

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 546.552:550.8.013:544.344.015.3

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ УСЛОВИЙ
ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ $\text{CuO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3$

© 2025 г. Т. М. Бубликова^a, *, Т. В. Сеткова^a, В. С. Балицкий^a

^aИнститут экспериментальной минералогии им. академика Д. С. Коржинского РАН, ул. Академика Осипьяна, 4,
Черноголовка, 142432 Россия

*e-mail: tmb@iem.ac.ru

Поступила в редакцию 07.08.2024 г.

После доработки 27.09.2024 г.

Принята к публикации 28.09.2024 г.

Методом термодинамического моделирования исследовано фазообразование в системе $\text{CuO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3$ в интервале температур 25–100°C при $p = 0.1$ МПа и концентрации амиака 0, 0.01 и 2.0 моль/кг. Определены поля стабильности тенорита $[\text{CuO}]$, малахита $[\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2]$ и азурита $[\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2]$, рассчитаны составы равновесных с твердыми фазами растворов. Показано влияние температуры и концентрации амиака на изменение фазовых соотношений в системе. Установлено, что при взаимодействии тенорита, малахита и азурита с растворами амиака 1.0–3.0 моль/кг содержание меди в растворе возрастает с увеличением концентрации амиака и уменьшается при повышении температуры. Представленные результаты являются основой для понимания механизма минералообразования в водных медно-карбонатных системах, а также для решения ряда экологических проблем и разработки технологических процессов амиачного выщелачивания.

Ключевые слова: термодинамическое моделирование, тенорит, малахит, азурит, растворы амиака

DOI: 10.31857/S0044457X25010105, **EDN:** CVIBYE

ВВЕДЕНИЕ

Изучение условий фазообразования в водных медно-карбонатных системах актуально, поскольку имеет непосредственное отношение к решению важных теоретических и практических задач: определению условий образования медьсодержащих минералов в природе, созданию новых технологий синтеза основных карбонатов меди, прогнозированию экологической обстановки и оценке экологических рисков в районах разработки месторождений меди и горно-обогатительных комбинатов, выбору состава растворов, используемых в гидрометаллургических процессах амиачного выщелачивания.

Твердые фазы системы тенорит (**Tnr**) $[\text{CuO}]$, малахит (**Mlc**) $[\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2]$ и азурит (**Azu**) $[\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2]$ являются широко распространенными минералами зоны окисления медных сульфидных и полиметаллических месторождений. Общая схема образования так называемых “руководящих” минералов меди с участием сульфатных и карбонатных растворов была предложена в работе [1] на основе изучения геохимии и минералогии наиболее важных элементов, встречающихся в зоне окисления.

Наиболее полно результаты изучения условий образования тенорита, малахита и азурита представлены в работе [2]. Отмечая большое расхождение в значениях термодинамических величин минералов в существующих базах данных, авторы экспериментально определили константы растворимости малахита и азурита. Полученные результаты хорошо согласуются с данными других исследователей [3, 4]. Рассчитанные поля устойчивости оксида и карбонатов меди представлены на диаграмме устойчивости соединений системы $\text{Cu}^{2+}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ при температурах 280–350 К. В целом имеющиеся к настоящему времени экспериментальные и теоретические данные позволяют судить об устойчивости тенорита и малахита при температурах 280–373.15 К, азурита при 293.15–323.15 К в широком диапазоне pH растворов. Следует отметить, что фазовые диаграммы приводятся, как правило, при постоянной мольной доле меди: 10^{-4} [2] и 10^{-6} моль/кг [5]. Количественные данные о химическом составе растворов, в которых происходит кристаллизация тенорита, малахита и азурита, в литературе отсутствуют. Имеющиеся результаты анализов на содержание меди в рудничных водах медных сульфидных месторождений различают-

ся на порядок и более. Так, концентрация меди в рудничных водах месторождений Южного Урала составляет от 46.1 мг/л на Узельгинском до 1920 мг/л на месторождении Гайское. В районе непосредственной добычи полезных ископаемых в горных выработках на Узельгинском месторождении содержание меди в воде достигает 175 мг/л. Изучение распределения растворенных ионных форм меди экспериментально не проводили [6].

Исследование условий фазообразования в водных медно-карбонатных системах в присутствии низких концентраций иона NH_4^+ имеет особую практическую значимость в связи с изучением коррозионной стойкости контейнеров в планируемых хранилищах отработавшего ядерного топлива. Медь рассматривается в качестве одного из возможных конструкционных материалов контейнеров для захоронения высокорадиоактивных отходов [7]. С использованием метода химической термодинамики авторы работы [5] дали оценку влияния подземных вод на процесс коррозии меди. Состав модельного раствора соответствовал составу вод в гранитах Швеции на глубине ~500 м. Согласно расчетам, при контакте стенок медных контейнеров с поровыми водами гранитов, содержащими 0.01 моль/кг общего азота, при температурах 25 и 100°C возможно образование оксидов и основных солей меди.

Изучение поведения твердых фаз системы $\text{CuO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3$ с участием концентрированных растворов амиака (до 13.0 М NH_3) имеет непосредственное отношение к вопросам совершенствования технологии гидрометаллургического извлечения меди, поскольку малахит, тенорит и азурит относятся к 15 медьсодержащим минералам, имеющим промышленное значение. Совокупность факторов, влияющих на условия применения комплексных растворов амиака с солями аммония в гидрометаллургических процессах извлечения меди из обедненных руд, хвостов и промышленных отходов, рассмотрена в достаточно большом количестве публикаций [8–14]. Эффективность использования растворов амиака без добавления солей аммония в процессе выщелачивания малахита показана в работе [9]. С помощью программы геохимического моделирования авторы рассчитали и экспериментально определили концентрацию меди при растворении малахита в 0–3.0 М растворах NH_3 . Однако расчеты и эксперименты проводили при температуре 25°C, хотя процесс амиачного выщелачивания часто проводят при повышенных температурах [10, 15]. Данных по взаимодействию азурита с гидрооки-

сью аммония весьма мало. Тем не менее азурит является важным представителем минералов оксида меди, а его запасы уступают только запасам малахита.

Целью настоящего исследования является решение следующих задач методом термодинамического моделирования:

- 1) изучение условий образования твердых фаз системы $\text{CuO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3$ в условиях, типичных для зоны окисления медных сульфидных месторождений (0 М NH_3), техногенных и промышленных процессов (0.01 и 2.0 М NH_3); интервал температур 25–100°C, давление 0.1 МПа;
- 2) определение форм нахождения меди и состава равновесных с теноритом, малахитом и азуритом растворов (0, 0.01 и 2.0 М NH_3);
- 3) установление влияния температуры на изменение фазовых соотношений в системе $\text{CuO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3$ (0.01 и 2.0 М NH_3) при повышении температуры от 20 до 100°C;
- 4) расчет концентрации растворенной меди при взаимодействии тенорита, малахита и азурита с 1.0–3.0 М растворами амиака в интервале температур 20–100°C.

МЕТОДЫ РАСЧЕТА

Фазовые соотношения в системе $\text{CuO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3$ определяли с использованием программного комплекса геохимического моделирования “HCh” [16]. Основным термодинамическим параметром, используемым в программном комплексе “HCh” при моделировании геохимических процессов, является изменение свободной энергии Гиббса компонентов системы (твердых фаз, комплексов и частиц водного раствора) из базовых компонентов [17]. Для поставленных задач применение комплекса позволяет рассчитать концентрацию всех компонентов системы, валовый состав раствора, находящегося в равновесии с твердыми фазами, ионную силу и pH раствора. При формировании базы данных для расчетов особое внимание уделено согласованию термодинамических величин. Значения свободной энергии Гиббса твердых фаз, частиц водного раствора и комплексов меди приведены в табл. S1. В расчетах энергии Гиббса частиц водного раствора при повышенных температурах использовали уравнения Рыженко [18] и Хелгесон–Киркхем–Флауэрс [19], в расчете термодинамических функций малахита и азурита – экспериментальные данные по их теплоемкости, полученные нами ранее [20]. Фазовые диаграммы растворимости соединений меди рассчитывали для температур 25–100°C.

и давления 0.1 МПа. Общее количество воды в растворе постоянно и равно 1 кг, концентрация компонентов в растворе приведена в моль/кг H_2O . Для решения поставленных задач выбраны сечения пространства составов системы с концентрацией аммиака 0, 0.01 и 2.0 моль/кг.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Фазообразование в системе $CuO-CO_2-H_2O-NH_3$, $C_{NH_3} = 0$ моль/кг

В атмосферных условиях ($t = 25^\circ C$, $p_{CO_2} = 10^{-3.45}$ атм), как видно из рис. 1, образование тенорита наиболее вероятно; тенорит и малахит устойчивы относительно азурита. В природных процессах источником дополнительного количества углекислоты, необходимого для образования карбонатов меди, являются грунтовые воды, атмосферный CO_2 и бикарбонатные растворы. Понижение парциального давления CO_2 в атмосфере и уменьшение насыщенности углекислым газом растворов, циркулирующих в зоне окисления, приводят к уменьшению содержания карбонат-бикарбонатных ионов меди, что способствует замещению малахита теноритом.

Исследование состава рудничных, подотвальных и вод шахтных озер методом мембранных анализов показало, что 92.4–99.5% меди переносится в растворенном виде [6]. Согласно нашим расчетам, в равновесии с теноритом растворе доминируют частицы $CuOH^+$ и Cu^{2+} (рис. 2а). С увеличением концентрации CO_2 (понижением pH) в растворе содержание водных частиц $CuOH^+$, $Cu_2(OH)_2^{2+}$ и $Cu(OH)_2(aq)$ уменьшается, а карбонат-бикарбонатных частиц $CuHCO_3^+$ и $CuCO_3(aq)$ растет. Суммарная концентрация частиц CuO_2^{2-} , $Cu(OH)_3^-$, $Cu_3(OH)_4^{2+}$, $Cu(CO_3)_2^{2-}$ и $Cu(OH)_4^{2-}$ в растворе составляет <0.1% и существенного вклада в общее количество растворенной меди не вносит. Общая концентрация меди увеличивается с ростом парциального давления CO_2 . Содержание ее в равновесии с малахитом растворе составляет 2.69×10^{-5} – 4.38×10^{-4} моль/кг, с азуритом – 4.38×10^{-4} – 2.04×10^{-3} моль/кг.

При температуре $100^\circ C$ вид изотермы и общий характер изменения концентрации частиц меди в растворе существенно не меняются (рис. 1, 2). В равновесии с малахитом и азуритом растворе концентрация меди выше, чем при $25^\circ C$ (с малахитом – 1.15×10^{-4} – 4.86×10^{-4} моль/кг, с азуритом – 4.86×10^{-4} – 1.87×10^{-3} моль/кг, снижаясь к границе равновесия с карбонатом меди). Таким образом, при повышенных температурах образование малахита происходит из более насыщенных медью растворов. Полученные

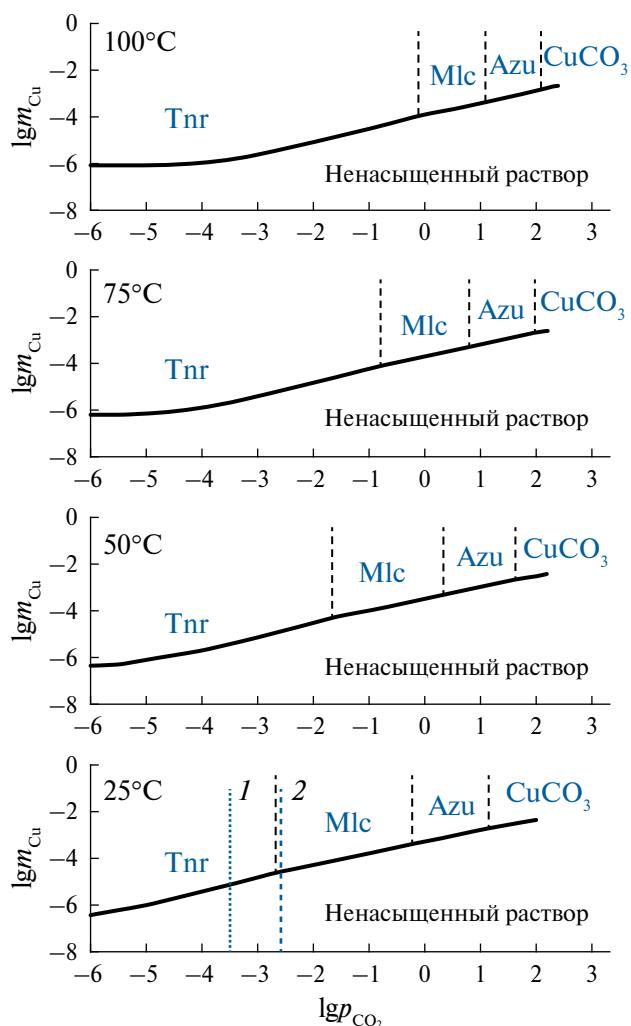


Рис. 1. Изотермические диаграммы растворимости соединений системы $CuO-CO_2-H_2O$: $t = 25, 50, 75, 100^\circ C$; $p = 0.1$ МПа; Tnr – тенорит, Mlc – малахит, Azu – азурит; 1 – парциальное давление CO_2 в атмосферных условиях; 2 – содержание CO_2 в дождевой воде [1].

данные не противоречат результатам исследования минерализации шахтных вод Левихинского медно-колчеданного месторождения (Средний Урал). В зависимости от понижения горизонта с 85 до 205 м содержание меди в воде увеличивается от 125 до 2548 мг/л [21].

Поля стабильности малахита и азурита при повышении температуры смещаются в область более высокого парциального давления CO_2 (более низких значений pH). Влияние температуры на устойчивость фаз в рассматриваемой системе заключается в повышении стабильности тенорита относительно малахита и малахита относительно азурита.

Полученные результаты позволяют объяснить процесс образования так называемой “медной

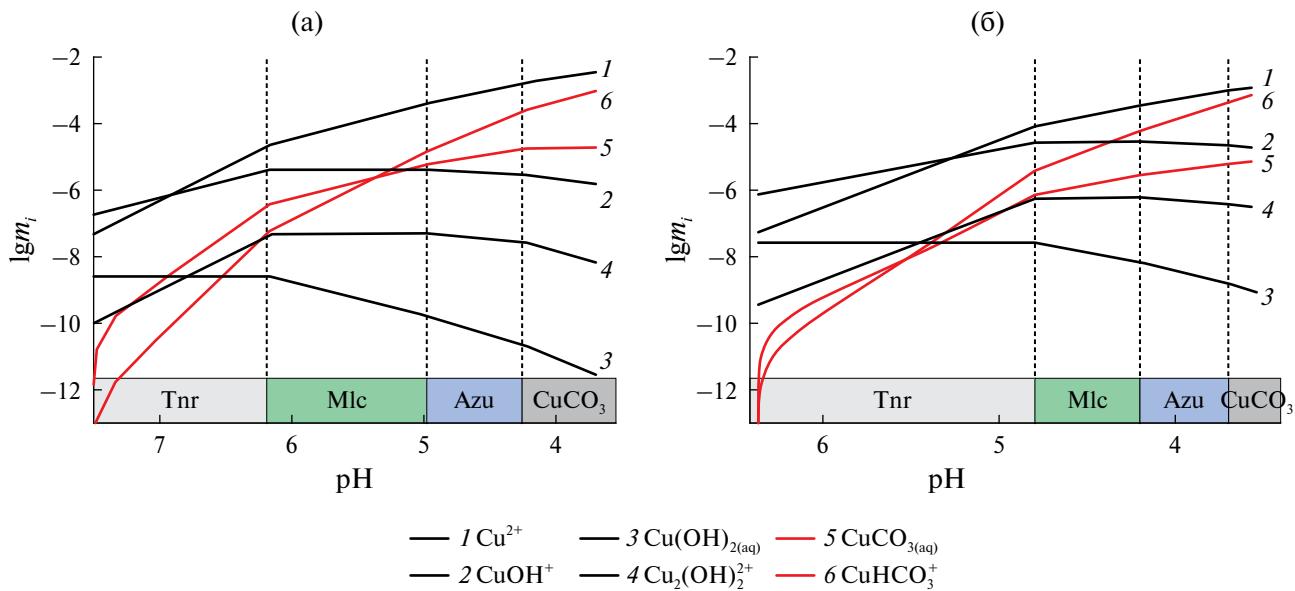


Рис. 2. Концентрация частиц меди в растворе, находящемся в равновесии с твердыми фазами системы $\text{CuO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$, в зависимости от pH ; $t = 25$ (а), 100°C (б); $p = 0.1$ МПа.

зелени” на поверхности медных крыш зданий и археологических объектов из бронзы [22]. По данным [1], атмосферные осадки сильно обогащены углекислотой, растворенный в дождевой воде воздух содержит 10 об. % углекислого газа. Штриховой линией 2 на рис. 1 ($t = 25^\circ\text{C}$) обозначено парциальное давление углекислого газа, соответствующее его концентрации в дождевой воде 1.34×10^{-4} моль/кг. Из анализа диаграммы следует, что в атмосферных условиях при контакте меди с дождевой водой образование фазы малахита закономерно.

Установлено и экспериментально доказано, что в результате взаимодействия меди с водой в атмосферных условиях образуется рентгеноаморфный аналог малахита — джорджеит $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [23]. В настоящем исследовании условия образования джорджеита не рассматриваются. В литературе очень мало сообщений о его свойствах из-за чрезвычайно редкой распространенности в природе.

Фазообразование в системе $\text{CuO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3$, $C_{\text{NH}_3} = 0.01$ моль/кг

В России геологическую изоляцию высокорадиоактивных отходов предполагается осуществлять в Красноярском крае на участке “Енисейский” Нижнеканского массива [24]. Пункты глубинного захоронения расположены в скальных породах на глубине ~ 500 м. По данным химических анализов, в составе подземных вод участка присутствует аммиак, растворы которо-

го являются типичной средой, способствующей коррозионному растрескиванию меди при механической нагрузке [25]. Медь рассматривается в качестве возможного конструкционного материала контейнеров. Концентрация иона NH_4^+ в водах составляет 0.24–0.80 мг/л [26]. Ожидаемая температура поверхности контейнера в начальный период размещения будет достигать 80°C и постепенно снижаться до 15°C после закрытия хранилища [5]. Для оценки влияния аммиака на процесс образования и поведения твердых фаз, а также для понимания механизма взаимодействия подземных вод с поверхностью медных контейнеров в качестве модельной нами принятая система $\text{CuO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3$, концентрация аммиака 0.01 моль/кг, температуры 25 и 100°C .

В работе [5] установлено, что окисление меди во влажной среде происходит с образованием слоя оксида и основных солей меди, в основном с карбонатом. Как показывают наши расчеты (рис. 3), при температурах 25 и 100°C тенорит, малахит и азурит имеют достаточно широкие поля стабильности. Концентрация меди в равновесном с теноритом растворе при температуре 25°C выше, чем при 100°C . Общую концентрацию меди определяет главным образом содержание гидроксокомплекса CuNH_3OH^+ (рис. 4а). Основной вклад в суммарную концентрацию меди в растворе, равновесном с малахитом, вносит водная частица $\text{CuCO}_3\text{(aq)}$, с азуритом — Cu^{2+} и CuHCO_3^+ . Концентрация меди в равновесном с малахитом и азуритом растворе при температуре

100°C выше, чем при 25°C (рис. 4), поля стабильности тенорита, малахита и азурита смещаются в область более высоких значений CO₂, т.е. в более кислую область (рис. 4б).

Большая часть растворенного неорганического углерода в природных водах присутствует в форме аниона HCO₃⁻ [27], что соответствует данным химических анализов подземных вод на глубине ~500 метров. Концентрация бикарбонат-иона в подземных водах, приведенная в работах [5, 26], достигает 450 мг/л (штриховая линия 1 на рис. 3а; lgm_{CO₂} = -2.13). Согласно нашим расчетам, концентрация растворенного CO₂ в точке равновесия тенорит–малахит–раствор составляет величину 8.71 × 10⁻³ (lgm_{CO₂} = -2.06) моль/кг, необходимую и достаточную для образования малахита при температуре 25°C. Таким образом, при контакте меди с водой, содержащей 0.01 M NH₃, вероятное образование тенорита. Незначительное повышение концентрации в воде бикарбонат-иона создает условия для образования малахита. При температуре 100°C рассчитанная концентрация углекислого газа выше – 1.78 × 10⁻² моль/кг (lgm_{CO₂} = -1.75). Наиболее благоприятные условия для образования малахита создаются при понижении температуры по мере остывания контейнера. В соответствии с расчетами образование азурита маловероятно.

Очевидно, успешное применение меди в качестве материала для изготовления контейнеров зависит от поведения тенорита и малахита в приведенных условиях. Для определения возмож-

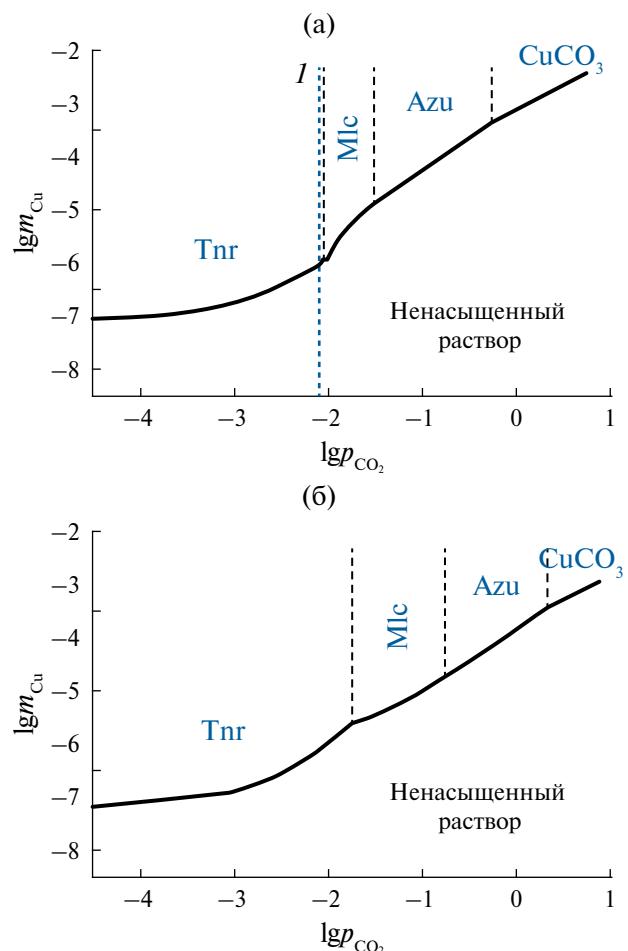


Рис. 3. Изотермические диаграммы растворимости соединений системы CuO–CO₂–H₂O–NH₃; C_{NH₃} = 0.01 моль/кг; t = 25 (а), 100°C (б); p = 0.1 МПа.

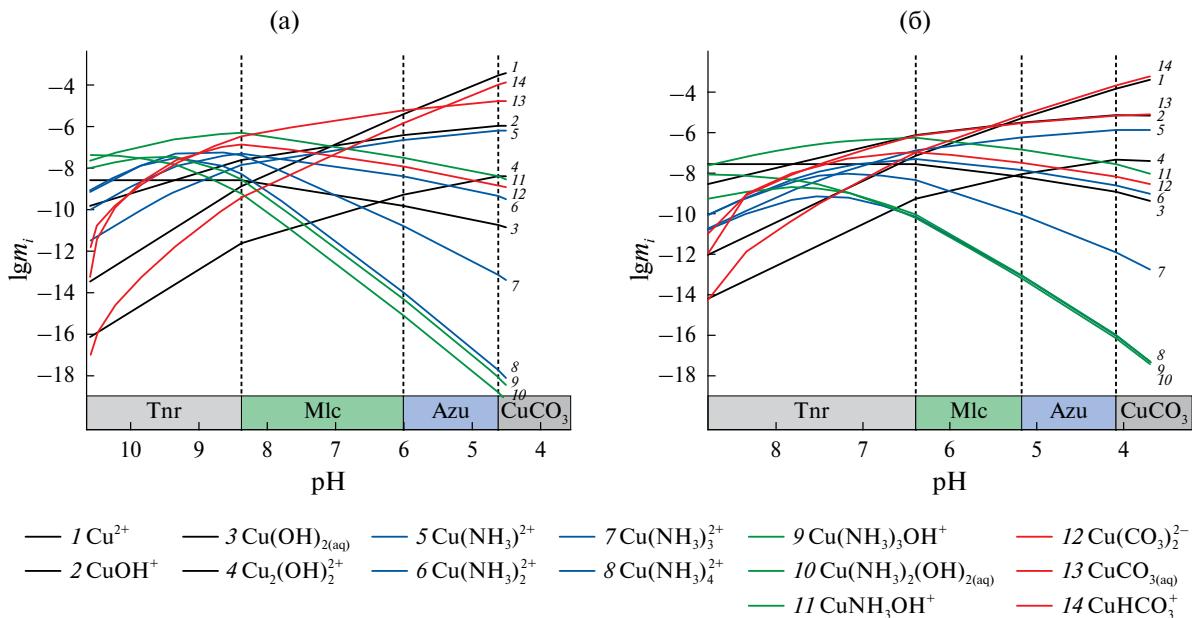


Рис. 4. Концентрация водных частиц и комплексов меди в растворе, находящемся в равновесии с твердыми фазами системы CuO–CO₂–H₂O–NH₃, в зависимости от pH. C_{NH₃} = 0.01 моль/кг; t = 25 (а), 100°C (б); p = 0.1 МПа.

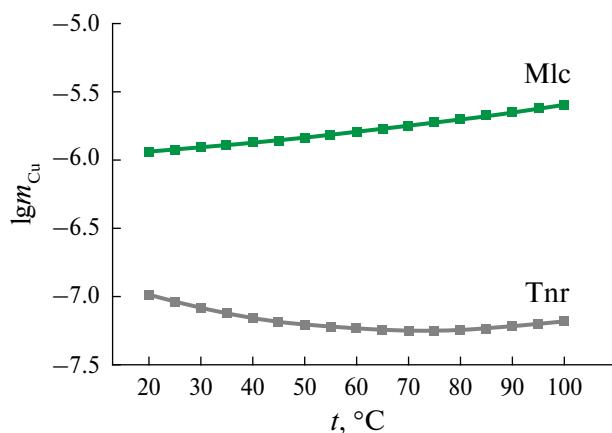


Рис. 5. Зависимость концентрации меди в растворе от температуры при растворении тенорита (Tnr) и малахита (Mlc) в растворе 0.01 М NH₃.

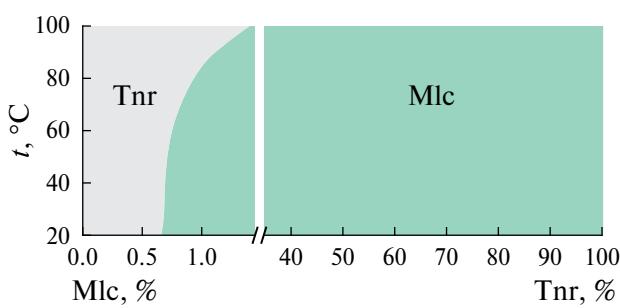


Рис. 6. Соотношение твердых фаз в процессе инконгруэнтного растворения малахита (Mlc) в растворе 0.01 М NH₃.

ных фазовых изменений в системе с повышением температуры проведен расчет растворимости тенорита и малахита в растворах 0.01 М NH₃ в диапазоне температур 20–100°C. Зависимость растворимости тенорита от температуры имеет нелинейный характер (рис. 5). С повышением температуры до 70°C растворимость его уменьшается до минимальных значений и далее до температуры 100°C возрастает. В точке минимума происходит качественное изменение состава раствора за счет изменения соотношения частиц меди: концентрация гидроксокомплексов меди Cu(NH₃)OH⁺ и Cu(NH₃)₂(OH)₂(aq) уменьшается при повышении температуры, концентрация частиц CuOH⁺, Cu(OH)₂(aq), Cu(OH)₃ растет.

Содержание меди в растворе при растворении малахита с повышением температуры от 20 до 100°C увеличивается, зависимость растворимости от температуры близка к линейной. Во всем интервале температур 25–100°C тенорит более устойчив, концентрация меди в растворе при растворении тенорита на 1–1.5 порядка ниже, чем при растворении малахита.

Растворение малахита в 0.01 М NH₃ происходит инконгруэнтно с образованием фазы тенорита (рис. 6). Инконгруэнтный характер растворения малахита в 0.01 М NH₃ имеет большое практическое значение для понимания механизма коррозии медных контейнеров. При возможном контакте подземных вод, содержащих 0.01 М NH₃, с поверхностью медных контейнеров, покрытых налетом малахита, последний начинает растворяться с образованием более устойчивой фазы тенорита. Предполагается, что в качестве одного из защитных инженерных барьеров хранилища будет использоваться слой бентонита. Давление набухающего во влажной среде бентонита [28] будет приводить к уменьшению пористости слоя и уплотнению образовавшихся фаз малахита и тенорита, способствуя пассивному поведению меди. В рассмотренных условиях малахит и тенорит являются пассивирующими фазами на поверхности стенок контейнера.

В результате растворения тенорита в 0.01 М NH₃ концентрация свободного аммиака NH₃(aq) в растворе при понижении температуры от 100 до 20°C практически не меняется; при растворении малахита – увеличивается с 0.0008 до 0.0012 моль/кг, что повышает его отрицательное воздействие на поверхность контейнера. Однако критическая концентрация аммиака при 70°C составляет 0.05 моль/л и выше при понижении температуры [25]. Таким образом, столь незначительное повышение концентрации аммиака в растворе не приводит к повышению риска коррозионного растрескивания меди. Для оценки скорости коррозии меди как конструкционного материала контейнеров для хранения радиоактивных отходов термодинамического моделирования недостаточно, необходимо дополнительное проведение экспериментальных работ.

Фазообразование в системе CuO–CO₂–H₂O–NH₃, C_{NH₃} = 2.0 моль/кг

К числу основных факторов, влияющих на эффективность гидрометаллургических процессов извлечения меди, относятся концентрация аммиака и температура. В зависимости от состава исходной руды технологический процесс проводят как в атмосферных условиях, так и при нагревании до 135°C с использованием растворов аммиака с концентрацией до 13 моль/л [10, 15].

Для определения полей устойчивости твердых фаз системы и состава равновесных с твердыми фазами растворов в процессе выщелачивания на основе термодинамических расчетов построены изотермические диаграммы растворимости соединений системы CuO–CO₂–H₂O–NH₃ при

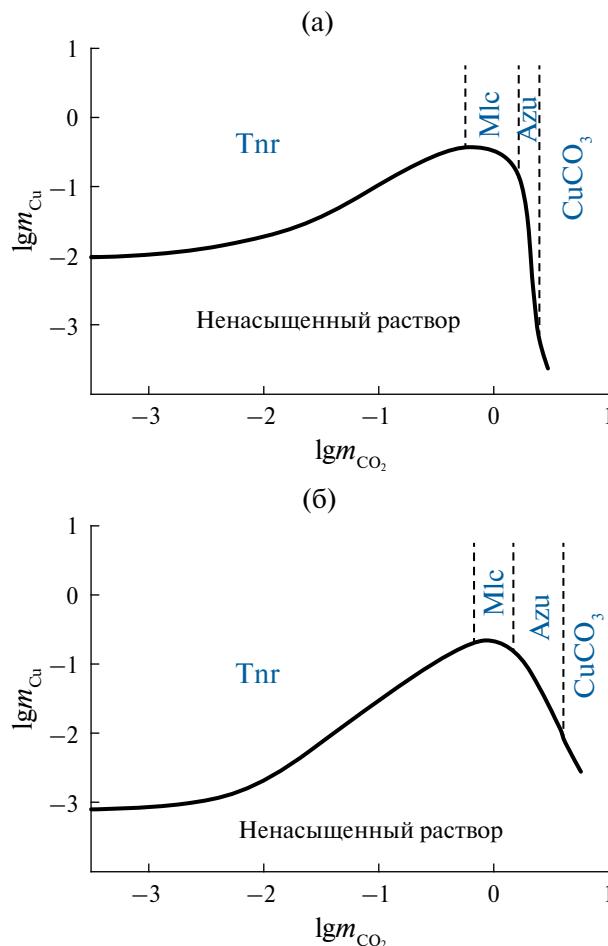


Рис. 7. Изотермические диаграммы растворимости соединений системы CuO–CO₂–H₂O–NH₃. C_{NH₃} = 2.0 моль/кг; t = 25 (а), 100°C (б); p = 0.1 МПа.

температурах 25, 100°C и концентрации аммиака 2.0 моль/кг (рис. 7).

Характер кривой, соответствующей концентрации меди на границе равновесия твердая фаза–раствор (рис. 7а) при 25°C, определяется изменением количественных соотношений в растворе водных частиц и комплексов меди (рис. 8а). Основной вклад в общую концентрацию растворенной меди вносят главным образом медно-аммиачные комплексы Cu(NH₃)_n²⁺ (*n* = 2–5). С понижением pH концентрация частиц Cu(CO₃)₂²⁻, CuCO₃(aq), CuOH⁺ и CuHCO₃⁺ растет, но практически не влияет на изменение общей концентрации меди в растворе. При этом доля свободного аммиака NH₃(aq) уменьшается, а иона NH₄⁺ увеличивается; в точке максимума ($\lg m_{\text{CO}_2} = -0.15$, $\lg m_{\text{Cu}} = -0.43$ на рис. 7а; pH 9.42 на рис. 8а) их концентрации становятся равными. Дальнейшее понижение pH раствора ведет к существенному уменьшению доли NH₃(aq) в растворе, недостаток его приводит к уменьшению концентрации медно-аммиачных комплексов.

При температуре 100°C абсолютные значения концентрации меди в равновесном с теноритом и малахитом растворе в щелочной среде (pH ≥ 8.3) выше, чем при 25°C, это связано с уменьшением устойчивости медно-аммиачных комплексов при повышении температуры (рис. 8, табл. S2). Оптимальный диапазон доминирования комплекса Cu(NH₃)₄²⁺ при pH 7.1–11.5 согласуется с данными, представленными на диаграмме Пурбе [29]. При температуре 100°C наибольший домен

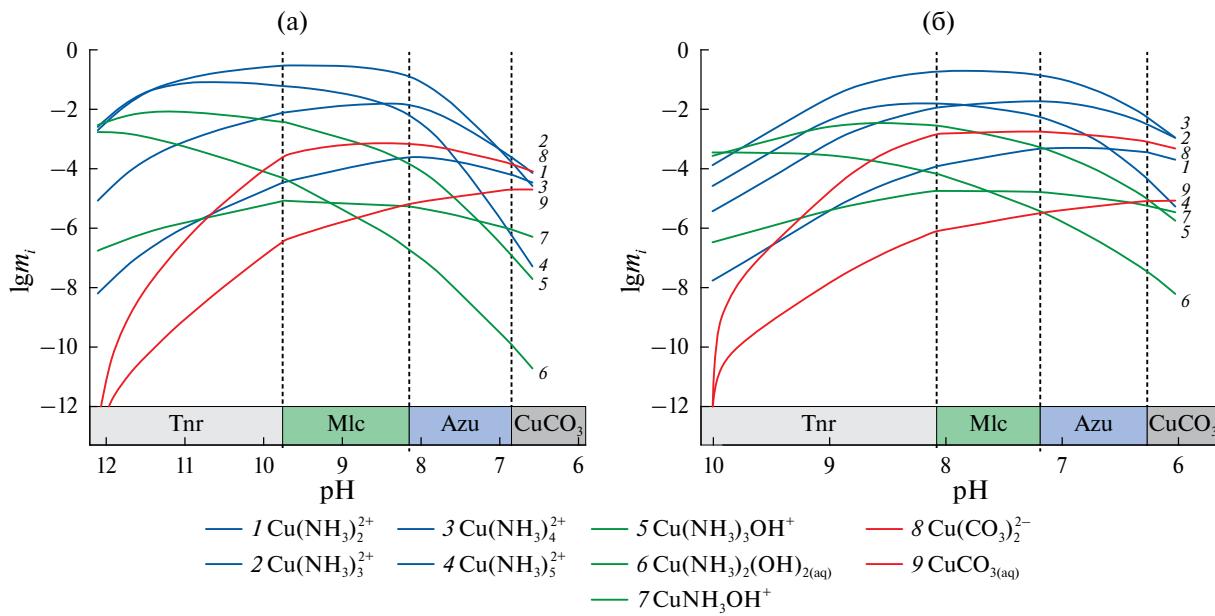


Рис. 8. Концентрация водных частиц и комплексов меди в растворе, находящемся в равновесии с твердыми фазами системы CuO–CO₂–H₂O–NH₃, в зависимости от pH. C_{NH₃} = 2.0 моль/кг; t = 25 (а), 100°C (б); p = 0.1 МПа.

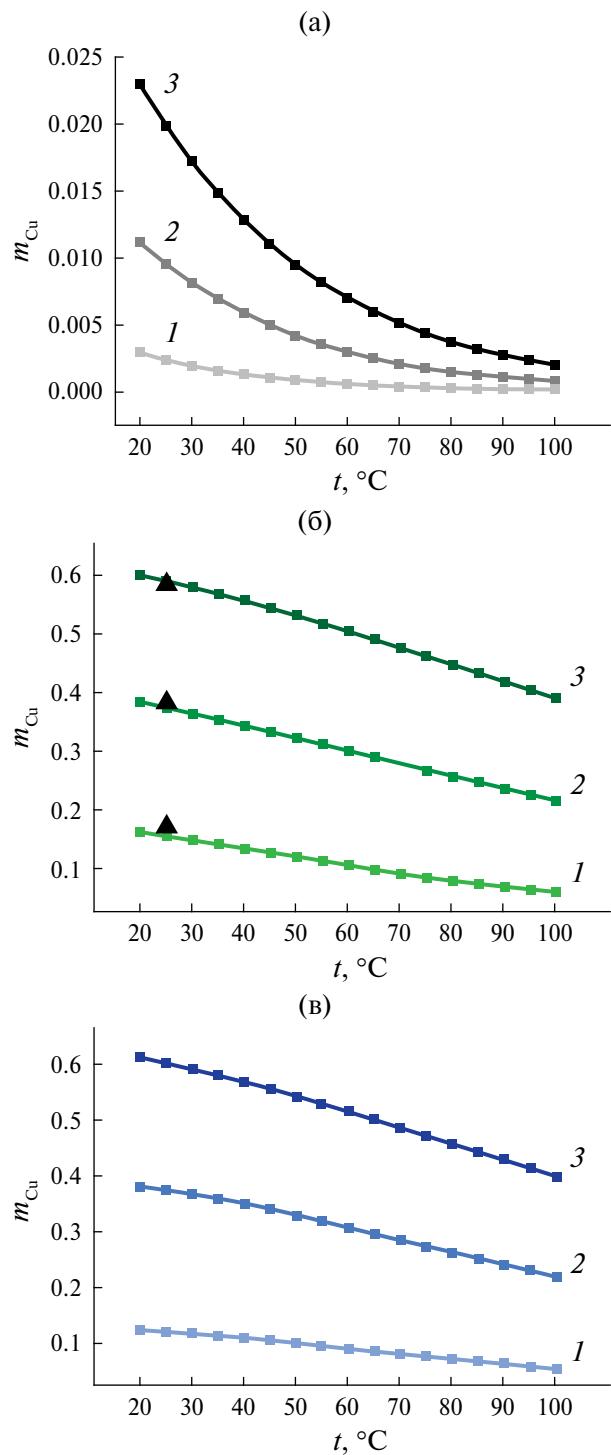


Рис. 9. Зависимость концентрации меди в растворе от температуры при растворении: а – тенорита, б – малахита, в – азурита в растворах 1.0 (1), 2.0 (2), 3.0 М NH₃ (3). Чёрные треугольники на рис. 9б – экспериментальные данные работы [9].

также принадлежит комплексу Cu(NH₃)₄²⁺, но область доминирования смещается в диапазон более низких значений pH (6.2–9.7). Очевидно, что pH раствора – важный показатель, позво-

ляющий определять область нахождения меди в растворенном виде.

Для выяснения поведения и механизма взаимодействия твердых фаз системы с концентрированными растворами аммиака определена концентрация меди при растворении тенорита, малахита и азурита в растворах 1.0, 2.0 и 3.0 М NH₃ в диапазоне температур 20–100°C (рис. 9).

При повышении температуры от 20 до 100°C растворимость оксида и основных карбонатов меди уменьшается. Основной формой меди при растворении тенорита, малахита и азурита в 1.0 и 3.0 М NH₃, так же как и в 2.0 М NH₃, являются медно-аммиачные комплексы. Наиболее выражено изменение растворимости тенорита в 3.0 М NH₃, содержание меди при растворении Tnr уменьшается в 5 раз при повышении температуры от 20 до 100°C (рис. 9а). В менее концентрированных растворах температурная зависимость выражена слабее. Зависимость содержания меди в растворе от температуры при растворении малахита и азурита в растворах 1.0–3.0 М NH₃ близка к линейной и выражена менее резко, чем у тенорита (рис. 9б, 9в).

Абсолютные значения концентрации растворенной меди в процессе растворения малахита и азурита очень близки и также возрастают с увеличением концентрации аммиака. Концентрация меди при растворении малахита и азурита в десятки раз превышает таковую при растворении тенорита при 20°C и более чем на два порядка при 100°C. Полученные данные по растворимости малахита находятся в полном соответствии с экспериментальными данными авторов [9] (рис. 9б).

Растворение малахита в 1.0–3.0 М растворах NH₃ происходит инконгруэнтно с образованием фазы тенорита (рис. 10а). При повышении температуры от 20 до 100°C доля тенорита возрастает с 19 до 29% в 1.0 М NH₃ и более выраженно при повышении концентрации аммиака: с 65 до 98% в 3.0 М NH₃. Растворение азурита также происходит инконгруэнтно. При взаимодействии с 1.0 М NH₃ азурит растворяется с образованием 100% малахита, с 2.0 и 3.0 М раствором NH₃ – с образованием фаз малахита и тенорита. Доля тенорита тем больше, чем выше концентрация раствора и температура (рис. 10б). Существенное влияние температуры на соотношение фаз при растворении малахита и азурита прослеживается до 70–80°C. Таким образом, в водных 1.0–3.0 М растворах аммиака тенорит ограничивает растворимость меди в процессе выщелачивания малахита и азурита.

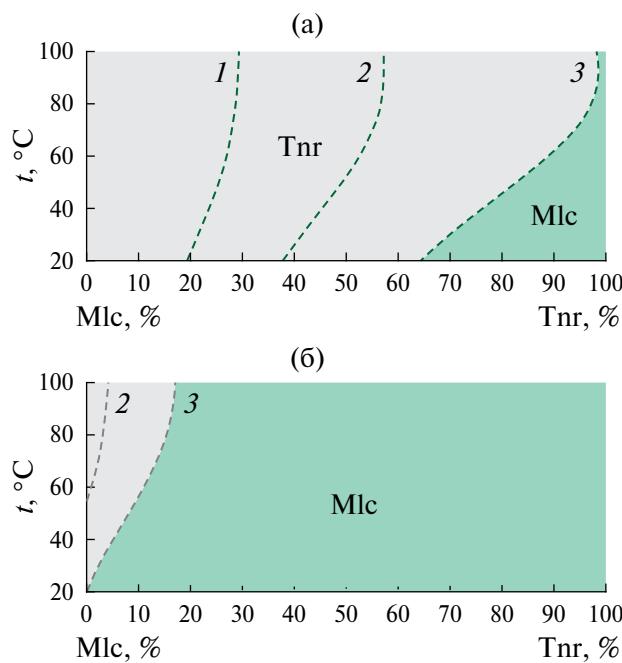


Рис. 10. Соотношение твердых фаз в процессе инконгруэнтного растворения: а – малахита (Mlc); б – азурита (Azu) в растворах 1.0 (1), 2.0 (2), 3.0 М NH_3 (3).

В целом установленное высокое содержание меди (0.16–0.60 моль/кг при 20°C) при растворении малахита и азурита в 1.0–3.0 М NH_3 показывает, что применение водных растворов аммиака высокоэффективно: 1) для извлечения меди из руд с высокой карбонизацией, когда кислотное выщелачивание экономически нецелесообразно из-за большого расхода кислоты; 2) при выщелачивании руд с высоким содержанием рассеянной меди.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Условия фазообразования в системе $\text{CuO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3$ исследованы с помощью метода термодинамического моделирования. Определены поля устойчивости твердых фаз системы и рассчитаны составы растворов, равновесных с теноритом (Tnr), малахитом (Mlc) и азуритом (Azu).

Показано, что в условиях, близких к условиям зоны окисления, при повышении температуры от 25 до 100°C поля стабильности тенорита, малахита и азурита смешаются в область более высоких значений парциального давления CO_2 (более низких значений pH раствора). Влияние температуры на устойчивость фаз в рассматриваемой системе заключается в повышении стабильности тенорита относительно малахита и малахита относительно азурита. Кристаллиза-

ция малахита и азурита при повышении температуры происходит из растворов, содержание меди в которых выше, чем при 25°C.

Проведена оценка влияния раствора аммиака ($C_{\text{NH}_3} = 0.01$ моль/кг; $t = 25, 100^\circ\text{C}$) на процесс образования и поведение твердых фаз при взаимодействии подземных вод с медными контейнерами, которые предполагается использовать для захоронения радиоактивных отходов. Рассмотрены условия и механизм образования тенорита и малахита, которые создают пассивирующий слой на поверхности медных контейнеров.

Установлена зависимость концентрации меди в растворе при растворении тенорита, малахита и азурита от температуры (20–100°C) и концентрации аммиака 1.0–3.0 моль/кг. Показано, что высокая концентрация меди в растворе достигается при увеличении концентрации раствора аммиака и понижении температуры. Концентрация меди при растворении тенорита на 1.5–2 порядка ниже, чем при растворении малахита и азурита. Тенорит, образующийся в процессе инконгруэнтного растворения малахита и азурита, ограничивает растворимость меди в аммиачных растворах. Использование результатов термодинамического моделирования, в том числе данных по растворению Tnr, Mlc и Azu в аммиачных растворах, позволяет подобрать оптимальные параметры процесса выщелачивания, моделировать состав рабочего раствора и изменять его в зависимости от состава исходной руды.

В целом применение метода термодинамического моделирования существенно расширяет возможности изучения природных и сложных техногенных систем [30] и может значительно дополнить имеющиеся данные по условиям образования минералов меди.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность В.Н. Зырянову за критические замечания при обсуждении результатов, А.Ф. Редькину и А.В. Плясунову за консультации по проведению термодинамических расчетов. Мы признательны рецензентам за дискуссию и полезные рекомендации, а также редакции журнала за внимание к нашей публикации.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках темы НИР ИЭМ РАН № FMUF-2022-0002.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы размещены в электронном виде по DOI статьи: <https://doi.org/10.31857/S0044457X25010105>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Смирнов С.С. Зона окисления сульфидных месторождений. Л.: Изд-во АН СССР, 1955. 231 с.
2. Preis W., Gamsjäger H. // J. Chem. Thermodyn. 2002. V. 34. P. 631.
<http://dx.doi.org/10.1006/jcht.2002.0928>
3. Schindler P., Reinert M., Gamsjäger H. // Helv. Chim. Acta. 1968. V. 51. P. 1845.
<https://doi.org/10.1002/hlca.19680510805>
4. Symes J.L., Kester D.R. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1984. V. 48. P. 2219.
[https://doi.org/10.1016/0016-7037\(84\)90218-7](https://doi.org/10.1016/0016-7037(84)90218-7)
5. Puigdomenech I., Taxén C. Thermodynamic data for copper. Implications for the corrosion of copper under repository conditions. Technical Report SKB-TR-00-13. Stockholm, 2000. 96 p.
6. Орехова Н.Н., Шадрунова И.В. Образование и комплексная переработка природно-техногенных вод при эксплуатации медно-цинково-колчеданных месторождений. Магнитогорск: Изд-во Магнитогорск. гос. техн. ун-та им. Г.И. Носова, 2015. 185 с.
7. Обзор зарубежных практик захоронения ОЯТ и РАО / Под ред. Линге И.И., Полякова Ю.Д. М.: Изд-во Комтехпринт, 2015. 208 с.
8. Arzutug M.E., Kocakerim M.M., Copur M. // Ind. Eng. Chem. Res. 2004. № 43. P. 4118.
<https://doi.org/10.1021/ie0342558>
9. Wang Xi, Chen Qiyuan, Huiping Hu et al. // Hydrometallurgy. 2009. № 99. P. 231.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.08.011>
10. Radmehr V., Koleni S.M.J., Khalesi M.R. et al. // J. Inst. Eng. India Ser. D. 2014. V. 94. P. 95.
<https://doi.org/10.1007/s40033-013-0029-x>
11. Aracena A., Vivar Y., Jerez O., Vásquez D. // Miner. Process. Extr. Metall. Rev. 2015. V. 36. P. 317.
<https://doi.org/10.1080/08827508.2015.1004404>
12. Aracena A., Pino J., Jerez O. // Metals. 2020. № 10. P. 833.
<https://doi.org/10.3390/met10060833>
13. Turan M.D., Ramazan O., Turan M. et al. // Mining, Metallurgy & Exploration. 2020. V. 37. P. 1349.
<https://doi.org/10.1007/s42461-020-00241-6>
14. Velásquez-Yévenes L., Ram R. // Cleaner Eng. Technol. 2022. V. 9. P. 100515.
<https://doi.org/10.1016/j.clet.2022.100515>
15. Panayotova M., Panayotov V. // J. Scient. Appl. Res. 2017. V. 11. P. 10.
16. Shvarov Yu.V., Bastrakov E. HCh: a Software Package for Geochemical Equilibrium Modeling: User's Guide (AGSO RECORD 1999/y). Canberra: Austr. Geol. Surv. Organisation; Dept. Industry, Science and Resources. 1999. 57 p.
17. Русанов А.И. // Журн. общ. химии. 2022. Т. 92. № 4. С. 497.
<https://doi.org/10.31857/S0044460X22040011>
18. Рыженко Б.Н. Термодинамика равновесий в гидротермальных растворах. М.: Наука, 1981. 191 с.
19. Helgeson H.C., Kirkham D.H., Flowers G.C. // Am. J. Sci. 1981. № 281. P. 1249.
<https://doi.org/10.2475/ajs.281.10.1249>
20. Бубликова Т.М., Балицкий В.С., Тимохина И.В. Синтез и основные свойства ювелирно-поделочного малахита. Синтез минералов. Т. 1. Александров, 2000. 662 с.
21. Рыбникова Л.С., Рыбников П.А., Тютков О.В. // Водное хозяйство России. 2014. № 6. С. 77.
22. Nienhuis J., Robbiola L., Giuliani R. et al. // e-Preservation Sci. 2016. V. 13. P. 23.
23. Lytle D.A., Wahman D., Schock M.R. et al. // Chem. Eng. J. 2019. V. 355. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.08.106>
24. Кочкин Б.Т., Мальковский В.И., Юдинцев С.В. Научные основы оценки безопасности геологической изоляции долгоживущих радиоактивных отходов (Енисейский проект). М.: ИГЕМ РАН, 2017. 384 с.
25. Suzuki Y., Hisamatsu Y. // Corros. Sci. 1981. V. 21. P. 353.
26. Зуев В.А., Букаты М.Б., Хафизов Р.Р. // Геоэкология. Инженерная геология, гидрогеология, геокриология. 2008. № 6. С. 531.
27. Cole J.J., Prairie Y.T. // Reference Module Earth Systems Environ. Sci. 2014.
<https://doi.org/10.1016/b978-0-12-409548-9.09399-4>
28. Алексеева О.В., Смирнова Д.Н., Носков А.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 8. С. 1021.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X23600299>
29. Künkül A., Kocakerim M.M., Yapıcı S. et al. // Int. J. Miner. Process. 1994. V. 41. P. 167.
[https://doi.org/10.1016/0301-7516\(94\)90026-4](https://doi.org/10.1016/0301-7516(94)90026-4)
30. Рудской А.И., Кузнецов Н.Т., Иванов В.К. и др. // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 5. С. 694.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X23600068>

THERMODYNAMIC MODELING OF PHASE FORMATION CONDITIONS IN THE SYSTEM CuO-CO₂-H₂O-NH₃

T. M. Bublikova^a, * T. V. Setkova^a, V. S. Balitsky^a

^aKorzhinskii Institute of Experimental Mineralogy of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia

*e-mail: tmb@iem.ac.ru

Phase formation in the CuO–CO₂–H₂O–NH₃ system has been studied using thermodynamic modelling in the temperature range of 20–100°C, $p^o = 0.1$ MPa and ammonia concentrations of 0, 0.01 and 2.0 mol/kg. The stability fields of tenorite [CuO], malachite [Cu₂CO₃(OH)₂], azurite [Cu₃(CO₃)₂(OH)₂] were determined and the compositions of the solutions in equilibrium with the solid phases were calculated. The effect of temperature and ammonia concentration on the change in phase relations in the system was shown. It was found that during the interaction of tenorite, malachite and azurite with ammonia solutions 1.0–3.0 mol/kg, the copper content in the solution increased with increasing ammonia concentration and decreased with increasing temperature. The results presented provide a basis for understanding the mechanism of mineral formation in aqueous copper-carbonate systems, as well as for solving a number of environmental problems and developing technological processes for ammonia leaching.

Keywords: thermodynamic modeling, tenorite, malachite, azurite, ammonia solutions