V. Hydrotherms of the Koshelevsky volcanic massif. *Gidrotermalnye sistemy i termalnye polia Kamchatki*. Vladivostok: Izdatelstvo DVNTs. 1976. pp. 58–84. [In Russ]

2. Mamaev D.V. Calibration of the numerical thermohydrodynamic model of the Koshelev geothermal system by the deformable simplex method. *MIAB. Mining Inf. Anal. Bull.* 2018. no. 12 (spetsialnyi vypusk 59) «Kamchatka-8». pp. 187–199. [In Russ]

3. Pashkevich R.I., Trukhin Iu.P. Prospects for industrial development of resources of near-surface magmatic foci of Kamchatka and the Kuril Islands. *MIAB. Mining Inf. Anal. Bull.* Otdelnyi vypusk no.2 «Kamchatka». 2014. pp. 7 – 23. [In Russ]

4. Pisareva M.V., Sudakova I.A., Nazhalova I.N. Otchet o poiskovykh rabotakh, provedennykh na Nizhne-Koshelevskom mestorozhdenii parogidroterm v 1975– 1984 gg [Report on prospecting works carried out at the Nizhne-Koshelevskoye field of parohydrotherm in 1975-1984]. 1984. Kamchatskii filial FBU «TFGI po DVFO». Inv. no. 4752. [In Russ]

5. Pisareva, M.V. Zone of natural steam of the Nizhne-Koshelevsky geothermal field. *Vulkanologiia i seismologiia*. 1987. no. 2. pp. 52–63. [In Russ]

6. Sugrobov V.M., Kononov V.I., Postnikov A.I. Prognoznye geotermalnye resursy oblastei sovremennogo vulkanizma Kamchatki i Kurilskikh ostrovov: nauchnye i prikladnye aspekty. Geotermalnye i mineralnye resursy oblastei sovremennogo vulkanizma [Forecast geothermal resources of the regions of modern volcanism of Kamchatka and the Kuril Islands: scientific and applied aspects. Geothermal and mineral resources of the areas of modern volcanism]. Materialy mezhdunarodnogo polevogo Kurilo-Kamchatskogo seminara, 16 iiulia 6 avgusta 2005 g. Petropavlovsk-Kamchatskii. 2005. [In Russ]

7. Trukhin Iu.P., Pashkevich R.I., Taskin V.V. Prospects for creating geothermal energy-technological complexes for industrial production of hydrogen, ore and chemical raw materials in Kamchatka. *MIAB. Mining Inf. Anal. Bull.* Otdelnyi vypusk no.2 «Kamchatka». 2014. pp. 24–35. [In Russ]

8. Kipp K.L., Jr. Hsieh P.A., Charlton S.R. Guide to the revised ground-water flow and heat transport simulator: HYDROTHERM Version 3. U.S. Geological Survey. Reston. 2008. 160 p.

9. Stefansson V. Investment cost for geothermal power plants. Proceeding of the 5-th Inaga Annual Scientific Conference & Exhibitions. Yogyakarta. 2001.

10. Zarrouk S.J. Efficiency of geothermal power plants: A worldwide review. Geothermics. 2014. Vol. 51. P. 142 – 153. DOI: 10.1016/j.geothermics.2013.11.001

11. Zhang Y., Li Z. Numerical Simulation of Heat Production Potential from an Enhanced Geothermal System in Northern Songliao Basin, Northeast China. Proceedings, Fortieth Workshop on Geothermal Reservoir Engineering, Stanford University. Stanford, California. 2015.

## INFORMATION ABOUT THE AUTHOR

Mamaev D.V., Research Scientist, nigtc@kscnet.ru, Research Geotechnological Center, Far Eastern Branch of Russian Academy of Sciences, Russia



ГИАБ. Горный информационно-аналитический бюллетень / MIAB. Mining Informational and Analytical Bulletin, 2020;12/46:379–388

#### УДК 551.14

# Д.В. Мамаев

# СВОЙСТВА ГОРНЫХ ПОРОД В ТЕРМОГИДРОДИНАМИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ КОШЕЛЕВСКОЙ ГЕОТЕРМАЛЬНОЙ СИСТЕМЫ

**Аннотация:** Представлено описание выбора значений свойств горных пород при разработке термогидродинамических моделей Кошелевской геотермальной системы. Ввиду отсутствия этих данных непосредственно для Кошелевской системы в моделях были заданы справочные величины с учетом анализа имеющихся данных о ее геологическом строении и петрографическом составе горных пород.

*Ключевые слова*: Кошелевская геотермальная система, термогидродинамическая модель, свойства горных пород.

**Для цитирования**: Мамаев Д.В. Свойства горных пород в термогидродинамической модели Кошелевской геотермальной системы // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2020. – № 12 (специальный выпуск 46). – С. 379–388. DOI: 10.25018/0236-1493-2020-12-46-379-388.

Ранее автором были опубликованы работы по результатам термогидродинамического моделирования Кошелевской геотермальной система, в частности [8, 10]. При разработке термогидродинамической модели необходимо знать значения ряда физических свойств горных пород: теплопроводность, теплоемкость, плотность, сжимаемость, пористость и проницаемость. В работе [9] было оценено их влияние на процессы теплопереноса. Однако в вышеуказанных работах о выборе начальных свойств пород было лишь кратко сказано «по результатам анализа имеющихся данных». Данная работа посвящена заполнению этого пробела.

Физические свойства горных пород, слагающих Кошелевский вулканический массив и его фундамент, в настоящее время не известны. По анализу данных [1, 3 – 5, 7, 11] был составлен перечень и характеристики геологических тел (табл. 1), которые были введены в модель. Были приняты средние значения свойств горных пород для различных областей мира по данным [2, 6, 12 – 17]. Приоритет отдавался свойствам горных пород, залегающих в геохронологических и стратиграфических условиях близких к имеющим место в Кошелевской геотермальной системе. Значения физических свойств геологических тел системы из табл. 1, принимаемые при моделировании, приведены в табл. 2.

© Д.В. Мамаев, 2020

Таблица 1

# Геологические тела Кошелевской геотермальной системы по анализу данных [1, 3—5, 7, 11]

ů Z	Наименование геологического тела системы	Относительный возраст	Залегание	Состав
7	меловой фунда- мент	верхний мел	глубина кровли 3000 — 3500 м	вулканогенно-кремнистые сланцы, песча- ники, алевролиты
		Кайнозойски	ий фундамент вулканическ	ого массива
2	березовская свита	поздний олигоцен — ранний миоцен	глубина кровли 850—1500 м	Вулкано-терригенные песчаники, конгломе- раты и гравелиты.
м	алнейская серия (нижняя пачка)	миоцен	мощность до 450 м	Игнимбриты-туфолавы андезитов; крупно- обломочные туфы андезитового и андези- базальтового состава; мелко-обломочные туфы андези-базальтов; туфо-конгломераты, лавы
				и лавобрекчии андези-базальтов и андезитов.
4	алнейская серия (средняя пачка)	миоцен	мощность до 650 м	Крупнообломочные туфы базальтового и андезибазаль-тового состава; туфоконгло- мераты, оливин-двупироксеновые андези- базальты, мелкообломочные туфы андезиба- зальтов.
2	алнейская серия (верхняя пачка)	миоцен	мощность до 350 м	Агглютинаты, сварные шлаки, агломератовые и крупно-обломочные туфы базальтов и анде- зибазальтов; лавы оливин-двупироксеновых андези-базальтов и долерито-базальтов.
Q	паужетская свита	плиоцен	мощность до 350 м	Туфоконгломераты, туфо-песчаники, туфо- алевролиты, аргиллиты, алевролиты, пес- чаники, конгломераты, крупнообломочные и агломератовые туфы базальтов, андезитов и туфы смешанного состава.

Окончание табл. 1

Ÿ	Наименование геологического тела системы	Относительный возраст	Залегание	Состав
		Byn	канические постройки мас	сива
7	Древний	средний плейстоцен	постройка вулкана	Базальтовые и андезитовые лавы и лавобрек- чии.
ø	Западный (нижняя пачка)	средний — поздний плейстоцен	постройка вулкана; мощность до 150 м	Переслаивание лав оливин-двупироксеновых андезибазальтов и долерито-базальтов, реже оливин-клинопироксеновых базальтов и линз агглютинатов.
6	Западный (верхняя пачка)	поздний плейстоцен	постройка вулкана; короткие потоки лав мощностью до 120 м	Дациандезиты и дациты.
10	Валентин	поздний плейстоцен	постройка вулкана	Эффузивные и пирокластические образова- ния. Состав изменяется от андезито-дацито- вого до базальтового.
11	Центральный	голоцен	постройка вулкана	Прослои лав, лавобрекчий и туфобрекчий андезибазальта.
12	Восточный	голоцен	постройка вулкана	Дациты.
		H	Крупные интрузивные тел	a
13	Крупная купо- лообразная	ранний плейстоцен	кровля на глубине 200 — 400 м; мощ-	С увеличением глубины изменяется от роговообманковых дацитов и андезито-
	субпластовая интрузия		ность по разным сече- ниям 300 — 1000 м;	дацитов до полнокристаллических диоритов.
	на Нижне-Коше- левском участке		протяженность с вос- тока на запад 4 — 5 км	
14	Интрузивное тело в центральной части массива	поздний плейстоцен	Субвулканическая интрузия кратерной зоны вулкана Валентин.	Долериты.

#### Таблица 2

Физические свойства геологических тел системы

Nº	Наименование геологического тела	Тепло- прово- дность, Вт/(м–К)	Тепло- емкость, Дж/ (кг•К)	Плот- ность, кг/м <sup>3</sup>	Сжимае- мость, 10 <sup>-5</sup> МПа <sup>-1</sup>	Пори- стость, %
1	меловой фунда- мент	2,73	832	2540	3,50	10,00
	Кайнозойс	кий фундаг	мент вулка	нического	массива	
2	березовская свита	2,38	832	2540	3,50	10,00
3	алнейская серия (нижняя пачка)	1,53	1089	2620	2,25	2,58
4	алнейская серия (средняя пачка)	1,53	1089	2620	2,25	2,58
5	алнейская серия (верхняя пачка)	1,53	1089	2620	2,25	2,58
6	паужетская свита	1,53	1089	2620	2,25	2,58
Вулканические постройки массива						
7	Древний	1,55	1106	2630	2,28	2,55
8	Западный (ниж- няя пачка)	1,55	1106	2630	2,28	2,55
9	Западный (верх- няя пачка)	1,43	1106	2570	2,10	2,60
10	Валентин	1,55	1106	2630	2,28	2,55
11	Центральный	1,55	1106	2630	2,28	2,55
12	Восточный	1,43	1106	2570	2,10	2,60
	-	Крупные и	интрузивны	іе тела		
13	Крупная куполо- образная субпла- стовая интрузия на Нижне-Коше- левском участке	2,15	867	2900	1,55	8,70
14	Интрузивное тело в цен- тральной части массива	2,15	867	2900	1,55	8,70

Следует сделать ряд замечаний по составлению табл. 2. При соответствующих датировках пород из справочников выбирались наиболее геохронологически близкие к породам Кошелевской системы. Например, выбраны эоцен-миоценовые песчаники, как наиболее близкие по возрасту к породам березовской свиты. Название горной породы «диабаз», встречающееся в справочниках, отождествлено с современным названием «долерит» без акцента на гипабиссальное залегание. Значения сжимаемости горных пород выбраны из значений при давлениях, ближайших к ожидаемым в моделируемой области Кошелевской геотермальной системы.

Согласно [17] верхнемеловые отложения на Камчатке статистически могут рассматриваться как единая генеральная совокупность со средней теплопроводностью 2,73 Вт/(м·К). Остальные физические свойства верхнемелового фундамента в приняты равными свойствам горных пород березовской свиты.

Проницаемость горных пород — наиболее значимое свойство для процесса фильтрации геотермального теплоносителя. Поэтому проницаемость являлась варьируемым параметром в разработанной термогидродинамической модели. Тектонические нарушения имитируются в модели блоками с повышенной относительно окружающих горных пород проницаемостью. В термогидродинамической модели Кошелевской геотермальной системы представлены следующие тектонические нарушения: зона повышенной проницаемости субширотного простирания; разлом северо-восточного простирания вдоль прогиба мелового фундамента; локальная тектоническая зона растяжения на Нижне-Кошелевском участке.

Таблица З

Физические свойства доменов горны	х пород в термогидродинамической м	10дели
-----------------------------------	------------------------------------	--------

№ домена	Теплопроводность, Вт/ (м·К)	Теплоемкость, Дж/(кг-К)	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Сжимаемость, 10 <sup>—5</sup> МПа <sup>-1</sup>	Пористость, %	Проницаемость, м <sup>2</sup> <sup>-</sup>	Примечание
1	2,73	832	2540	3,50	10,00	1,0e-16	породы мелового фундамента
2	2,38	832	2540	3,50	10,00	1,0e-16	породы березовской свиты
3	1,53	1089	2620	2,25	2,58	1,0e-16	породы алнейской серии и паужетской свиты
4	1,55	1106	2630	2,28	2,55	1,0e-14	вулканические постройки

Окончание	табл	3
Окопчиние	muon.	~

N <sup>е</sup> домена	Теплопроводность, Вт/ (м·К)	Теплоемкость, Дж/(кг·К)	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Сжимаемость, 10− <sup>5</sup> МПа <sup>-1</sup>	Пористость, %	Проницаемость, м <sup>2</sup> <sup>.</sup>	Примечание
5	2,15	867	2900	1,55	8,70	1,0e-13	субвулканическая интрузия под Нижне- Кошелевским участком
6	2,15	867	2900	1,55	8,70	1,0e-13	субвулканическая интрузия под Центральной частью массива
7	1,55	1106	2630	2,28	2,55	1,0e-13	локальная тектоническая зона растяжения на Нижне- Кошелевском участке
8	1,55	1106	2630	2,28	2,55	1,0e-12	термовыводящий канал Верхне-Кошелевского участка
9	2,38	832	2540	3,50	10,00	1,0e-13	породы березовской свиты в пределах тектонических нарушений

*Примечание*. \* – Приводится начальная проницаемость. Этот параметр является варьировался в моделях.

Осложнение модели тектоническими нарушениями влечет за собой увеличение многообразия свойств горных пород. Используемая программа термогидродинамического моделирования HYDROTHERM поддерживает не более 9 доменов горных пород (rock unit в терминологии приложения). Поэтому при построении численной реализации термогидродинамической модели необходимо упрощение геологического представления системы с целью уменьшения количества доменов. Для этого близкие по физическим свойствам геологические тела (табл. 3) объединены в один домен горных пород.

В заключение следует отметить, что несмотря на то, что стратиграфические наименования «березовская свита» и «алнейская серия» рекомендуется выводить из употребления, в настоящей работе они употребляются для возможности сопоставления с описывающими их петрографический состав первоисточниками и потому, что на Кошелевской геотермальной системе эти толщи не расчленены по настоящее время.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Апрелков С.Е. и др. Структуры фундамента и локализация вулканизма Южной Камчатки // Геодинамика и вулканизм Курило-Камчатской островодужной системы. — Петропавловск-Кммчатский: ИВГиГ ДВО РАН. — 2001. — С. 43—44.

2. Берч Ф., Шерер Дж., Спайсер Г. Справочник для геологов по физическим константам. Пер. с англ. Ренц С.В; Под ред. Виноградова А.П. — М: Издательство иностранной литературы. — 1949. — 302 с.

3. Блукке П.П., Писарева М.В., Киндяков С.В. Проект детальных поисков глубоких зон Нижне-Кошелевского месторождения парогидротерм для обеспечения теплоносителем 1 очереди Кошелевской ГеоТЭС мощностью 94 — 100 МВт с предварительной разведкой его центральной части в 1989 — 1995 гг. Книга 1. — Пос. Термальный Камчатской области.

4. Вакин Е.А., Декусар З.Б., Сережников А.И., Спиченкова М.В. Гидротермы Кошелевского вулканического массива // Гидротермальные системы и термальные поля Камчатки. – Владивосток. – 1976. – С. 58–84.

5. Кирюхин А.В., Кирюхин В.А., Манухин Ю.Ф. Гидрогеология вулканов. — СПб.: «Наука». — 2010. — 395 с.

6. Кобранова В.Н. Физические свойства горных пород. Под ред. Доханова В.Н. — М.: Гостоптехиздат. — 1962. — 470 с.

7. Леонов В.Л. Региональные структурные позиции высокотемпературных гидротермальных систем на Камчатке // Вулканология и сейсмология. — 2001. — №5. — С. 32—47.

8. Мамаев Д.В., Пашкевич Р.И. Термогидродинамическое моделирование Кошелевской геотермальной системы на Камчатке // Горный информационноаналитический бюллетень. — 2016. — № 12 (специальный выпуск 40) «Камчатка-4». — С. 15—30.

9. Мамаев Д.В. Влияние физических свойств горных пород на процесс теплопереноса в Кошелевской геотермальной системе // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2017. – № 12 (специальный выпуск 35) «Камчатка-6». – С. 68–77.

10. Мамаев Д.В. Калибровка термогидродинамической модели Кошелевской геотермальной системы методом деформируемого симплекса // Горный информационно-аналитический бюллетень. — 2018. — № 12 (специальный выпуск 59) «Камчатка-8». — С. 187—199.

11. Поздеев А.И., Нажалова И.Н. Геология, гидродинамика и нефтегазоносность Кошелевского месторождения парогидротерм, Камчатка // Вулканология и сейсмология. — 2008. — № 3. — С. 32—45.

12. Справочник физических констант горных пород. Под ред. *Кларка С.П.* младшего; Пер. с англ. Бершова Л.В. и др. — М: Мир. — 1969. — 542 с.

13. Справочник (кадастр) физических свойств горных пород. Под ред. Н.В. Мельникова, В.В. Ржевского, М.М. Протодьяконова. — М: Недра. — 1975. — 279 с.

14. Физические свойства горных пород и полезных ископаемых (петрофизика). Справочник геофизика. Под ред. д.г.-м.н. Дортмана Н.Б. — М.: Недра. — 1976. — 527 с.

15. Шанина В.В., Герке К.М., Бычков А.Ю., Корост Д.В. Преобразование состава, строения и свойств вулканитов Кошелевского вулкана под воздействием температуры и давления (по данным лабораторных экспериментов) // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. — 2013. — №5. — С. 459—470.

16. Шанина В.В., Бычков А.Ю., Герке К.М., Фуникова В.В. Изменение состава, строения и свойств андезитов и базальтов Кошелевского вулкана (Ю. Камчатка) под воздействием гидротермальных процессов: экспериментальные исследования в натурных условиях // Вода: химия и экология. — 2015. — №1. — С. 3—10.

17. *Яновский* Ф.А. О теплопроводности вулканогенно-осадочных пород Камчатки // Вулканология и сейсмология. — 1989. — № 5. — С. 77 — 84.

# ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРЕ

*Мамаев Дмитрий Викторович* — научный сотрудник, nigtc@kscnet.ru, Hayчноисследовательский геотехнологический центр Дальневосточного отделения Российской академии наук.

#### Mamaev D.V.

Rock properties in thermo-hydrodynamic model of the Koshelev geothermal system

**Abstract:** The description of the choice of values of rock properties in the development of thermo-hydrodynamic models of the Koshelev geothermal system is presented. Due to the lack of these data directly for the Koshelev system, reference values were specified in the models taking into account the analysis of the available data on its geological structure and petrographic composition of rocks.

*Key words:* Koshelev geothermal system, thermo-hydrodynamic model, rock properties.

*For citation:* Mamaev D.V. Rock properties in thermo-hydrodynamic model of the Koshelev geothermal system. MIAB. Mining Inf. Anal. Bull. 2020;12/46:379-388. [In Russ] DOI: 10.25018/0236-1493-2020-12-46-379-388.

#### REFERENCES

1. Aprelkov S.E. i dr. *Struktury fundamenta i lokalizatsiia vulkanizma Iuzhnoi Kamchatki. Geodinamika i vulkanizm Kurilo-Kamchatskoi ostrovoduzhnoi sistemy* [Basement structures and localization of volcanism in Southern Kamchatka. Geodynamics and volcanism of the Kuril-Kamchatka island-arc system]. Petropavlovsk-Kmmchatskii: IVGiG DVO RAN. 2001. pp. 43-44. [In Russ]

2. Berch F., Sherer Dzh., Spaiser G. *Spravochnik dlia geologov po fizicheskim konstantam* [Handbook for geologists on physical constants]. Per. s angl. Rents S.V; Pod red. Vinogradova A.P. M: Izdatelstvo inostrannoi literatury. 1949. 302 p. [In Russ]

3. Blukke P.P., Pisareva M.V., Kindiakov S.V. Proekt detalnykh poiskov glubokikh zon Nizhne-Koshelevskogo mestorozhdeniia parogidroterm dlia obespecheniia teplonositelem 1 ocheredi Koshelevskoi GeoTES moshchnostiu 94–100 MVt s predvaritelnoi razvedkoi ego tsentralnoi chasti v 1989–1995 gg [Project detailed searches deep zones of the lower-Koshelevsky field parametters to ensure coolant 1 queue koshelevskoe GeoPP with a capacity of 94–100 MW with a preliminary exploration of its Central part in 1989–1995]. Kniga 1. Pos. Termalnyi Kamchatskoi oblasti. [In Russ]

4. Vakin E.A., Dekusar Z.B., Serezhnikov A.I., Spichenkova M.V. *Gidrotermy Koshelevskogo vulkanicheskogo massiva*. *Gidrotermalnye sistemy i termalnye polia Kamchatki* [Hydrotherms of the Koshelevsky volcanic massif. Hydrothermal systems and thermal fields of Kamchatka]. Vladivostok. 1976. pp. 58–84. [In Russ]

5. Kiriukhin A.V., Kiriukhin V.A., Manukhin Iu.F. *Gidrogeologiia vulkanov* [Hydrogeology of volcanoes]. Saint-Petersburg: «Nauka». 2010. 395 p. [In Russ]

6. Kobranova V.N. *Fizicheskie svoistva gornykh porod* [Physical properties of rocks]. Pod red. Dokhanova V.N. Moscow: Gostoptekhizdat. 1962. 470 p. [In Russ]

7. Leonov V.L. Regional structural positions of high-temperature hydrothermal systems in Kamchatka. *Vulkanologiia i seismologiia*. 2001. no.5. pp. 32–47. [In Russ]

8. Mamaev D.V., Pashkevich R.I. Thermohydrodynamic modeling of the Koshelev geothermal system in Kamchatka. *MIAB. Mining Inf. Anal. Bull.* 2016. no. 12 (spetsialnyi vypusk 40) «Kamchatka-4». pp. 15–30. [In Russ]

9. Mamaev D.V. Influence of physical properties of rocks on the process of heat transfer in Koshelev geothermal system. *MIAB. Mining Inf. Anal. Bull.* 2017. no. 12 (spetsialnyi vypusk 35) «Kamchatka-6». pp. 68–77. [In Russ]

10. Mamaev D.V. Calibration of the thermohydrodynamic model of the Koshelev geothermal system by the deformable simplex method. *MIAB. Mining Inf. Anal. Bull.* 2018. no. 12 (spetsialnyi vypusk 59) «Kamchatka-8». pp. 187–199. [In Russ]

11. Pozdeev A.I., Nazhalova I.N. Geology, hydrodynamics and oil and gas potential of the Koshelevskoye field of parohydrotherm, Kamchatka. *Vulkanologiia i seismologiia*. 2008. no. 3. pp. 32–45. [In Russ]

12. Spravochnik fizicheskikh konstant gornykh porod [Handbook of physical constants of rocks]. Pod red. Klarka S.P. mladshego; Per. s angl. Bershova L.V. i dr. Moscow: Mir. 1969. 542 p. [In Russ]

13. Spravochnik (kadastr) fizicheskikh svoistv gornykh porod [Reference book (cadastre) of physical properties of rocks]. Pod red. N.V. Melnikova, V.V. Rzhevskogo, M.M. Protodiakonova. M: Nedra. 1975. 279 p. [In Russ]

14. Fizicheskie svoistva gornykh porod i poleznykh iskopaemykh (petrofizika) [Physical properties of rocks and minerals (petrophysics)]. Spravochnik geofizika. Pod red. d.g.-m.n. Dortmana N.B. Moscow: Nedra. 1976. 527 p. [In Russ] 15. Shanina V.V., Gerke K.M., Bychkov A.Iu., Korost D.V. Transformation of the composition, structure and properties of volcanites of Koshelevsky volcano under the influence of temperature and pressure (according to laboratory experiments). *Geoekologiia. Inzhenernaia geologiia. Gidrogeologiia. Geokriologiia.* 2013. no.5. pp. 459–470. [In Russ]

16. Shanina V.V., Bychkov A.Iu., Gerke K.M., Funikova V.V. Changes in the composition, structure and properties of andesites and basalts of Koshelevsky volcano (Kamchatka) under the influence of hydrothermal processes: experimental studies in full-scale conditions. *Voda: khimiia i ekologiia.* 2015. no.1. pp. 3–10. [In Russ]

17. Yanovskii F.A. On the thermal conductivity of volcanic-sedimentary rocks of Kamchatka. *Vulkanologiia i seismologiia.* 1989. no. 5. pp. 77–84. [In Russ]

## INFORMATION ABOUT THE AUTHOR

Mamaev D.V., Research Scientist, nigtc@kscnet.ru, Research Geotechnological Center, Far Eastern Branch of Russian Academy of Sciences, Russia.



ГИАБ. Горный информационно-аналитический бюллетень / MIAB. Mining Informational and Analytical Bulletin, 2020;12/46:389–399

#### УДК 622

# П.В. Муратов

# ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ И НАПРАВЛЕНИЯ ПОТОКА ВОДЯНОГО ПАРА НА ТЕПЛООБМЕН ПРИ КОНДЕНСАЦИИ В ВЕРТИКАЛЬНОЙ ТРУБЕ БОЛЬШОГО ДИАМЕТРА

**Аннотация**: Представлены результаты исследования теплообмена при конденсации нисходящего взаимозакрученного и восходящего потока водяного пара в трубе внутренним диаметром 0,2 м с различным профилем шероховатости поверхности. Интенсивность теплоотдачи при небольших расходах пленки в представленных сериях экспериментов существенно ниже значений, предсказываемых по классической теории Нуссельта. В диапазоне чисел Рейнольдса пленки 0,7...26 анализируются восходящие зависимости среднего модифицированного числа Нуссельта для всех серий экспериментов. Экспериментальные корреляционные зависимости могут соответствовать классическому решению Нуссельта при более высоких расходах пленки конденсата.

*Ключевые слова*: коэффициент теплоотдачи при конденсации, труба большого диаметра, взаимозакрученный поток, ламинарный режим течения.

**Для цитирования**: *Муратов П.В.* Влияние структуры и направления потока водяного пара на теплообмен при конденсации в вертикальной трубе большого диаметра // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2020. – № 12 (специальный выпуск 46). – С. 389–399. DOI: 10.25018/0236-1493-2020-12-46-389-399.

#### Введение

Для повышения эффективности использования геотермальных ресурсов, как в энергетических целях, так и в целях извлечения ценных в химической промышленности элементов, перспективным направлением исследований является разработка комплексных тепломассообменных устройств и внедрение последних на месторождениях парогидротерм. Эффективность многофункциональных конденсационных устройств как правило определяется термогидродинамическим режимом ведения процесса, физическими свойствами вещества, а также геометрическими характеристиками каналов. Некоторые вопросы частичной конденсации геотермального теплоносителя и влияние структуры потоков фаз на интенсивность тепломассообмена в каналах рассмотрены в [1-3]. Среди предложенных вариантов в [1-3] интенсифи-

© П.В. Муратов, 2020

кация процесса достигается за счет организации взаимозакрученного потока (ВЗП) пара во внутреннем объеме цилиндрического канала. Вопросы комплексного влияния геометрии поверхности конденсации, количества сконденсировавшегося пара, а также структуры и направления потока водяного пара на теплообмен при конденсации в вертикальных трубах большого диаметра с малыми тепловыми потоками изучены недостаточно.

#### Экспериментальная установка и ее модификации

В работе представлено сравнение результатов трех серий экспериментов, полученных на базе экспериментальной установки в различном исполнении.

В одной из модификаций установки водяной пар при атмосферном давлении тангенциально вводится в верхнюю часть дюралюминиевой трубы диаметром 0,2 м и частично конденсируется на исследуемой поверхности теплообмена. Движение жидкой и газообразной фаз вдоль оси трубы нисходящее. Подробное описание движения рабочих сред, средств измерения, методики ведения эксперимента, а также методики обработки первичных данных представлено в [4, 5]. Для оценки влияния профиля поверхности на интенсивность теплообмена первые две серии экспериментов проводились на поверхностях с различной абсолютной шероховатостью  $\Delta - 1,4 \times 10^{-4}$  м и менее 0,5×10<sup>-4</sup> м соответственно. Результаты этих исследований опубликованы в [4–6].

В работе [7] представлены результаты третьей серии экспериментов для модификации экспериментальной установки с восходящим потоком пара в трубе с абсолютной шероховатостью поверхности менее 0,5×10<sup>-4</sup> м. Движение газообразной и жидкой фаз вдоль оси трубы встречное. Подробная информация о конструкции экспериментальной установки, определении параметров процесса и об учете поправок на измерение температур поверхности конденсации содержится в работах [8, 9].

#### Методика обработки данных и результаты исследований

В классическом представлении тепломассообмена при конденсации малоподвижного пара на вертикальной пластине при малых тепловых потоках принято считать, что термическим сопротивлением для переноса теплоты фазового превращения к смачиваемой поверхности теплообмена является ламинарно движущаяся пленка конденсата. В данном случае коэффициент теплоотдачи определяется толщиной и теплопроводностью пленки [10, 11].

По данным [12] значение коэффициента теплоотдачи в случае пленочной конденсации пара на вертикальной поверхности при атмос-

ферном давлении может находиться в пределах 7—12 кВт/(м<sup>2</sup> K). Проведем анализ зависимости коэффициента теплоотдачи α от температурного напора между температурой на границе раздела фаз парконденсат и температурой внутренней поверхности вертикальной трубы для 74-х исследуемых экспериментальных точек. Температурным скачком на границе раздела жидкой и газообразной фаз пренебрегаем, поскольку величина скачка не превышает нескольких сотых градуса [11, 12]. На рис. 1 представлена зависимость среднего коэффициента теплоотдачи от среднеарифметического температурного напора для рассматриваемых серий экспериментов. Определения анализируемых параметров даны в [7, 8].



Рис. 1. Зависимость среднего коэффициента теплоотдачи от среднеарифметического температурного напора: 1, 2 и 3 — порядковый номер серии экспериментов

Из рис. 1 видно, что при  $\Delta \overline{T} \approx 2$  К значение коэффициента теплоотдачи для всех серий экспериментов сопоставимы. В свою очередь увеличение температурного напора сопровождается ростом коэффициента теплоотдачи. Интенсивность роста последнего для серии экспериментов с восходящим потоком пара заметно выше чем при конденсации взаимозакрученного нисходящего потока и при  $\Delta \overline{T} \approx 7$  К значение может быть больше чем в два раза. Существенного влияния шероховатости профиля поверхности на средний коэффициент теплоотдачи при конденсации нисходящего взаимозакрученного потока пара в представленных осях не установлено.

В процессе получения новых данных по конденсации при различных условиях ведения процесса результаты экспериментальных исследований нередко сравниваются с теоретически установленным критерием Нуссельта [13—15], когда среднее значение числа Нуссельта для ламинарного режима течения пленки конденсата определяется по формуле [16]:

$$\overline{Nu}_{I}^{*} = 0,925Re_{f}^{-\frac{1}{3}}.$$
 (1)

Среднее число Нуссельта имеет однопараметрическую зависимость от числа Рейнольдса, характеризующего гидродинамику пленки и геометрию канала. Тогда число Рейнольдса пленки конденсата [7, 8, 11]:

$$Re_{f} = \frac{G_{f}}{\pi D u_{e}}, \qquad (2)$$

где  $G_f$  — массовый расход конденсата в нижнем сечении трубы, кг/с;  $\mu_f$  — динамическая вязкость конденсата в нижнем сечении трубы, Па с.

В обзорной работе [13] результаты многочисленных исследований по конденсации паров также сравниваются с однопараметрической зависимостью, выведенной Уехара для условий ламинарно-волнового режима стекания пленки конденсата в диапазоне 2 < Re<sub>f</sub> < 1333:

$$\overline{Nu}_{lw}^* = 0,884Re_f^{-\frac{1}{4}}$$
. (3)

Для определения экспериментальных значений среднего модифицированного числа Нуссельта применяется следующая формула, учитывающая линейный масштаб гравитационно-вязкостного течения пленки [7, 8]:

$$\overline{Nu}^* = \frac{\overline{\alpha}}{\overline{\lambda}_f} \left( \frac{\overline{v}_f^2}{g} \right)^{\frac{1}{3}}, \qquad (4)$$

где  $\overline{\lambda}_f$  — средняя теплопроводность конденсата, Вт/м К;  $\overline{v}_f$  — средняя кинематическая вязкость конденсата, м<sup>2</sup>/с; g — ускорение свободного падения, м/с<sup>2</sup>.

В представленной работе приводится сравнение экспериментальных данных [4, 5, 7], полученных в разных условиях ведения процесса в трубе большого диаметра, а также определяется значение числа Рейнольдса пленки в экспериментальной зависимости, соответствующего классическому решению теплоотдачи при конденсации.

На рис. 2 результаты серии экспериментов [7] с восходящим прямоточным и двух серий экспериментальных данных с нисходящим взаимозакрученным потоком пара [4, 5]. Интенсивность теплоотдачи во всех рассматриваемых сериях экспериментов возрастает с увеличением значения числа Рейнольдса пленки. Значения интенсивности теплоотдачи экспериментальных точек находятся ниже результатов, определяемым по зависимостям (1) и (3).



Рис. 2. Сравнение экспериментальных данных с решениями Нуссельта и Уехары. Сплошная линия — уравнение (1); пунктирная линия уравнение (3); 1, 2 и 3 — порядковый номер серии экспериментов

Следует отметить, что при  $\text{Re}_f < 2$  интенсивность теплоотдачи во всех сериях экспериментов сопоставима. Экспериментальные данные при  $\text{Re}_f > 2$ , соответствующие диапазону чисел Рейнольдса для решения (3), в третьей серии увеличиваются более интенсивно в сравнении с результатами при подаче взаимозакрученного потока пара и превышают не более чем на 30 %.

Корреляции среднего числа Нуссельта сравниваемых серий экспериментов:

для первой серии [4]

$$\overline{Nu}_{corr\,1}^* = 0,045 \operatorname{Re}_f^{0,461},$$
 (6)

для второй серии [5]

$$\overline{Nu}_{corr 2}^* = 0,0475 \operatorname{Re}_{f}^{0,424},$$
 (7)

для третьей серии [7]

$$\overline{Nu}_{corr 3}^* = 0,055 \operatorname{Re}_{f}^{0,5}.$$
 (8)

Из сравнения экспериментальных зависимостей (6) — (8) следует, что интенсивность теплоотдачи при конденсации восходящего потока пара в анализируемом диапазоне числа Рейнольдса пленки существенно выше значений, получаемых при конденсации нисходящего взаимозакрученного потока пара. В свою очередь вариация шероховатости поверхности в условиях серий экспериментов с нисходящим взаимозакрученным потоком не оказывает значительного влияния на интенсивность теплообмена во всем экспериментальном диапазоне числа Рейнольдса пленки.

В некоторых экспериментальных [14, 15, 17, 18] и обзорных [13, 19] работах также отмечалось, что при конденсации потока водяного пара в трубе при малых тепловых потоках коэффициент теплоотдачи значительно ниже решений (1) и (3), а в работах [14, 15] приводилась восходящая зависимость экспериментальных значений теплоотдачи с увеличением расхода пленки конденсата.

На рис. 3 представлены уравнения (6)-(8) анализируемых серий экспериментов в сравнении с результатами по теоретической формуле (1).



Рис. 3. Сравнение теоретической и экспериментальных зависимостей

На графике в точке А отмечено пересечение зависимостей (6) и (7) при числе Рейнольдса пленки 3,6, и, как отмечалось в [6], в данной точке вариация шероховатости поверхности конденсации не оказывает влияния на интенсивность теплоотдачи в условиях конденсации взаимозакрученного потока пара. При Re<sub>f</sub> < 3,6 теплоотдача во второй серии экспериментов (7) ниже результатов по решению (1) и незначительно превышает результаты по уравнению (6). При Re<sub>f</sub> > 3,6 среднее число Нуссельта во второй серии экспериментов ниже, чем по (6), и соответствует решению Нуссельта (1) в точке Б при значениях  $Re_f = 50,3$ . Равенство  $\overline{Nu}_{corr\,1}^* = \overline{Nu}_l^*$  выполняется при  $Re_f = 44,4$  в точке В. Интенсивность теплоотдачи при конденсации восходящего потока пара (8) значительно превышает значения по уравнениям (6) и (7) в диапазоне  $\text{Re}_{f}$  > 2 и равна решению (1) в точке Г при  $\text{Re}_{f}$  = 29.

<u>Nu</u>\* •10² Re∫ <u>α</u>·10<sup>-3</sup>, Βτ(m²K)

Δ7, К

∆·10⁴, м

Направление потока пара

вдоль оси трубы

при Ref

44,4 50,3 29,0

3,7...20,5 3,4...19,4 5,6...24,0

1,0...26,0 0,7...26,0 1,3...21,6

1,20...5,98 1,32...6,16 1,81...7,59

1,2...15,1 2,1...9,0

0,5 4

прямоточная

1,7...16,0

÷ v

нисходящий нисходящий восходящий

<u>В</u>ЗП ВЗП

1/23 2/23 3/28

Габлица

Тараметры серий экспериментов Структура потока пара № серии/

кол-во точек

Основные характеристики серий экспериментальных данных и результаты сравнения корреляционных зависимостей сведены в таблице.

#### Выводы

1. Значения коэффициента теплоотдачи анализируемых серий экспериментов сопоставимы при малых значениях среднеарифметического температурного напора. При значениях  $\Delta T \approx 7$  К коэффициент теплоотдачи с прямоточной подачей пара снизу может в два раза превышать результаты, полученные в условиях конденсации нисходящего взаимозакрученного потока пара.

2. Анализируемые зависимости теплоотдачи существенно ниже значений по классическому решению Нуссельта для вертикальной пластины независимо от шероховатости профиля поверхности конденсации, структуры и направления потока пара вдоль оси трубы.

3. В представленных сериях экспериментов среднее модифицированное число Нуссельта при частичной конденсации разнонаправленного потока пара увеличивается с ростом расхода конденсата в отличие от классического решения Нуссельта для покояшегося пара.

4. Интенсивность теплоотдачи при конденсации нисходящего взаимозакрученного потока пара слабо зависит от шероховатости поверхности в условиях первой и второй серий экспериментов, а корреляционные зависимости могут соответствовать классическому решению Нуссельта при числах Рейнольдса пленки 44,4 и 50,3 соответственно.

5. Интенсивность теплоотдачи при конденсации восходящего прямоточного потока пара значительно превышает результаты серий экспериментов при нисходящем взаимозакрученном потоке и корреляционная

зависимость может соответствовать решению Нуссельта при меньших числах Рейнольдса пленки (Re<sub>f</sub> = 29).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Латкин А.С.* Вихревые процессы для модификации дисперсных сред. Владивосток, 1998. — 191 с.

2. Секисов Г.В., Латкин А.С., Ляндзберг А.Р. Исследование процесса обогащения высокотемпературных геотермальных флюидов методами частичной конденсации. Материалы международного совещания. — Чита, 2002. — С. 78 – 86.

3. *Митрофанова О.В.* Гидродинамика и теплообмен закрученных потоков в каналах ядерно-энергетических установок. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. — 288 с.

4. *Муратов П.В.* Теплообмен при конденсации взаимозакрученного потока водяного пара в шероховатой трубе большого диаметра. Научно-практические исследования. Омск. – 2019. – С. 66–70.

5. *Муратов П.В.* Теплообмен при конденсации взаимозакрученного потока водяного пара в трубе большого диаметра // Сборник трудов // Материалы XXV Международной научно-практической конференции «Advances in Science and Technology». Москва. — 2019. — С. 136—138.

6. Муратов П.В. Влияние шероховатости поверхности на теплообмен при конденсации взаимозакрученного потока водяного пара в трубе большого диаметра // Сборник статей // Материалы LIX-ой Международной научнопрактической конференции «Инновационные подходы в современной науке». Москва. — 2019. — С. 101—107.

7. *Muratov P.V., Pashkevich R.I.*, Reflux condensation of steam inside a short vertical large diameter tube Int. J. Heat Mass Transfer 91, 2015. – pp. 494–501.

8. *Pashkevich R.I., Muratov P.V.*, Film condensation in a large diameter tube with upward steam flow, Int. J. Heat Mass Transfer 81, 2015. – pp. 804–810.

9. *Пашкевич Р.И., Муратов П.В.* Конденсация водяного пара в вертикальной трубе. Влияние тепловых потоков на измерения температур // ГИАБ. ОВ 2 «Камчатка» (специальный выпуск). — 2014. — С. 90—98.

10. *Nusselt W.* Die Oberflächenkondensation des Wasserdampfes, Z. Ver. Deutscher Ing. 60, 1916. pp. 541–546, pp. 569–575.

11. *Михеев М.А., Михеева И.М.* Основы теплопередачи. — М.: Энергия, 1977. — 344 с.

12. Кутателадзе С.С., Накоряков В.Е. Тепломассообмен и волны в газожидкостных системах. – Новосибирск: Наука, 1984. – 302 с.

13. Gross U. Reflux condensation heat transfer inside a closed thermosyphon, Int. J. Heat Mass Transfer 35, 1992. - pp. 279–294.

14. Jouhara H., Robinson A.J. Experimental investigation of small diameter two-phase closed thermosyphons charged with water, FC-84, FC-77 and FC-3283, Appl. Therm. Eng. 30, 2010. – pp. 201–211.

15. *Hashimoto H., Kaminaga F.* Heat transfer characteristics in a condenser of closed two-phase thermosyphon: effect of entrainment on heat transfer deterioration, Heat Transfer-Asian Res. 31, 2002. – pp. 212–225.

16. *Kutateladze S.S.* Heat Transfer in Condensation and Boiling, Mashgiz (State Machinery Press), Moscow-Leningrad, 1952.

17. Gross U., Philipp Ch. Conjugated shear stress and Prandtl number effects on reflux condensation heat transfer inside a vertical tube, Int. J. Heat Mass Transfer 49, 2006. - pp. 144-153.

18. *Bezrodnyi M.K.*, *Moklyak V.F.* Heat transfer during condensation in vertical closed thermosyphons, J. Eng. Phys. Thermophys. 51, 1986. – pp. 753–758.

19. Пашкевич Р.И., Муратов П.В. Исследование пленочной конденсации в вертикальных трубах при восходящем потоке пара // ГИАБ. ОВ 2 «Камчатка» (специальный выпуск). — 2014. — С. 68—77. ШАБ

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

*Муратов Павел Валерьевич* — научный сотрудник, pavel-mure@yandex.ru, Научно-исследовательский геотехнологический центр Дальневосточного отделения Российской академии наук.

#### Muratov P.V.

Influence of the structure and steam flow direction on heat transfer during condensation in a large-diameter vertical tube

**Abstract:** This paper presents the results of a study of heat transfer during condensation of a downward inter-swirling (mutual swirling) and upward steam flow in a tube with an inner diameter of 0.2 m with a different surface roughness profile. Heat transfer intensity at small flow rates of the condensate film in the presented experiments is significantly lower than the values predicted by the classical Nusselt theory. In the range of film Reynolds numbers from 0.7 to 26, increasing dependences of the modified Nusselt number were determined for all sets of experiments. The experimental correlation dependences can correspond to the classical Nusselt solution at higher condensate film flow rates.

*Key words:* heat transfer coefficient for condensation, large-diameter tube, interswirling (mutual swirling) flow, laminar flow mode.

*For citation:* Muratov P.V. Influence of the structure and steam flow direction on heat transfer during condensation in a large-diameter vertical tube. MIAB. Mining Inf. Anal. Bull. 2020;12/46:399-399. [In Russ] DOI: 10.25018/0236-1493-2020-12-46-399-399.

# REFERENCES

1. Latkin A.S. *Vihrevye processy dlya modifikacii dispersnyh sred* [Vortex processes for modification of dispersed media]. Vladivostok, 1998. 191 p. [In Russ]

2. Sekisov G.V., Latkin A.S., Lyandzberg A.R. *Issledovanie processa* obogashcheniya vysokotemperaturnyh geotermalnyh flyuidov metodami chastichnoj kondensacii [Investigation of the process of enrichment of high-temperature geothermal fluids by partial condensation methods]. Materialy mezhdunarodnogo soveshchaniya. Chita, 2002. pp. 78-86. [In Russ]

3. Mitrofanova O.V. *Gidrodinamika I teploobmen zakruchennyh potokov v kanalah yaderno-energeticheskih ustanovok* [Hydrodynamics and heat exchange of swirling flows in the channels of nuclear power plants]. Moscow: FIZMATLIT, 2010. 288 p. [In Russ]

4. Muratov P.V. Teploobmen pri kondensacii vzaimozakruchennogo potoka vodyanogo para v sherohovatoj trube bolshogo diametra [Heat exchange during the condensation of an inter-twisted stream of water vapor in a rough pipe of large diameter]. Nauchno-prakticheskie issledovaniya. Omsk. 2019. pp. 66-70. [In Russ]

5. Muratov P.V. *Teploobmen pri kondensacii vzaimozakruchennogo potoka vodyanogo para v trube bolshogo diametra* [Heat exchange during condensation of a mutually twisted stream of water vapor in a large-diameter pipe]. Sbornik trudov. Materialy XXV Mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoj konferencii «Advances in Science andTechnology». Moscow. 2019. pp. 136–138. [In Russ]

6. Muratov P.V. Vliyanie sherohovatosti poverhnosti na teploobmen pri kondensacii vzaimozakruchennogo potoka vodyanogo para v trube bolshogo diametra [Influence of surface roughness on heat exchange during condensation of a swirling stream of water vapor in a large-diameter pipe]. Sbornik statej. Materialy LIX-oj Mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoj konferencii «Innovacionnye podhody v sovremennoj nauke». Moskva. 2019. pp. 101–107. [In Russ]

7. Muratov P.V., Pashkevich R.I., Reflux condensation of steam inside a short vertical large diameter tube Int. J. Heat Mass Transfer 91, 2015. pp. 494-501.

8. Pashkevich R.I., Muratov P.V. Film condensation in a large diameter tube with upward steam flow, Int. J. Heat Mass Transfer 81, 2015. pp. 804 - 810.

9. Pashkevich R.I., Muratov P.V. Condensation of water vapor in a vertical pipe. Influence of heat fluxes on temperature measurements. *MIAB. Mining Inf. Anal. Bull.* OV 2, «Kamchatka» (special issue), 2014, pp. 90–98. [In Russ]

10. Nusselt W., Die Oberflächenkondensation des Wasserdampfes, Z. Ver. Deutscher Ing. 60, 1916. pp. 541 – 546, pp. 569 – 575.

11. Miheev M.A., Miheeva I.M. *Osnovy teloperedachi* [Fundamentals of heat transfer]. Moscow: Energiya, 1977. 344 p. [In Russ]

12. Kutateladze S.S., Nakoryakov V.E. *Teplomassoobmen I volny v gazozhidkostnyh sistemah* [Heat and mass transfer and waves in gas-liquid systems]. Novosibirsk: Nauka, 1984. 302 p. [In Russ]

13. Gross U., Reflux condensation heat transfer inside a closed thermosyphon, Int. J. Heat Mass Transfer 35, 1992. pp. 279–294.

14. Jouhara H., Robinson A.J., Experimental investigation of small diameter two-phase closed thermosyphons charged with water, FC-84, FC-77 and FC-3283, Appl. Therm. Eng. 30, 2010. pp. 201 – 211.

15. Hashimoto H., Kaminaga F., Heat transfer characteristics in a condenser of closed two-phase thermosyphon: effect of entrainment on heat transfer deterioration, Heat Transfer-Asian Res. 31, 2002. pp. 212-225.

16. Kutateladze S.S., Heat Transfer in Condensation and Boiling, Mashgiz (State Machinery Press), Moscow-Leningrad, 1952.

17. Gross U., Philipp Ch., Conjugated shear stress and Prandtl number effects on reflux condensation heat transfer inside a vertical tube, Int. J. Heat Mass Transfer 49, 2006. pp. 144-153.

18. Bezrodnyi M.K., Moklyak V.F., Heat transfer during condensation in vertical closed thermosyphons, J. Eng. Phys. Thermophys. 51, 1986. pp. 753-758.

19. Pashkevich R.I., Muratov P.V. Investigation of film condensation in vertical pipes with an ascending steam flow. *MIAB. Mining Inf. Anal. Bull.* OV 2, «Kamchatka» (special issue), 2014, pp. 68–77. [In Russ]

#### INFORMATION ABOUT THE AUTHOR

*Muratov P.V.*, Research Scientist, pavel-mure@yandex.ru, Research Geothecnological Center, Far Eastern Branch of Russian Academy of Sciences, Russia.


ГИАБ. Горный информационно-аналитический бюллетень / MIAB. Mining Informational and Analytical Bulletin, 2020;12/46:400–409

УДК 550.4.02

В.В. Потапов, Д.С. Горев, А.А. Сердан, А.Д. Пахомов, Д.Д. Калимуллин ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО НАНОКРЕМНЕЗЕМА И ПРИМЕНЕНИЕ

# В СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛАХ

**Аннотация:** Рассмотрены технологические процессы получения гидротермального нанокремнезема в виде стабильных водных золей SiO<sub>2</sub>. Приведены физикохимические характеристики золей SiO<sub>2</sub>. Показаны результаты модифицирования бетонов гидротермальным золем. Ввод в бетонную смесь гидротермального нанокремнезема позволял достичь существенного снижения среднего диаметра пор, повышения однородности дифференциального распределения пор по размерам. Существуют перспективы применения гидротермальных наночастиц SiO<sub>2</sub> в комбинации с наночастицами другого химического состава.

*Ключевые слова*: гидротермальный раствор, наночастицы SiO<sub>2</sub>, золь, модифицирование бетонов.

**Для цитирования**: Потапов В.В., Горев Д.С., Сердан А.А., Пахомов А.Д., Калимуллин Д.Д. Получение гидротермального нанокремнезема и применение в строительных материалах // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2020. – № 12 (специальный выпуск 46). – С. 400–409. DOI: 10.25018/0236-1493-2020-12-46-400-409.

Модифицирование цементных композитов различными по химическому составу нанодобавками является современной и достаточно эффективной процедурой для улучшения их различных характеристик [1, 2]. В большинстве случаев эксперименты по модифицированию выполнены: 1) с наночастицами SiO<sub>2</sub> в разных формах (пирогенные нанопорошки, нанопорошки, осажденные из раствора Na<sub>2</sub> SiO<sub>3</sub>, коллоидный золь SiO<sub>2</sub>, нано-SiO<sub>2</sub> в комбинации с микрокремнеземом — CSF, зола уноса) и 2) многостенными углеродными нанотрубками. Для исследовательских целей выполняют модифицирование разных форм цементных материалов: портландцементные камни, цементнопесчаные растворы, модельные алитовые пасты, портландцементные и геополимерные бетоны в разном возрасте твердения от 0 – 4-8 – 12 – 16 – 24 ч до 1 – 28 – 180 сут с варьированием размеров и дозы наночастиц, водо-цементного отношения B/Ц, температуры твердения. Сложились представления о факторах, определяющих эффект влияния

© В.В. Потапов, Д.С. Горев, А.А. Сердан, А.Д. Пахомов, Д.Д. Калимуллин, 2020

наночастиц на основе результатов, полученных применением комбинации методов и их сопоставлением, в том числе методов современных нанотехнологий: термогравиметрии, калориметрии, рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии, электронной сканирующей и туннельной микроскопии, атомной силовой микроскопии, малоуглового рассеяния нейтронов, ядерного магнитного резонанса, ртутной и азотной порометрии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и наноиндентирования, численного моделирования струкуры методом молекулярной динамики [1, 2].

На основе совокупности работ [1, 2] доказано ускорение кинетики гидратации основных клинкерных минералов портландцемента, в первую очередь алита C<sub>3</sub>S, за счет высокой удельной поверхности и высокой поверхностной энергии наночастиц, являющихся дополнительными центрами кристаллизации. Показано увеличение скорости образования геля гидратов силикатов кальция CSH и степени их полимеризации, соответственно, уменьшение размеров и изменение формы частиц геля CSH. Выявлено повышение объемной доли фаз геля CSH с высокой плотностью упаковки частиц и, соответственно, более высокими значениями модуля упругости и твердости. Это приводит к снижению объемной доли микропор в геле гидратов силикатов кальция. Наблюдается ускоренное отложение продуктов гидратации цемента в объеме пор. При этом, в случае применения высоких доз наночастиц SiO<sub>2</sub> происходит дополнительное отложением продуктов пуццолановой реакции (Ca(OH)<sub>2</sub> + SiO<sub>2</sub> = CaO·SiO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O) в объеме пор, что приводит к изменению структуры порового пространства. Кроме того, на структуру пористых сетей значительное внимание оказывает кольматация мезопор наночастицами SiO<sub>2</sub>, а также кольматацией макропор коагулирующими наночастицами SiO<sub>2</sub> (при высоких дозах диоксида кремнния). Неоднакратно отмечается улучшение структуры цементного камня за счет вклада пуццолановой реакции между портландитом Са(OH)<sub>2</sub> и аморфными наночастицами SiO<sub>2</sub>, приводящей к снижению доли портландита и повышению объемной доли геля CSH. Таким образом, результатом применения нанодобавок являются повышение механических характеристик бетона, изменение структуры пор, повышение водонепроницаемости, морозостойкости, химической стойкости и др., в целом, повышение долговечности бетона.

Несмотря на все положительные эффекты, нанокремнезем, полученный на основе различных прекурсоров разными технологическими методами, показывает значительный разброс характеристик. В частности, нанокремнезем, полученный из гидротермальных растворов высокотемпературных месторождений зон активного вулканизма с температурами пород на глубинах 1-4 км 250-350 °C, отличается по своим физико-химическим характеристикам и морфологии поверхности наночастиц SiO<sub>2</sub>, и до настоящего времени его потенциальные возможности применения не до конца исследованы. Тем более, большой область для исследований оставляет применение гидротермального нанокремнезема для модифицирования цементных композитов.

Наночастиц SiO<sub>2</sub>, полученные на основе гидротермального раствора, применяют для модифицирования бетона и повышения прочности при сжатии [3], также для повышения водонепроницаемости, морозостойкости, истираемости, сульфатостойкости, др., в целом долговечности бетона.

Для получения золя наночастиц SiO<sub>2</sub> «Геосил» используются гидротермальные среды, которые содержат SiO<sub>2</sub> за счет растворения алюмосиликатных минералов земной коры. В недрах в условиях повышенных давлений (до 10-25 МПа) и температур (250-300 °C и выше) в гидротермальных средах образуются молекулы ортокремниевой кислоты (ОКК). После выхода раствора на поверхность давление и температура снижаются, гидротермальная среда становится пересыщенной относительно растворимости аморфного кремнезема и в ней проходят гидролиз и поликонденсация молекул ОКК, приводящие к формированию сферических наночастиц SiO<sub>2</sub> с диаметрами от 5 – 100 нм (рис. 3). Поверхность частиц содержит химически активные силанольные группы Si-OH разного типа (рис. 3) [5]. При движении двухфазного пароводяного гидротермального раствора в трещиновато-пористой среде горных пород происходят процессы метасоматоза: преобразование первичных минералов пород, переотложение растворенного вещества, образование вторичных минералов. Воспроизведение процессов гидротермального метасоматоза, включая обработку паром и водой при повышенных температурах и давлениях, позволяет направленно влиять на структуру и свойства материалов, в том числе строительных материалов.

В местах естественного выхода гидротермальных растворов на поверхность образуются структуры твердых отложений SiO<sub>2</sub>, составленные из первичных наночастиц (рис. 4, *a*). При движении в теплооборудовании геотермальных электрических станций (ГеоЭС) наночастицы SiO<sub>2</sub> образуют кластеры твердых отложений размерами 5-100 мкм на внутренней поверхности металлических труб (рис. 4, *б*). При определенных условиях в трещиновато-пористой среде из гидротермальных растворов могут образовываться упорядоченные структуры сферических частиц с диаметрами 300-600 нм (рис. 4, *в*).

Один из возможных вариантов использования гидротермальных растворов, содержащих наночастицы SiO<sub>2</sub>, — мембранное концентрирование и получение стабильных водных золей. Ввод золя наночастиц SiO<sub>2</sub> в воду затворения бетонного замеса направленно влияет на кинетику гидратации портланд-цемента и структуру геля C-S-H, улучшая характеристики бетона. Технологическая схема производства золя "Геосил" включает:

1 стадия. Гидротермальная среда из сепараторов 1-ой ступени ГеоЭС при давлении 0,5 – 0,7 МПа и температуре 150 – 170 °С переводится в промежуточный расширитель, в котором давление снижается до 0,1 МПа и температура снижается до 96 – 100 °С. Затем проводят охлаждение сепарата ГеоЭС от 96 до 20 – 90 °С в трубчатом теплообменнике.

2 стадия. Старение гидротермального раствора в течение 0.5 - 2.0 ч при температуре 20 - 90 <sup>0</sup>С и pH = 8 - 9.3 для проведения поликонденсации ортокремниевой кислоты и роста наночастиц SiO<sub>2</sub> до определенного среднего диаметра d<sub>m</sub>.

При pH = 8,0-9,3 и температурах 20-90 °С значения среднего диаметра частиц d<sub>m</sub> составляют:

- при 65—90 °C d<sub>m</sub> 59—100 нм,
- при 40-65 °C d<sub>m</sub> = 40-60 нм,
- при 20-40 °C d<sub>m</sub> = 5-40 нм (рис. 6).

3 стадия. Ультрафильтрационное баромембранное концентрирование нанокремнезема в водной среде проводят по 3-х ступенчатой схеме (рис. 5): на 1-ой ступени содержание  $SiO_2$  в золе повышают от 0,05 до 0,3 – 0,4 мас. %, – на 2-ой ступени – до 10 мас. %, – на 3-ей ступени – до 20 – 40 мас. % и выше.

Селективность ультрафильтрационных мембран по нанокремнезему близка к 1, и общее содержание SiO<sub>2</sub> в фильтрате соответствует растворимости аморфного кремнезема при температуре мембранного концентрирования (при 20 °C – 100–130 мг/дм<sup>3</sup>).



Рис. 1. Мутновская ГеоЭС: сепараторный, турбинный модули, градирня



Рис. 2. Бетонная емкость для старения гидротермального раствора и проведения поликонденсации молекул ОКК



Рис. 4. СЭМ-изображения частиц SiO<sub>2</sub>:
 а — твердые отложения SiO<sub>2</sub> на поверхности гейзера;
 б — твердые отложения SiO<sub>2</sub> на поверхности труб теплообменника ГеоЭС;
 в — упорядоченная структуры наночастиц SiO<sub>2</sub>, полученная
 в экспериментах по моделированию образования благородного опала
 в гидротермальном растворе [6]



**Рис. 5. Образцы мембранных фильтр-патронов:** *а* — ультрафильтрационная мембрана; *б* — микрофильтрационная мембрана



Рис. 6. ТЭМ-изображения наночастиц SiO2 золя «Геосил»

С помощью наночастиц  $SiO_2$  золя "Геосил", имеющих высокую удельную поверхность, высокую химическую активность за счет поверхностных силанольных групп Si-OH, можно целенаправленно влиять [1, 2, 3, 7, 8]:

– на кинетику гидратации основных минералов цемента C<sub>3</sub>S, C<sub>2</sub>S, C<sub>3</sub>A, C<sub>4</sub>AF;

– уменьшение размеров и формы частиц геля гидратов силиката кальция C-H-S, повышение плотности их упаковки;

– повышение объемной доли геля C-H-S с большей упругостью и твердостью, и, как следствие, повышение прочности при сжатии и изгибе бетона, уменьшение объема пор, повышения морозостойкости, химической стойкости, в итоге – долговечности бетона.

Эксперименты по модифицированию бетона на основе портландцемента добавкой золя "Геосил" с содержанием SiO<sub>2</sub> 115 г/дм<sup>3</sup> в паре с суперпластификатором поликарбоксилатом SVC 5Neu (0,95 мас.%) при расходе SiO<sub>2</sub> 2 масс. % и расходе суперпластификатора 1 масс. % по цементу при водоцементном отношении В/Ц = 0.7 показали повышению предела прочности при сжатии в возрасте 1 сут. – до 100 %, в возрасте 28 сут — до 40 % [7, 8]. При В/Ц = 0,52 — 0,55 ввод золя кремнезема приводил к повышению прочности бетона при сжатии в возрасте 28 сут при расходах  $SiO_2$  по цементу: 0,5 масс. % - (+28%), 1 macc. % - (+43%), 2 macc. % - (+48%), 3 macc. % - (+58,5%). Существенного снижения среднего диаметра пор, повышения однородности дифференциального распределения пор по размерам, и, как следствие, повышения водонепроницаемости бетона удалось достичь за счет модифицирования гидротермальным золем SiO<sub>2</sub> [9-12]. Дополнительные перспективы применения нанокремнезема в комбинации с наночастицами углерода показаны в работе [13].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sobolev K., Ferrada-Gutierrez M. How Nanotechnology Can Change the Concrete World: Part 1 // American Ceramic Society Bulletin. No. 10. 2005. P. 14-17.

2. Sanchez F., Sobolev K. Nanotechnology in concrete – A review // Construction and Building Materials. No. 24. 2010. P. 2060–2071.

3. Flores-Vivian I., Pradoto R.G.K, Moini M., Kozhukhova M., Potapov V., Sobolev K. The effect of  $SiO_2$  nanoparticles derived from hydrothermal solutions on the performance of portland cement based materials // Frontiers of Structural and Civil Engineering. 2017. P. 1–10.

4. Потапов В.В., Сердан А.А., Кашутина И.В. Численное моделирование поликонденсации ортокремниевой кислоты и образования частиц кремнезема в гидротермальных растворах // Вулканология и сейсмология. № 4. 2019. С. 18-28.

5. Потапов В.В., Журавлев Л.Т. Зависимость содержания силанольных групп в кремнеземе, осажденном из гидротермального раствора, от температуры. Физика и химия стекла. Т.31. № 5. 2005. С. 909 – 923.

6. Поталов В.В., Камашев Д.В. Синтез благородного опала в гидротермальном растворе. Физика и химия стекла. — 2006. Т. 32. — № 1. — С. 124— 136.

7. Поталов В.В., Ефименко Ю.В., Горев Д.С. Модифицирование бетона гидротермальным нанокремнеземом // Нанотехнологии в строительстве. № 3. 2019. С. 248 – 265.

9. *Potapov V.V., Fediuk R.S., Gorev D.S.* Obtaining sols, gels and mesoporous nanopowders of hydrothermal nanosilica // Journal of Sol-Gel Science and Technology. 2020. V. 94. pp. 681–694. DOI: 10.1007 / s10971 – 020 – 05216-z.

10. Potapov V.V., Fediuk R.S., Gorev D.S. Hydrothermal  $SiO_2$  Nanopowders: Obtaining Them and Their Characteristics // Nanomaterials. 2020. V. 10(4), 624. pp. 1–28. DOI:10.3390/nano10040624.

11. Potapov V.V., Fediuk R.S., Gorev D.S. Membrane concentration of hydrothermal SiO<sub>2</sub> nanoparticles // Separation and Purification Technology. 2020. 251. 117290. pp. 1-15. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117290.

12. Potapov V.V., Efimenko Yu.V., Fediuk R.S., Gorev D.S. Effect of hydrothermal nanosilica on the performances of cement concrete // Construction and Building Materials. 2020. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121307

13. Zdanok S.A., Potapov V.V., Polonina E.N., Leonovich S.N. Modification of cement concrete by admixtures containing nanosized materials // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. 2020. V. 93. P. 648-552. No. 3. doi 10.1007/s10891-020-02163-y.

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Потапов Вадим Владимирович<sup>1</sup> — доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник, vadim\_p@inbox.ru;

*Горев Денис Сергеевич*<sup>1</sup> — кандидат технических наук, старший научный сотрудник, denis.goreff2015@yandex.ru;

Сердан Анхель Анхелевич<sup>2</sup> — доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник, cerdan@mail.ru;

Пахомов Александр Дмитриевич<sup>1</sup> — инженер научно-исследовательского отдела, alex982011@mail.ru;

Калимуллин Дмитрий Денисович<sup>1</sup> — аспирант, dmkalimullin@bk.ru;

<sup>1</sup> Научно-исследовательский геотехнологический центр Дальневосточного отделения Российской Академии Наук;

<sup>2</sup> Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова.

#### Potapov V.V., Gorev D.S., Cerdan A.A., Pahomov A.D., Kalimullin D.D.

Obtaining of hydrothermal nanosilica and application in building materials

**Abstract:** Technological processes for obtaining hydrothermal nanosilica in the form of stable  $SiO_2$  water sols are considered. The physical and chemical characteristics of  $SiO_2$  sols are given. The results of concrete modification with hydrothermal sol are shown. The introduction of hydrothermal nanosilica into the concrete mixture made it possible to achieve a significant reduction in the average pore diameter and increase the uniformity of the differential pore size distribution. There are prospects for using

<sup>8.</sup> Потапов В.В., Ефименко Ю.В., Горев Д.С. Определение количества Ca(OH)<sub>2</sub> связанного добавкой нано-SiO<sub>2</sub> в цементном камне // Нанотехнологии в строительстве. № 4. 2019. С. 415 – 432.

hydrothermal  $\mathsf{SiO}_2$  nanoparticles in combination with nanoparticles of a different chemical composition.

Key words: hydrothermal solution, SiO<sub>2</sub> nanoparticles, sol, concrete modification.

*For citation:* Potapov V.V., Gorev D.S., Cerdan A.A., Pahomov A.D., Kalimullin D.D. Obtaining of hydrothermal nanosilica and application in building materials. MIAB. Mining Inf. Anal. Bull. 2020;12/46:410-409. [In Russ] DOI: 10.25018/0236-1493-2020-12-46-410-409.

#### REFERENCES

1. Sobolev K., Ferrada-Gutierrez M. How Nanotechnology Can Change the Concrete World: Part 1. *American Ceramic Society Bulletin.* no. 10. 2005. pp. 14–17.

2. Sanchez F., Sobolev K. Nanotechnology in concrete A review. *Construction and Building Materials*. no. 24. 2010. pp. 2060-2071.

3. Flores-Vivian I., Pradoto R.G.K, Moini M., Kozhukhova M., Potapov V., Sobolev K. The effect of  $SiO_2$  nanoparticles derived from hydrothermal solutions on the performance of portland cement based materials. *Frontiers of Structural and Civil Engineering*. 2017. pp. 1–10.

4. Potapov V.V., Serdan A.A., Kashutina I.V. Numerical simulation of polycondensation of orthosilicic acid and the formation of silica particles in hydrothermal solutions. *Vulkanologiya i sejsmologiya*. no. 4. 2019. pp. 18-28. [In Russ]

5. Potapov V.V., ZHuravlev L.T. Dependence of the content of silanol groups in silica precipitated from a hydrothermal solution, and temperature. *Fizika i himiya stekla*. T.31. no. 5. 2005. pp. 909–923. [In Russ]

6. Potapov V.V., Kamashev D.V. Synthesis of noble opal in hydrothermal solution. *Fizika i himiya stekla*. 2006. T. 32. no. 1. pp. 124–136. [In Russ]

7. Potapov V.V., Efimenko Yu.V., Gorev D.S. Modification of concrete with hydrothermal nanosilicon. *Nanotekhnologii v stroitel'stve*. no. 3. 2019. pp. 248–265. [In Russ]

8. Potapov V.V., Efimenko Yu.V., Gorev D.S. Determination of the amount of Ca(OH) 2 bound by the addition of nano-SiO<sub>2</sub> in cement stone. *Nanotekhnologii* v stroitel'stve. no. 4. 2019. pp. 415 – 432. [In Russ]

9. Potapov V.V., Fediuk R.S., Gorev D.S. Obtaining sols, gels and mesoporous nanopowders of hydrothermal nanosilica. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2020. V. 94. pp. 681–694. DOI: 10.1007 / s10971-020-05216-z.

10. Potapov V.V., Fediuk R.S., Gorev D.S. Hydrothermal SiO2 Nanopowders: Obtaining Them and Their Characteristics. *Nanomaterials*. 2020. V. 10(4), 624. pp. 1–28. DOI:10.3390/nano10040624.

11. Potapov V.V., Fediuk R.S., Gorev D.S. Membrane concentration of hydrothermal  $SiO_2$  nanoparticles. *Separation and Purification Technology*. 2020. 251. 117290. pp. 1–15. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117290.

12. Potapov V.V., Efimenko Yu.V., Fediuk R.S., Gorev D.S. Effect of hydrothermal nanosilica on the performances of cement concrete. *Construction and Building Materials*. 2020. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121307

13. Zdanok S.A., Potapov V.V., Polonina E.N., Leonovich S.N. Modification of cement concrete by admixtures containing nanosized materials. Journal of *Engineering Physics and Thermophysics*. 2020. V. 93. P. 648-552. No. 3. doi 10.1007/s10891-020-02163-y.

#### INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Potapov V.V.<sup>1</sup>, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Principal researcher, vadim\_p@inbox.ru;
Gorev D.S.<sup>1</sup>, Cand. Sci. (Eng.), senior Researcher, Research Geotechnological
Center, denis.goreff2015@yandex.ru;
Cerdan A.A.<sup>2</sup>, Cand. Sci. (Chem.), professor, cerdan@mail.ru;
Pahomov A.D.<sup>1</sup>, engineer, alex982011@mail.ru;
Kalimullin D.D.<sup>1</sup>, postgraduate, dmkalimullin@bk.ru;
<sup>1</sup> Research Geotechnological Center, Far Eastern Branch of Russian Academy of
Sciences, Russia;
<sup>2</sup> Chemical Department of Moscow State University, Russia.



408

ГИАБ. Горный информационно-аналитический бюллетень / MIAB. Mining Informational and Analytical Bulletin, 2020;12/46:410–415

#### УДК 553.791

В.В. Потапов, Е.П. Иванова, Д.С. Горев, А.Д. Пахомов

#### АНАЛИЗ РЫНКА МИКРОКРЕМНЕЗЕМА В РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ 2018—2019 гг.

Аннотация: Выполнен анализ рынка основных форм микрокремнезема в Российской Федерации. Микрокремнезем — это ультрадисперстные частицы SiO2 представляющие отход металлургического производства. Микрокремнезем прежде всего имеет применение как известный модификатор бетона в строительной индустрии. Определены объем рынка (импорт, экспорт, производство) в натуральном и стоимостном выражениях. Изучены структура рынка и основные виды продуктов. Определены основные компании потребители и производители. Оценен коэффициент потенциальной насыщенности рынка. Представляет интерес сопоставление потенциального объёма производства гидротермального нанокремнезема с объёмом рынка микрокремнезема с точки зрения импорт-замещения и перехода на высокотехнологичный модификатор бетона.

Ключевые слова: гидротермальный нанокремнезем, микрокремнезем.

**Для цитирования**: Потапов В.В., Иванова Е.П., Горев Д.С., Пахомов А.Д. Анализ рынка микрокремнезема в Российской Федерации 2018 – 2019 гг. // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2020. – № 12 (специальный выпуск 46). – С. 410–415. DOI: 10.25018/0236-1493-2020-12-46-410-415.

Анализ рынка представляет интерес с точки зрения развития технологии получения и применение гидротермального нанокремнезема и решение проблемы импортазамещения в разных отраслях промышленности требует анализа объемов производства и потребления аморфных микрокремнеземов.

Гидротермальный нанокремнезем может применяться для модифицирования бетонов отдельно и в комбинации с микрокремнеземом — известным пуццоланактивным модификатором [1 – 4].

На сегодняшний день микрокремнезем производится в трех видах и соответственно маркируется:

1) МК – микрокремнезем конденсированный неуплотненный;

2) МКУ – микрокремнезем конденсированный уплотненный;

3) МКС – микрокремнезем в виде суспензий.

Изначально весь микрокремнезем на ферросплавных и металлургических заводах производится неуплотненным. Такой микрокремне-

© В.В. Потапов, Е.П. Иванова, Д.С. Горев, А.Д. Пахомов, 2020

410

зем неудобно перевозить или хранить. Для того, чтобы снизить затраты на логистику, микрокремнезем уплотняют, после чего ему присваивается маркировка МКУ.

Рынок аморфного микрокремнезема в России активно развивался все последние годы, не смотря на динамику российской экономики, и есть основания, что подобная динамика на рынке сохранится как в краткосрочной, так и в среднесрочной и в долгосрочной перспективе. Все последние годы в России активно расширялся перечень областей, в которых используется аморфный SiO<sub>2</sub>. До сих пор многие потенциальные потребители на рынке не осведомлены о преимуществах использования аморфного микрокремнезема для выпуска той или иной продукции. Такая неосведомленность связана во многом с тем, что в советское время индустрии кремнезема уделялось недостаточно внимания в силу различных причин. То есть рынок аморфного диоксида кремния обладает очень высокой инвестиционной привлекательностью для выхода на него новых компаний-производителей.

В 2018 г. в России было произведено порядка 4 637,4 тонн аморфного синтетического кремнезема. В 2018 г. в натуральном/товарном выражении объем производства снизился до 3 891,1 тонн (снижение на 16,1%). Снижение объема производства на растущем рынке (российский рынок аморфного кремнезема уверенно растет все последние годы и сохраняет гигантский потенциал для роста объемов рынка) вполне объяснимо при кратком ознакомлении со структурой производства. Отметим, что производство по-настоящему синтетического кремнезема (специально разрабатываемого и производимого) в России увеличивается все последние годы.

#### Объем рынка микрокремнезема в России в 2018-2019 гг.

В ходе исследования был определен объем рынка микрокремнезема в России в 2018 – 2019 гг. (табл. 1).

Таблица 1

Показатель	2018 г.	2019 г.	Темп прироста 2019/2018 гг., %
Импорт (тыс. тонн)	1,9	2,1	110,5%
Экспорт (тыс. тонн)	45,3	58,9	130,0%
Производство (тыс. тонн)	155,7	151,3	97,2%
Объем рынка (тыс. тонн)	112,3	94,5	84,1%

Объем российского рынка микрокремнезема в натуральном (товарном) выражении в 2018—2019 гг.

В 2019 г. объем российского рынка микрокремнезема в натуральном выражении составил 94,5 тыс. тонн, что на 15,9% меньше, чем в 2018 г. Снижение объема рынка в натуральном выражении в 2019 г. является следствием снижения объема производства микрокремнезема в России (основное влияние на динамику рынка оказывает уровень производства ферросицилия и кремния в России, так как микрокремнезем является побочным продуктом), а также ростом объема экспорта в страны ближнего зарубежья.

Объем импорта микрокремнезема в 2019 г. составил 2,1 тыс. тонн, что на 10,5% больше, чем в 2018 г. Крупнейшим импортером микрокремнезема в Россию в 2019 г. являлась компания ELKEM AS INTERNATIONAL (Норвегия).

Объем экспорта микрокремнезема в 2019 г. составил 58,9 тыс. тонн, что на 2,8% меньше, чем в 2018 г. Крупнейшим экспортером микрокремнезема в 2019 г. являлась компания АО «Кузнецкие ферросплавы».

Объему производства, объем импорта и объем экспорта микрокремнезема в России в стоимостном выражении в 2018 – 2019 гг. показан в табл. 2.

Таблица 2

Объем российского рынка микрокремнезема в стоимостном выражении в 2017—2019 гг.

Показатель	2018 г.	2019 г.	Темп прироста 2019/2018 гг., %
Импорт (млн руб.)	70,4	79,9	113,5%
Экспорт (млн руб.)	503,7	680,7	135,1%
Производство (млн руб.)	1394,6	1401,7	100,5%
Объем рынка (млн руб.)	961,3	800,9	83,3%

В 2019 г. объем российского рынка микрокремнезема в стоимостном выражении составил 800,9 млн. руб., что на 16,7% меньше, чем в 2018 г.

#### Крупнейшие производители микрокремнезема в России

Микрокремнезем является побочным продуктом производства металлургического кремния или ферросплавов. Таким образом, объем производства микрокремнезема всегда зависит от уровня производства ферросицилия и кремния.

На производстве микрокремнезема в России специализируются следующие компании:

- ОАО «Челябинский электрометаллургический комбинат»;
- АО «Кремний» (Объединенная компания «РУСАЛ»);
- АО «НМЛК» и т.д.

В ходе исследования рынка был определен крупнейший производитель микрокремнезема в России — компания ОАО «Челябинский

электрометаллургический комбинат», в структуру которой с 2002 г входит АО «Кузнецкие ферросплавы». Производственные мощности Челябинского электрометаллургического комбината расположены в следующих регионах (помимо собственно Челябинской области): Кемеровская область (АО «Кузнецкие ферросплавы») и Тюменская область (ОАО «Юргинский ферросплавный завод»). Совокупный объем производства микрокремнезема у указанных компаний в 2019 г. составил 102 тыс. тонн (67,4% от всего объёма производства в России).

# Анализ текущих цен на микрокремнезем на российском рынке

В ходе исследования проводился анализ средних цен на микрокремнезем на российском рынке.

I GOIGGG J	Таблииа	3
------------	---------	---

#### Средние цены на микрокремнезем на российском рынке в 2019 г.

Показатель	2019 г.
Средние импортные цены, руб./тонна1	от 25000 до 47000
Средние цены производителей, руб./тонна	от 8000 до 10000
Средние розничные цены (торговые компании),	от 14000 до 25000
руб./тонна	

Источник: расчеты C-Mar Inform на основании данных ФСГС, ФТС РФ, данных представителей рынка.

В 2019 г. импортеры платили зарубежным поставщикам в зависимости от базиса поставки в среднем порядка 36 000 рублей за тонну микрокремнезема с учетом уплаты пошлины и ввозного НДС. Средняя стоимость микрокремнезема у российских производителей в 2019 г. составляла порядка 9 000 рублей за тонну.

#### Основные отрасли-потребители микрокремнезема в России

Основным потребителем микрокремнезема в России является строительная отрасль.

Сбыт микрокремнезема зависит от динамики потребляющих отраслей. Производство товарного бетона в России в течение последних пяти лет демонстрирует ежегодный рост в среднем на 8 – 10% в год. По данным Росстата, в 2019 г. объем производства товарного бетона был 34 390 тыс. м<sup>3</sup>.

В 2019 г. объем производства строительных растворов, огнеупорного цемента, а также прочего (не товарного) бетона в совокупности составил 1 413 тыс. тонн, что на 6,2% выше, чем в 2018 г. Со слов представителей рынка, производство как товарного бетона, так и строительных растворов, а также огнеупорного цемента продолжит рост,

как в краткосрочной, так и среднесрочной перспективе, что будет способствовать росту спроса на микрокремнезем среди основных потребителей.

Микрокремнезем — это мелкодисперсная пыль, которая образуется в процессе выплавки металла. Ранее пылевидные отходы металлургических предприятий выбрасывались на шлакоотвалы и частично в атмосферу, за счет чего происходило загрязнение окружающей среды. На сегодняшний день пылевидные отходы считаются ценным сырьем, которое пользуется высоким спросом среди представителей строительной отрасли. Таким образом, металлургические предприятия на сегодняшний день продолжают внедрять в производственные линии дополнительное оборудование для производства микрокремнезема.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Potapov V.V, Fediuk R.S, Gorev D.S.* Obtaining sols, gels and mesoporous nanopowders of hydrothermal nanosilica // Journal of Sol-Gel Science and Technology. 2020. V. 94. pp. 681–694. DOI: 10.1007 / s10971-020-05216-z.

2. *Potapov V.V., Fediuk R.S., Gorev D.S.* Hydrothermal SiO2 Nanopowders: Obtaining Them and Their Characteristics // Nanomaterials. 2020. V. 10(4), 624. pp. 1 – 28. DOI:10.3390/nano10040624.

3. *Potapov V.V., Fediuk R.S., Gorev D.S.* Membrane concentration of hydrothermal SiO<sub>2</sub> nanoparticles // Separation and Purification Technology. 2020. 251. 117290. pp. 1–15. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117290.

4. *Potapov V.V., Efimenko Yu.V., Fediuk R.S., Gorev D.S.* Effect of hydrothermal nanosilica on the performances of cement concrete // Construction and Building Materials. 2020. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121307

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Потапов Вадим Владимирович<sup>1</sup> — доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник, vadim\_p@inbox.ru;

Иванова  $E.\Pi.^2$  – аспирант, elenakamsalsa@mail.ru;

Горев Денис Сергеевич<sup>1</sup> — кандидат технических наук, старший научный сотрудник, denis.goreff2015@yandex.ru;

<sup>1</sup> Научно-исследовательский геотехнологический центр Дальневосточного отделения Российской Академии Наук;

<sup>2</sup> Камчатский государственный технический университет.

Potapov V.V., Ivanova E.P., Gorev D.S., Pahomov A.D.

Analysis of the microsilica market in the Russian Federation 2018–2019

**Abstract:** The analysis of the market of the main forms of microsilica in the Russian Federation is performed. Microsilica is ultrafine SiO2 particles representing the waste of metallurgical production. Microsilica is primarily used as a well-known concrete modifier in the construction industry. The volume of the market (import, export, production) in physical and value terms is determined. The market structure and main types of products are studied. The main consumer and producer companies are identified. The coefficient of potential market saturation is estimated. It is interesting to compare the potential volume of hydrothermal nanosilica production with the volume of the microsilica market in terms of import substitution and transition to a high-tech concrete modifier.

*Key words:* hydrothermal nanosilica, microsilica.

*For citation:* Potapov V.V., Ivanova E.P., Gorev D.S., Pahomov A.D. Analysis of the microsilica market in the Russian Federation 2018 – 2019. MIAB. Mining Inf. Anal. Bull. 2020;12/46:420-415. [In Russ] DOI: 10.25018/0236-1493-2020-12-46-420-415.

#### REFERENCES

1. Potapov, V.V, Fediuk, R.S, Gorev, D.S. Obtaining sols, gels and mesoporous nanopowders of hydrothermal nanosilica. *Journal of Sol-Gel Science and Technology.* 2020. V. 94. pp. 681–694. DOI: 10.1007 / s10971-020-05216-z.

2. Potapov, V.V., Fediuk, R.S., Gorev, D.S. Hydrothermal SiO2 Nanopowders: Obtaining Them and Their Characteristics. *Nanomaterials*. 2020. V. 10(4), 624. pp. 1–28. DOI:10.3390/nano10040624.

3. Potapov, V.V., Fediuk, R.S., Gorev, D.S. Membrane concentration of hydrothermal SiO2 nanoparticles. *Separation and Purification Technology*. 2020. 251. 117290. pp. 1–15. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117290.

4. Potapov, V.V., Efimenko Yu. V., Fediuk, R.S., Gorev, D.S. Effect of hydrothermal nanosilica on the performances of cement concrete. *Construction and Building Materials*. 2020. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121307.

#### INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

*Potapov V.V.*<sup>1</sup>, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Principal researcher, vadim\_p@inbox.ru; *Ivanova E.P.*<sup>2</sup>, post graduated student, elenakamsalsa@mail.ru;

*Gorev D.S.*<sup>1</sup>, PhD of Technical Science, senior Researcher, denis.goreff2015@ yandex.ru;

Pahomov A.D.<sup>1</sup>, engineer, alex982011@mail.ru;

<sup>1</sup> Research Geotechnological Center, Far Eastern Branch of Russian Academy of Sciences, Russia;

<sup>2</sup> Kamchatka State Technical University, Russia.



УДК 536.242, 536.248.2

#### В.А. Иодис

# ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕПЛООТДАЧИ В ПРОЦЕССЕ МИКРОКОНДЕНСАЦИИ ВОДЯНЫХ ПАРОВ

**Аннотация**: Обзор результатов аналитических и экспериментальных исследований процесса теплоотдачи при конденсации паров воды в прямоугольных, треугольных, трапециевидных и квадратных микроканалах показал ограниченное количество работ по данной теме. Анализ исследований по определению коэффициента теплоотдачи, его корреляционных зависимостей в горизонтальных микроканалах, показал, что на него оказывают влияние критерии Нуссельта, Рейнольдса пара, Пекле, Прандтля, величины — геометрические характеристики канала, массовая скорость пара, его степень сухости, падение в нем давления, теплофизические свойства пара и конденсата. В зависимости от их значений коэффициент теплоотдачи различен для образующихся вдоль канала структур потоков. Необходимо отметить крайнюю ограниченность исследований по определению местных коэффициентов теплоотдачи для различных структур потоков, составляющих микроконденсационное течение.

**Ключевые слова**: коэффициент теплоотдачи, микроконденсация водяного пара, микроканал, критерий, корреляция.

**Для цитирования:** Иодис В.А. Исследования теплоотдачи в процессе микроконденсации водяных паров // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2020. – № 12 (специальный выпуск 46). – С. 416–425. DOI: 10.25018/0236-1493-2020-12-46-416-425.

Изучением коэффициента теплоотдачи при микроконденсации насыщенного водяного пара, движущегося с малой скоростью в канале прямоугольной формы (табл.) занимались W. Zhang, J. R. Thome, J. Xu и G. Liu в работах [1, 2]. Давление на входе поддерживалось от 115,84 до 288,49 кПа, а температура от 102,5 до 131,1 °C [1]; от 123,12 до 215,36 кПа, а температура от 105,6 до 122,6 °C [2]. Для вычисления безразмерного коэффициента теплоотдачи, *Nu* в процессе образования из вытянутого пузырька пара шлейфа эллиптических пузырьков меньшего размера (смена инжекционной структуры потока на снарядную) была предложена корреляция:

$$Nu = 0,0041 Pe_v^{0.855}, 10 < Pe_v < 20000.$$
 (1)

Список используемых обозначений:

G — массовый расход, кг/с;	μ — коэффициент динамической
Pe — критерий Пекле;	вязкости, Па∙с;
Pr — критерий Прандтля;	λ — коэффициент теплопроводности,
L — длина канала, м;	Вт/м·К;
<i>Н</i> — высота канала, м;	θ — угол, дуга которого в верхней
r — внутренний радиус канала;	части канала не смачивается
ρ — плотность среды, кг/м <sup>3</sup> ;	жидкостью, рад;
<ul> <li>v — кинематическая вязкость</li> </ul>	Δ — коэффициент шероховатости
среды, м²/с;	поверхности.
n — число микроканалов;	Индексы:
A <sub>s</sub> — площадь теплопередающей	🗍 — среднее значение величины.
поверхности, м <sup>2</sup> ;	<sub>l</sub> — жидкая фаза(конденсат);
g — ускорение свободного паде-	<sub>v</sub> — паровая фаза;
ния, м/с <sup>2</sup> ;	<sub>f</sub> — пленка конденсата;
<i>В</i> — ширина канала, м;	<sub>z</sub> — локальное, местное значение
В <sub>с</sub> — ширина канала	величины;
(межцентровое), м;	<sub>δ</sub> — толщина пленки конденсата, м;
<i>dp/dx</i> — градиент давления;	<sub>к</sub> — показатель фазы потока;
$f_{ m k}$ — коэффициент трения;	<sub>кан</sub> — канал;
<i>q</i> — плотность теплового потока,	<sub>тр</sub> — трение;
Вт/м²;	<sub>крит</sub> — критическое значение
с <sub>р</sub> — теплоемкость изобарная,	величины;
кДж∕(кг∙К);	<sub>sat</sub> — состояние насыщения;
Δ <i>р</i> — падение давления, Па, бар;	<sub>in</sub> — вход канала;
<i>t</i> — температура, °C;	<sub>фин</sub> — ребро канала;
c — коэффициент;	<sup>п, т</sup> — показатели степени.

Продолжив исследования процесса теплоотдачи в прямоугольных кремниевых микроканалах, но с отношением глубина/ширина, равным 0,1034, Ву, Ши и др. [4], (табл.) пришли к выводу, что с увеличением критерия Рейнольдса пара,  $Re_v$  на входе в микроканал средние значения коэффициента теплоотдачи,  $\alpha$  и Nu увеличиваются. Авторами выведена корреляционная зависимость для Nu:

$$\overline{Nu} = 9,011 \cdot 10^{-3} Re_v^{0,7331},$$
 (2)

где

$$Re_v = \frac{G_v D_h}{n v_v \rho_v A_c}.$$
 (3)

Расхождение выведенной корреляции (2) с экспериментальными данными составляет 7,4%. Ву, Ши и др. было обнаружено, что при увеличении  $Re_v$  на входе место инжекции пара отдаляется от начала микроканала, капельно-кольцевая структура удлиняется, в это же время

пузырьковая структура,  $\alpha$  для которой имеет меньшее значение, чем у инжекционной структуры, сокращается.

Для треугольных кремниевых микроканалах Чен, Ву Р., Ши, Ву Д. и Петерсон [3], (табл.) на основании экспериментов по конденсации насыщенного водяного пара разработана следующая корреляция для безразмерного среднего коэффициента теплоотдачи, *Nu*:

$$\overline{Nu} = 1,329 Re_v^{0,480} \left(\frac{D_h}{L}\right)^{0,5},$$
 (4)

Критерий  $Re_v$  определялся как и в работе [4]. Расхождение разработанной корреляции (4) с экспериментальными данными составляет 13,6%. Эксперимент, как и в работе [4], показал, что  $\overline{Nu}$ ,  $\overline{\alpha}$  возрастают с увеличением  $Re_v$ . При увеличении  $Re_v$ от 250 до 1780  $\overline{\alpha}$  возрастал от 3900 до 15500 Вт/м<sup>2</sup>К. В микроканале с эквивалентным диаметром,  $D_h = 100$  мкм  $\overline{\alpha}$  намного выше, чем в микроканале с  $D_h = 250$  мкм, что указывает на то, что интенсивность теплоотдачи увеличивается с уменьшением  $D_h$  микроканала. Однако, несмотря на увеличение  $\overline{\alpha}$  при снижении  $D_h$ , значения  $\overline{Nu}$  падают. Как и в прямоугольных микроканалах [4] с увеличением  $G_v$  и соответственно  $Re_v$  инжекция потока удаляется от входа в канал, увеличивается кольцевая структура, а область с пузырьковой структурой сокращается, интенсифицируя процесс теплоотдачи. При постоянном  $Re_v$  на входе, но увеличении  $D_h$  наблюдается смещение места инжекции к выходу микроканала.

Кьюан и др. [5] для определения зависимости  $\alpha_{zf}$  от  $\Delta p$ , вызванного трением в кремниевом трапециевидном микроканале (табл.), аналитически-экспериментальным методом исследовали  $\alpha_{zf}$  при кольцевой и снарядно-пузырьковой структурах потока. Метод определения  $\alpha_{zf}$  основан на теории пограничного слоя турбулентного потока жидкой пленки с корреляциями для  $\Delta p_{.}$  Исследование показало, что значение  $\alpha_{zf}$  растет с увеличением массовой скорости пара,  $\upsilon_{vs}$  и степени сухости пара, x, а падает с увеличением  $D_{h}$ .

$$\alpha_{zf} = \frac{\rho_l C_{\rho l} U}{T_{\delta}^+}, \qquad (5)$$

где динамическая скорость определяется:

$$\boldsymbol{U}^{*} = \left(\frac{\tau_{\text{KaH}}}{\rho_{\text{I}}}\right)^{0.5},$$
 (6)

где касательное напряжение у стенки микроканала:

$$\tau_{\rm KaH} = \left(\frac{D_h \Delta \rho_{\rm I}}{4}\right). \tag{7}$$

Падение давления конденсата определялось как и в работе [8]:

$$\Delta p_{\rm I} = 2f_{\rm k} \upsilon_{\rm sv} \left(1 - x\right). \tag{8}$$

Падение температуры пленки конденсата:

$$\mathsf{T}_{\delta}^{*} = \frac{\rho_{\mathsf{I}} c_{\rho\mathsf{I}} \left( T_{\delta} - T_{\mathsf{w}} \right) u^{*}}{q_{\mathsf{w}}} \,. \tag{9}$$

Расхождение с экспериментальными данными корреляции [5] составляет ±20%.

Меньшее расхождение результатов экспериментов и аналитических расчетов  $\alpha_z$  по корреляции Добсон и Чато [7] в кремниевом квадратном микроканале при снарядной структуре потока, в зависимости от  $(dp/dx)_{\rm Tp}$ , получен в исследовании [6]. Авторы анализировали локальную теплоотдачу при использовании корреляции для местной и средней теплоотдачи при конденсации [7]:

$$\alpha_{z} = 0,023 \left( \frac{G_{|}(1-x)D_{h}}{\mu_{|}} \right)^{0,8} Pr_{l}^{0,4} \left( 1 + \frac{2,22}{X_{tt}^{0,89}} \right) \frac{\lambda_{|}}{D_{h}},$$
(10)

где параметр Мартинелли:

$$X_{tt}^{2} = \frac{\left(-\Delta \rho_{l}\right)}{\left(-\Delta \rho_{v}\right)}; \qquad (11)$$

$$\left(\frac{dp}{dx}\right)_{\rm TP} = \frac{2f_{\rm k}v_{\rm sk}^2}{D_{\rm h}\rho_{\rm k}};$$
(12)

$$\upsilon_{sl} = (1 - x)\upsilon_{sk} \lor \upsilon_{sv} = x\upsilon_{sk};$$
 (13)

$$f_{k} = \frac{(11, 43 + 0, 8\exp(2, 67))\mu_{k}}{\upsilon_{sk}D_{h}}.$$
 (14)

Как отмечают авторы, причины минимального расхождения результатов расчетов по корреляции [7] и экспериментов — 10% заключаться в том, что корреляция предназначена для каналов наименьшего  $D_h$ , в корреляции используется  $X_{tt}$ , рассчитываемый с использованием

419

 $f_{\rm k}$ , введенного в работе [8]. Экспериментальные исследования показали, что  $\alpha_{\rm z}$  возрастали с увеличением  $\upsilon_{\rm sv}$ , так как доминировали  $\tau_{\rm кан}$ , что снижало толщину пленки конденсата на стенке микроканала.

Лоахлиа-Гуалос, Ил Мгхари [9] продолжив исследования локальной теплоотдачи в прямоугольном микроканале (табл.) посредством полученных результатов и на основе известных корреляций, разработали корреляцию для определения  $\overline{Nu}$  при кольцевой структуре потока:

$$\overline{Nu} = 0,141 Re_{\rm f}^{0,72} Pr^{-0,2} \left(\frac{1,6}{X_{tt}^{0,85}}\right),\tag{15}$$

где *Pr* и *X*<sub>tt</sub> определяются:

$$\boldsymbol{X}_{tt} = \left(\frac{1-\overline{\boldsymbol{x}}}{\overline{\boldsymbol{x}}}\right)^{0,9} \left(\frac{\mu_{f}}{\mu_{v}}\right)^{0,1} \left(\frac{\rho_{v}}{\rho_{f}}\right)^{0,5}.$$
 (16)

Значения *Nu* полученные в результате аналитических расчетов по модели [9] и экспериментов различаются на ≈ 8%.

Таблица

Основные параметры процесса микроконденсации паров воды

Авторы	Ka	нал	Критерий Плотность Коэффи		Коэффи-	Массовая
	Эквива- лентный диаметр, мкм	Критерий Бонда	Рейноль- дса пара	теплового потока, кВт/м <sup>2</sup>	циент теплоот- дачи, Вт/м <sup>2</sup> К	скорость пара, кг/м²с
Занг и др. (2008) [1, 2]	57,8	0,0005	0,05 — 2000	2350 — 8640	_	140,7 <i>—</i> 818,5
Ву и др. (2010) [4]	90,6	0,00123	308,9 — 904,2	_	4600 <i>—</i> 12500	-
Чен и др. (2009) [3]	100	0,00151	710 <i>—</i> 1760	1426	8900 <i>—</i> 15700	55
	250	0,0094	220 — 630	520	3600 — 5300	20,3
Кьюан (2010) [5]	127	0,00243	-	_	76500 — 134000	78000 — 176000
	173	0,0045			75000 <i>—</i> 187000	76000 — 442000

420

Окончание таблицы

Авторы	Ka	нал	Критерий Плотност		Коэффи-	Массовая
	Эквива- лентный диаметр, мкм	Критерий Бонда	Рейноль- дса пара	теплового потока, кВт/м <sup>2</sup>	циент теплоот- дачи, Вт/м <sup>2</sup> К	скорость пара, кг/м²с
Одамет, Лоахлиа-	305	0,014	-	24000- 18000	2850 — 3620	14-31
Гуалос (2012) [6]				27000- 19000	3680 — 5340	
				55000 — 36000	5710 <i>—</i> 11300	
Лоахлиа- Гуалос, Ил Мгхари (2016) [9]	305	0,014	1900 — 3100	630000 – 1480000	12000 — 130000	75 – 160

#### Заключение

Анализ результатов исследований процесса теплоотдачи водяных паров в прямоугольных, треугольных, трапециевидных и квадратных микроканалах с различными значениями  $D_h$ , критерия *Bo* показал ограниченное количество работ по данной тематике [10 – 22]. Обзор исследований по определению критерия *Nu* [23], коэффициента теплоотдачи, их корреляционных зависимостей при конденсации паров воды в горизонтальных микроканалах, показал, что на  $\alpha$  основное влияние оказывают безразмерные критерии (Пекле, Прандтль, Нуссельт, Рейнольдс), а также геометрические характеристики канала, массовая скорость пара, теплофизические характеристики пара и степень его сухости. Анализ корреляционных зависимостей показал, что корреляция, выведенная в работе [4] дает наиболее меньшее расхождение с экспериментальными данными – 7,4%, а наибольшее в работе [5] – ±20 %.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zhang W., Xu J., Thome J.R.* Periodic bubble emission and appearance of an ordered bubble sequence (train) during condensation in a single microchannel / International Journal of Heat and Mass Transfer. 2008. Vol. 51. P. 3420–3433.

2. *Zhang W.*, *Xu J.*, *Liu G.* Multi-channel effect of condensation flow in a micro triple-channel condenser / International Journal of Multiphase Flow. 2008. Vol. 34. P. 1175 – 1184.

3. *Chen Y., Wu R., Shi M. et al.* Visualization study of steam condensation in triangular microchannels / International Journal of Heat and Mass Transfer. 2009. Vol. 52. P. 5122 – 5129.

4. *Wu J.*, *Shi M.*, *Chen Y.*, *Li X.* Visualization study of steam condensation in wide rectangular silicon microchannels / International Journal of Thermal Sciences. 2010. Vol. 49. P. 922 - 930.

5. *Quan X.*, *Dong L.*, *Cheng P.* Determination of annular condensation heat transfer coefficient of steam in microchannels with trapezoidal cross sections / International Journal of Heat and Mass Transfer. 2010. Vol. 53. P. 3670 – 3676.

6. Odaymet A., Louahlia-Gualous H. Experimental study of slug flow for condensation in a single square microchannel / Experimental Thermal and Fluid Science. 2012. Vol. 38. P. 1 - 13.

7. Dobson M.K., Chato J.C. Condensation in smooth horizontal tubes / Journal of Heat Transfer-Transactions of the ASME. 1998. Vol. 120 (1). P. 193–213.

8. *Wu H.Y., Cheng P.* Friction factors in smooth trapezoidal silicon microchannels with different aspect ratios / International Journal of Heat and Mass Transfer. 2003. Vol. 46. P. 2519–2525.

9. *El Mghari H., Louahlia-Gualous H.* Experimental and numerical investigations of local condensation heat transfer in a single square microchannel under variable heat flux / International Communications in Heat and Mass Transfer. 2016. Vol. 71. P. 197–207.

10. Louahlia-Gualous H., Mecheri B. Unsteady steam condensation flow patterns inside a miniature tube / Applied Thermal Engineering. 2007. Vol. 27. P. 1225 – 1235.

11. *Quan X., Cheng P., Wu H.* An experimental investigation on pressure drop of steam condensing in silicon microchannels / International Journal of Heat and Mass Transfer. 2008. Vol. 51. P. 5454 – 5458.

12. Cheng P., Quan X., Wu H. Condensation in Microchannels / Encyclopedia of Microfluidics and Nanofluidics. 2008. P. 285-291.

13. Fronk B.M., Garimella S. Condensation of carbon dioxide in microchannels/ International Journal of Heat and Mass Transfer. 2016. Vol. 100. P. 150–164.

14. Heo J., Park H., Yun R. Comparison of condensation heat transfer and pressure drop of  $CO_2$  in rectangular microchannels / International Journal of Heat and Mass Transfer. 2013. Vol. 65. P.719–726.

15. *Goss Jr.G., Passos J.C.* Heat transfer during the condensation of R134a inside eight parallel microchannels / International Journal of Heat and Mass Transfer. 2013. Vol. 59. P. 9–19.

16. Al-Zaidi A.H., Mahmoud M.M., Karayiannis T.G. Condensation flow patterns and heat transfer in horizontal microchannels / Experimental Thermal and Fluid Science. 2018. Vol. 90. P.153–173.

17. *Иодис В.А.* Обзор экспериментальных установок для исследования конденсации водяного пара в проницаемых горных породах / Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2018. №12, (специальный выпуск 60). С. 141–151.

18. Иодис В.А. Экспериментальные исследования конденсации водяного пара в горизонтальных микроканалах / Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2018. № 12, (специальный выпуск 59). С. 163—179.

19. Иодис В.А., Пашкевич Р.И. Экспериментальные исследования конденсации водяного пара в горизонтальных мини и микроканалах / Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2014. № ОВ2. С. 99—118.

20. Пашкевич Р.И., Иодис В.А. Критерии подобия, используемые в экспериментальных и аналитических исследованиях процесса конленсации водяного пара в микро- и миниканалах, зернистых слоях и пористых средах / Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2014. № OB2. С. 136 – 144.

21. Иодис В.А., Пашкевич Р.И. Экспериментальные и аналитические исследования конденсации водяного пара на поверхности в зернистом слое и пористой среде / Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2014. № ОВ2. С. 119–135.

22. Иодис В.А., Пашкевич Р.И. Обзор экспериментальных установок для исследования теплопередачи в проницаемых горных породах / Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2016. №12. С. 126-134.

23. *Nusselt W*. Die oberflaËchenkondensation des wasserdampfes. Z. VDI. 1916. Vol. 60. P. 541–546, 569–575. **IVAE** 

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРЕ

Иодис Валентин Алексеевич — кандидат технических наук; ведущий научный сотрудник; e-mail: iodisva@mail.ru, Научно-исследовательский геотехнологический центр Дальневосточного отделения Российской академии наук.

#### Iodis V.A.

# Studies of heat transfer in the process of microcondensation of water vapor

**Abstract:** A review of the results of analytical and experimental studies of the process of heat transfer during condensation of water vapor in rectangular, triangular, trapezoidal, and square microchannels showed a limited number of works on this topic. Analysis of studies to determine the heat transfer coefficient, its correlation dependences in horizontal microchannels, showed that it is influenced by the Nusselt, Reynolds steam, Peclet, Prandtl criteria, the values are the geometric characteristics of the channel, the mass velocity of steam, its degree of dryness, the pressure drop in it, thermophysical properties of steam and condensate. Depending on their values, the heat transfer coefficient is different for the flow structures formed along the channel. It is necessary to note the extreme limitation of studies on the determination of local heat transfer coefficients for various flow structures that make up the microcondensation flow.

*Key words:* heat transfer coefficient, microcondensation of water vapor, microchannel, criterion, correlation.

*For citation:* Iodis V.A. Studies of heat transfer in the process of microcondensation of water vapor. MIAB. Mining Inf. Anal. Bull. 2020;12/46:416-425. [In Russ] DOI: 10.25018/0236-1493-2020-12-46-416-425.

#### REFERENCES

1. Zhang W., Xu J., Thome J. R. Periodic bubble emission and appearance of an ordered bubble sequence (train) during condensation in a single microchannel. International *Journal of Heat and Mass Transfer*. 2008. Vol. 51. pp. 3420–3433.

2. Zhang W., Xu J., Liu G. Multi-channel effect of condensation flow in a micro triple-channel condenser. *International Journal of Multiphase Flow*. 2008. Vol. 34. pp. 1175–1184.

3. Chen Y., Wu R., Shi M. et al. Visualization study of steam condensation in triangular microchannels. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2009. Vol. 52. pp. 5122–5129.

4. Wu J., Shi M., Chen Y., Li X. Visualization study of steam condensation in wide rectangular silicon microchannels. *International Journal of Thermal Sciences*. 2010. Vol. 49. pp. 922 930.

5. Quan X., Dong L., Cheng P. Determination of annular condensation heat transfer coefficient of steam in microchannels with trapezoidal cross sections. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2010. Vol. 53. pp. 3670–3676.

6. Odaymet A., Louahlia-Gualous H. Experimental study of slug flow for condensation in a single square microchannel. *Experimental Thermal and Fluid Science*. 2012. Vol. 38. pp. 1 13.

7. Dobson M.K., Chato J.C. Condensation in smooth horizontal tubes. *Journal of Heat Transfer-Transactions of the ASME*. 1998. Vol. 120 (1). pp. 193–213.

8. Wu H.Y., Cheng P. Friction factors in smooth trapezoidal silicon microchannels with different aspect ratios. *International Journal of Heat and Mass Transfer.* 2003. Vol. 46. pp. 2519–2525.

9. El Mghari H., Louahlia-Gualous H. Experimental and numerical investigations of local condensation heat transfer in a single square microchannel under variable heat flux. *International Communications in Heat and Mass Transfer.* 2016. Vol. 71. pp. 197–207.

10. Louahlia-Gualous H., Mecheri B. Unsteady steam condensation flow patterns inside a miniature tube. *Applied Thermal Engineering*. 2007. Vol. 27. pp. 1225-1235.

11. Quan X., Cheng P., Wu H. An experimental investigation on pressure drop of steam condensing in silicon microchannels. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2008. Vol. 51. pp. 5454–5458.

12. Cheng P., Quan X., Wu H. Condensation in Microchannels. Encyclopedia of Microfluidics and Nanofluidics. 2008. pp. 285 – 291.

13. Fronk B.M., Garimella S. Condensation of carbon dioxide in microchannels. *International Journal of Heat and Mass Transfer.* 2016. Vol. 100. pp. 150–164.

14. Heo J., Park H., Yun R. Comparison of condensation heat transfer and pressure drop of CO2 in rectangular microchannels. *International Journal of Heat and Mass Transfer.* 2013. Vol. 65. pp. 719–726.

15. Goss Jr. G., Passos J.C. Heat transfer during the condensation of R134a inside eight parallel microchannels. *International Journal of Heat and Mass Transfer.* 2013. Vol. 59. pp. 9–19.

16. Al-Zaidi A. H., Mahmoud M. M., Karayiannis T. G. Condensation flow patterns and heat transfer in horizontal microchannels. *Experimental Thermal and Fluid Science*. 2018. Vol. 90. pp. 153–173.

17. Iodis V.A. Review of experimental installations for the study of water vapor condensation in permeable rocks. *MIAB. Mining Inf. Anal. Bull.* 2018. no12, (special'nyj vypusk 60). pp. 141–151. [In Russ]

18. Iodis V.A. Experimental studies of water vapor condensation in horizontal microchannels. *MIAB. Mining Inf. Anal. Bull.* 2018. no 12, (special'nyj vypusk 59). pp. 163–179. [In Russ]

19. Iodis V.A., Pashkevich R.I. Experimental studies of water vapor condensation in horizontal mini and microchannels. *MIAB. Mining Inf. Anal. Bull.* 2014. no OV2. pp. 99–118. [In Russ]

20. Pashkevich R.I., Iodis V.A. Similarity criteria used in experimental and analytical studies of the process of water vapor concentration in micro-and minichannels, granular layers and porous media. *MIAB. Mining Inf. Anal. Bull.* 2014. no OV2. pp. 136-144. [In Russ]

21. Iodis V.A., Pashkevich R.I. Experimental and analytical studies of water vapor condensation on the surface in a granular layer and a porous medium. *MIAB. Mining Inf. Anal. Bull.* 2014. no OV2. pp. 119–135. [In Russ]

22. Iodis V.A., Pashkevich R.I. Review of experimental installations for the study of heat transfer in permeable rocks. *MIAB. Mining Inf. Anal. Bull.* 2016. no 12. pp. 126 - 134. [In Russ]

23. Nusselt W. Die oberflaYOchenkondensation des wasserdampfes. Z. VDI. 1916. Vol. 60. pp. 541–546, 569–575.

#### INFORMATION ABOUT THE AUTHOR

*lodis V.A.*, Cand. Sci. (Eng.), leading researcher, e-mail: iodisva@ mail.ru Research Geotechnological Center, Far Eastern Branch of Russian Academy of Sciences, Russia.



# СОДЕРЖАНИЕ

Кунгурова В.Е.
Золотоносные прибрежно-морские россыпи побережий Юго-Западной
Камчатки и полуострова Аляска 5
Кунгурова В.Е.
Магнетит и ильменит из прибрежно-морских золотоносных отложений
Юго-Западной Камчатки
Кунгурова В.Е.
О поисковых предпосылках и признаках локализации прибрежно- морских россыпей (на примере юго-западного побережья Камчатки) 34
Новаков Р.М., Кунгурова В.Е., Паламарь С.В., Чубаров В.М.
Куммингтониты и антофиллиты в интрузиях никеленосной кортлан-
дит-норитовой формации Камчатки
Новаков Р.М., Кунгурова В.Е., Москалева С.В., Богомазова А.А.
Сульфоарсениды никеля, кобальта и платиноидов в мафит-ультра-
мафитовых формациях Камчатки и Корякии
Нурмухамедов А.Г., Сидоров М.Д.
Геолого-геофизическая модель по глубинному геофизическому про-
филю г. Опала – р. Вахиль (Камчатка)62
Степанов В.А.
Сульфидные платиноидно-медно- никелевые месторождения Вос-
точной части Азиатского континента
Белова Т.П.
Сорбция ионов железа, никеля, меди и кобальта из растворов бакте-
риально-химического выщелачивания кобальт-медно-никелевых руд 87
Давлетбаев Р.Г.
Принципиальная схема установки для параллельного сорбционного
извлечения сульфатов металлов из продуктивного раствора биовыще-
лачивания
Иодис В.А.
Способы подземного биовыщелачивания сульфидных руд 104
Иодис В.А.
Способы кучного биохимического выщелачивания сульфидных руд,
содержащих Cu, Ni и другие ценные металлы
Иодис В.А.
Способы чанового бактериального выщелачивания сульфидных руд,
содержащих Ni, Cu и другие ценные металлы 120
Иодис В.А.
Аппараты для бактериально-химического выщелачивания сульфидных
руд128

Горбач В.А. Борьба с образованием отложений в геотермальном энергопроизвод-	
стве	. 326
Горев Д.С., Потапов В.В., Сердан А.А., Пахомов А.Д. Мембранное концентрирование гидротермального золя SiO <sub>2</sub>	340
Мамаев Д.В.	
Растущий магматический очаг в термогидродинамической модели геотермальной системы	. 356
Мамаев Д.В.	
Технологические параметры пилотной ГЕОЭС на Кошелевской гео- термальной системе	. 369
Мамаев Д.В.	
Свойства горных пород в термогидродинамической модели	
Кошелевской геотермальной системы	. 379
Муратов П.В.	
Влияние структуры и направления потока водяного пара на тепло- обмен при конденсации в вертикальной трубе большого диаметра	. 389
Потапов В.В., Горев Д.С., Сердан А.А., Пахомов А.Д., Калимуллин Д.Д.	
Получение гидротермального нанокремнезема и применение в стро-	400
$\square$	. 100
Анализ рынка микрокремнезема в Российской Федерации 2018—	41.0
2019 гг.	. 410
Иодис В.А.	
Исследования теплоотдачи в процессе микроконденсации водяных Паров	. 416
	-



### CONTENT

Kungurova V.Ye. Gold-bearing coastal marine placers the of coasts of South-Western Kamchatka and Alaska peninsula	5
Kungurova V.Ye. Magnetite and ilmenite of coastal-marine gold-bearing deposits of South- Western Kamchatka	26
Kungurova V.Ye. Search prerequisites and features of localization of coastal-marine placers (illustrated by an example of the South-Western Kamchatka coast)	34
Novakov R.M., Kungurova V.Ye., Palamar S.V., Chubarov V.M. Cummingtonites and anthophyllite in the intrusions of the nickelyferrous cortlandite-norite formation	42
Novakov R.M., Kungurova V.Ye., Moskaleva S.V., Bogomazova A.A. Nickel, cobalt, and platinoids sulphoarsenides in mafite-ultramaphite formations of Kamchatka and Koryakia	52
Nurmukhamedov A.G., Sidorov M.D. Geologic-geophysical model based on the deep geophysical profile from Opala mountain to Vakhil' river (Kamchatka)	62
Stepanov V.A. Sulfide platinoid-copper-nickel deposits of the Eastern part of the Asian continent	82
Belova T.P.	
Adsorption of iron nickel, copper and cobalt ions from solutions of bacterial- chemical leaching of cobalt-copper-nickel ore	87
Davletbaev R.G. A flow sheet for parallel sorption extraction of metal sulfates from a pregnant bioleach solution	99
Iodis V.A. Methods for un-situ bioleaching of sulfide ore	. 104
<i>Iodis V.A.</i> Methods for heap biochemical leaching of sulfide ore containing Cu, Ni and other valuable metals	112
<i>Iodis V.A.</i> Methods for vat bacterial leaching of sulfide ore containing Ni, Cu and other valuable metals	120
Iodis V.A. Apparatus for bacterial-chemical leaching of sulfide ore	. 128
Popov G.V. Prospective methods of bacterial-chemical leaching from sulfide ore	. 139

Popov G.V. Methods for extraction of heavy metals from sulphide ores in biohydrometallurgy
Ryndov D.P.
Set-ups for vat bioleaching sulphide ores in continuous mode
<i>Khainasova T.S., Trukhin Yu.P.</i> Bioleaching of a sulphide cobalt-copper-nickel ore in a continuous reactor system
Khainasova T.S. Bioleaching of main sulphide copper-nickel ore minerals (a short review) 186
<i>Khainasova T.S.</i> The process of bioleaching of sulphide ores using stirred-tank reactors
Khainasova T.S.
The stirred-tank reactors in the bacterial-chemical leaching
Khainasova T.S. Bioleaching of pyrrotine from sulphide copper-nickel ores (review)
Khainasova T.S. Bioleaching of sulphide copper-nickel ore at low pulp densities
<i>Khainasova T.S.</i> Bioleaching of chalcopyrite from sulphide copper-nickel ore (review)
<i>Khainasova T.S.</i> Bioleaching of sulphide cobalt-copper-nickel ore from shanuch deposit and x-ray diffraction analysis of filter cakes
Khainasova T.S. Bioleaching of pentlandite from sulphide copper-nickel ores (review)
<i>Khainasova T.S.</i> Identification of acidophilic chemolitotrophic microorganisms isolated from the ore of the Shanuch deposit
Khainasova T.S. Modeling of the sulphide ores bioleach ing in the stirred-tank reactors (review)
Gorbach V.A. Control of scaling in geothermal energy production
Gorev D.S., Potapov V.V., Cerdan A.A., Pahomov A.D. Membrane concentration of hydrothermal SiO <sub>2</sub> sol
Mamaey D.V.
Growing magma chamber in thermo-hydrodynamic model of geothermal system
Mamaev D.V.
Technological parameters of the prospective geothermal power plant on Koshelev geothermal system
420

Mamaev D.V.
Rock properties in thermo-hydrodynamic model of the Koshelev geothermal
system
Muratov P.V.
Influence of the structure and steam flow direction on heat transfer during condensation in a large-diameter vertical tube
Potapov V.V., Gorev D.S., Cerdan A.A., Pahomov A.D., Kalimullin D.D. Obtaining of hydrothermal nanosilica and application in building materials400
Potapov V.V., Ivanova E.P., Gorev D.S., Pahomov A.D. Analysis of the microsilica market in the Russian Federation 2018 – 2019 410
Iodis V.A.
Studies of heat transfer in the process of microcondensation of water vapor416



## КАМЧАТКА-10

## ISSN 0236-1493

ОРНЫЙ ИНФОРМАЦИОННО-АНАЛИТИЧЕСКИЙ БЮЛЛЕТЕНЬ (ГИАБ) (MIAB ANALYTICAL BULLETIN AND **INFORMATIONAL** DNINIM

Секретариат ГИАБ Н.А. Голубцов, О.Н. Киреева Рабочая группа: Руководитель Н.А. Голубцов Подготовка макета И.А. Вершинина Дизайн оформления В.Ю. Котов, Е.Б. Капралова Инвестиционные проекты Н.А. Голубцов Государственное свидетельство о регистрации ГИАБ в Роскомнадзоре ПИ № ФС77-70578 от 15.08.2017 Решением Президиума ВАК журнал включен в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, в которых могут быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата и доктора наук Все статьи ГИАБ рецензируются. Редакция принимает решение о публикации по результатам рецензирования и имеет право отклонить статью без объяснения причин Статьи публикуются в авторской редакции Редакция не ведет переписки с авторами и не дает справок о прохождении статей Метаданные статей (DOI) представлены на сайте агентства цифровой стандартизации www.crossref.org При перепечатке ссылка на ГИАБ обязательна Подписной индекс издания в каталоге агентства «Роспечать» — 46466 Подписано в печать 10.11.2019. Формат 60×90/16. Бумага офсетная. Гарнитура «MyriadPro». Печать офсетная. Усл. печ. л. 26,5. Тираж 500 экз. Изд № 3449 Заказ № 119049 Москва. Ленинский проспект. 6. издательство «Горная книга» тел. (499) 236-15-01; (495) 737-32-64 Отпечатано в АО «Первая Образцовая типография» Филиал «Чеховский Печатный Двор» 142300, Московская область, г. Чехов, ул. Полиграфистов, д. 1

2020 специальный выпуск 46



