

УДК 550.47:57.044

DOI: 10.24930/2500-302X-2025-25-1-168-181

Вещественный состав продуктов сернокислотного выщелачивания хвостов флотационного обогащения медеплавильных шлаков

А. Л. Котельникова¹, Е. С. Золотова¹, Д. С. Реутов²

¹Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН, 620110, г. Екатеринбург, ул. Академика Вонсовского, 15, e-mails: kotelnikova@prm.uran.ru; zolotova@igg.uran.ru

²Институт металлургии УрО РАН, 620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101, e-mail: reutov-ds@mail.ru

Поступила в редакцию 20.12.2023 г., принята к печати 23.07.2024 г.

Объект исследований. Хвосты флотации отвальных литых шлаков Среднеуральского медеплавильного завода после 15 ч выщелачивания при 90°C серной кислотой с концентрацией 300 г/дм³. **Цель.** Изучить вещественный состав продуктов выщелачивания хвостов флотации медеплавильных шлаков. На основе полученных данных описать процессы, протекавшие при выщелачивании данного типа отходов. **Материал и методы.** Использованы методы рентгенофлуоресцентного и спектрального анализа (EDX-8000 и СРМ-35), масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (NexION 300S), порошковой рентгеновской дифракции (ДРОН-3 и D8 ADVANCE), сканирующей электронной микроскопии (TESCAN MIRA LMS (S6123) со спектрометром INCA Energy 450 X-MaxEDS). **Результаты.** Установлено, что сернокислотное выщелачивание хвостов флотации медеплавильных шлаков сопровождается уменьшением содержания цинка, меди, марганца, мышьяка и увеличением содержания серы в кеке, преимущественно состоящим из SiO₂ (32.5 мас. %) и Fe₂O₃ (18.0 мас. %). С использованием рентгенофазового анализа в продукте выщелачивания обнаружены следующие минеральные фазы: минералы группы пироксенов, аморфный кремнезем, гипс, барит, минералы группы шпинели, сульфиды, сульфатные формы двухвалентного железа, представленные мелантеритом и ссомольнокитом, сульфат трехвалентного железа – кокимбит, который с течением времени окисляется и дегидратируется, превращаясь в ярозит. По данным сканирующей электронной микроскопии, фазовый состав кеков представлен ассоциацией кремнезема, кристаллической серы, кислородсодержащих соединений железа, свинца, цинка, меди и их сульфидов. Во всех вновь образованных железистых фазах присутствует цинк. Мышьяк приурочен к кремнезему. В выделениях серы обнаруживается медь. Кристаллическая сера, как правило, встречается в сочетании с сульфидами. Выявлена редкоземельная минерализация, представленная фосфатом церия, неодима, лантана, а также фосфатом неодима в ассоциации с ниобием и висмутом. Фазовый состав кеков является отражением протекающих во время выщелачивания химических процессов – электрохимического окисления сульфидов, кислотного гидролиза силикатов, реакций ионного обмена. **Выводы.** Полученные данные по химическому и минералогическому составу продуктов сернокислотного выщелачивания хвостов флотации медеплавильных шлаков представляют интерес для разработки эффективных способов их использования, утилизации или захоронения с учетом экологических последствий для окружающей среды.

Ключевые слова: медеплавильные шлаки, хвосты флотации, выщелачивание, утилизация отходов

Источник финансирования

Исследования выполнены в рамках государственного задания ИГТ УрО РАН, тема № 123011800011-2

Material composition of sulfuric acid leaching products of copper smelting slag flotation tailings

Alla L. Kotelnikova¹, Ekaterina S. Zolotova¹, Dmitry S. Reutov²

¹A.N. Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, UB RAS, 15 Academician Vonsovsky st., Ekaterinburg 620010, Russia, e-mails: kotelnikova@prm.uran.ru; zolotova@igg.uran.ru

²Institute of Metallurgy, UB RAS, 101 Amundsen st., Ekaterinburg 620016, Russia, e-mail: reutov-ds@mail.ru

Received 20.12.2023, accepted 23.07.2024

Research subject. The flotation tailings of the dump cast slag of the Sredneuralsk Copper Smelter (“SUMZ”) were leached with sulfuric acid at a concentration of 300 g/dm³ at 90°C for at least 15 hours. **Aim.** To study the material com-

Для цитирования: Котельникова А.Л., Золотова Е.С., Реутов Д.С. (2025) Вещественный состав продуктов сернокислотного выщелачивания хвостов флотационного обогащения медеплавильных шлаков. *Литосфера*, **25**(1), 168-181. <https://doi.org/10.24930/2500-302X-2025-25-1-168-181>. EDN: APSQIT

For citation: Kotelnikova A.L., Zolotova E.S., Reutov D.S. (2025) Material composition of sulfuric acid leaching products of copper smelting slag flotation tailings. *Lithosphere (Russia)*, **25**(1), 168-181. (In Russ.) <https://doi.org/10.24930/2500-302X-2025-25-1-168-181>. EDN: APSQIT

© А.Л. Котельникова, Е.С. Золотова, Д.С. Реутов, 2025

position of leaching products of copper smelting slag flotation tailings. Based on the data obtained, we will describe the processes that occurred during the leaching of this type of waste. *Material and methods.* The methods used were X-ray fluorescence and spectral analysis (EDX-8000 and CPM-35), mass spectrometry with inductively coupled plasma (NexION 300S), powder X-ray diffraction (DRON-3 and D8 ADVANCE), scanning electron microscopy (TESCAN MIRA LMS (S6123) with INCA Energy 450 X-MaxEDS spectrometer). *Results.* It has been established that sulfuric acid leaching of copper smelting slag flotation tailings is accompanied by a decrease in the content of zinc, copper, manganese, arsenic and an increase in the sulfur content in the cake, mainly consisting of SiO₂ (32.5 wt %) and Fe₂O₃ (18.0 wt %). X-ray phase analysis of the leaching product revealed the following mineral phases: minerals of the pyroxene group, amorphous silica, gypsum, barite, minerals of the spinel group, sulfides, sulfate forms of ferrous iron, represented by melanterite and ssomolnokite, ferric sulfate – kokimbit, which oxidizes and dehydrates over time, turning into jarosite. According to scanning electron microscopy, the phase composition of cakes is represented by an association of silica, crystalline sulfur, oxygen-containing compounds of iron, lead, zinc, copper and their sulfides. It has been established that zinc is present in all newly formed ferruginous phases. Arsenic is associated with silica. Copper is found in sulfur secretions. Crystalline sulfur is usually found in combination with sulfides. We identified rare earth mineralization represented by cerium, neodymium, lanthanum phosphate, as well as neodymium phosphate in association with niobium and bismuth. The phase composition of cakes is a reflection of the chemical processes occurring during leaching – electrochemical oxidation of sulfides, acid hydrolysis of silicates, ion exchange reactions. *Conclusion.* The obtained data on the chemical and mineralogical composition of the products of sulfuric acid leaching of copper smelting slag flotation tailings are of interest for the development of effective methods for their use and disposal, taking into account the ecological consequences for the environment.

Keywords: *copper smelting slag, flotation tailings, leaching, waste disposal*

Funding information

The studies are carried out as a part of the IGG UB RAS State assignment (state registration No. 123011800011-2)

Acknowledgements

The authors are deeply grateful to V.F. Ryabinin, initiator of geoecological research at the Institute of Geology and Geochemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, for participation in conducting field experiments, T.Ya. Gulyaeva (IGG UB RAS), S.A. Petrova (IMet UB RAS) for providing high-quality X-ray diffraction analyzes of minerals, D.V. Kiseleva (IGG UB RAS) for determining the elemental composition of the samples and L.V. Leonova (IGG UB RAS) for assistance in electron microscopic studies.

ВВЕДЕНИЕ

Утилизация отходов – одна из наиболее актуальных проблем металлургических производств по всему миру (Kasikov et al., 2022; Kolesnikov et al., 2022; Makhathini et al., 2023). Шлаки цветной металлургии представляют опасность для окружающей среды из-за большого содержания тяжелых металлов и металлоидов (Zolotova, Ryabinin, 2019; Men et al., 2023). Между тем они могут выступать в качестве дополнительного источника минерального сырья для производства (Fedorov, Amdur, 2021).

Переработка металлургических шлаков является сложным технологичным процессом, однако позволяет сохранить природные ресурсы и имеет меньшую себестоимость, чем извлечение ценных металлов из руды (Хожиев, 2020). Переработка шлаков заключается в дроблении и последующем извлечении металлов, которое происходит с использованием пирометаллургических, гидрометаллургических (флотация, химическое вы-

щелачивание или биовыщелачивание) и комбинированных пирогидрометаллургических подходов (Kasikov et al., 2022).

На медеплавильных производствах для переработки шлаков преимущественно используется метод флотации (Современные технологии..., 2019; Zhai et al., 2022). В качестве отходов накапливаются хвосты обогащения, представляющие собой тонкодисперсный, механоактивированный материал, который по большей части передается на захоронение. Однако в хвостах флотации продолжает оставаться достаточное количество меди и цинка, что позволяет его рассматривать как потенциальное техногенное сырье.

В настоящее время продолжают разрабатываться методы и технологические решения наиболее эффективного извлечения меди, цинка, кобальта, железа из хвостов флотации медеплавильных шлаков. Наибольший интерес вызывают гидрометаллургические методы, в том числе сернокислотное выщелачивание (Muravyov et al., 2012; Urosevic et

al., 2015; Seyrankaya, 2022). В результате переработки хвостов флотации медеплавильных шлаков накапливается новый вид отходов, который нуждается во всестороннем изучении для обеспечения целей рационального использования и безопасного захоронения. На данный момент нет углубленных исследований вещественного состава продуктов выщелачивания хвостов флотации медеплавильных шлаков.

В Свердловской области в ходе инвентаризации техногенных объектов в 1995 г. зафиксировано более 700 тыс. т отвальных шлаков цветной металлургии. Дефицит меднорудного сырья стимулировал ОАО Среднеуральский медеплавильный завод (СУМЗ) и ОАО Кировоградский медеплавильный комбинат начать обработку этих техногенных отходов в качестве источника медно-цинкового концентрата.

Хвосты флотации медеплавильных шлаков СУМЗа, так называемые технические пески, содержат около 3.4 мас. % цинка, 0.4 мас. % – меди, 0.4 мас. % – свинца, 35 мас. % – железа. Анализ фазового и минерального состава технических песков (Котельникова, Рябинин, 2018) позволил заключить, что одним из способов извлечения меди и цинка можно рассматривать агитационное выщелачивание водными растворами минеральных кислот. Для СУМЗа, на котором производится серная кислота, предпочтительнее использовать сернокислотное выщелачивание (Реутов и др., 2015). Установлены зависимости извлечения цинка и меди от концентрации серной кислоты, температуры и продолжительности процесса (Реутов, Халезов, 2015). В результате переработки хвостов флотации медеплавильных шлаков накапливается сульфатсодержащий кек, который нуждается во всестороннем изучении для обеспечения целей рационального использования и безопасного захоронения.

Цель данного исследования заключается в изучении вещественного состава продуктов сернокислотного выщелачивания хвостов флотации отвальных шлаков Среднеуральского медеплавильного завода, а также в описании на основе полученных данных процессов, протекавших при выщелачивании технических песков.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Хвосты флотации отвальных литых медеплавильных шлаков Среднеуральского медеплавильного завода подвергались сернокислотному выщелачиванию для извлечения меди и цинка. Эксперимент осуществлен на базе Института металлургии УрО РАН. Выщелачивание проводилось при использовании водного раствора серной кислоты с концентрацией 300 г/дм³, соотношение Т:Ж = 1:4, температура 90 °С, продолжительность процесса

не менее 15 ч. При этих параметрах из хвостов удалось извлечь 73 мас. % меди и 82 мас. % цинка. Образующийся кек составляет примерно 67 мас. % от исходных хвостов.

Химический состав продуктов выщелачивания определяли в Центре коллективного пользования “Геоаналитик” Института геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН (ИГГ УрО РАН) с использованием рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного спектрометра EDX-8000 и рентгеноспектрального микроанализатора СРМ-35. Содержание редкоземельных и редкометалльных элементов в отходах определено с использованием квадрупольного масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой NexION 300S. Фазовый состав образца установлен методом порошковой рентгеновской дифракции на дифрактометрах ДРОН-3 (ЦКП “Геоаналитик”) и D8 ADVANCE (Институт металлургии УрО РАН) (Cu-Kα излучение, 30кВ, 40 мА, позиционно-чувствительный детектор VANTEC-1, β-фильтр).

Изображения сканирующей электронной микроскопии (SEM), энергодисперсионные спектры (EDS) получены с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN MIRA LMS (S6123), оснащенного спектрометром INCA Energy 450 X-MaxEDS и программным обеспечением AZtecOne с ускоряющим напряжением 20 кВ и временем экспозиции 5 мс/ пиксель. Образцы изучались в насыпных препаратах, напыление углеродное.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Основными компонентами продуктов сернокислотного выщелачивания хвостов флотации отвальных шлаков Среднеуральского медеплавильного завода являются SiO₂ (32.5 мас. %) и Fe₂O₃ (18 мас. %) (табл. 1). По сравнению с исходными хвостами флотации в них меньше цинка, меди, марганца и мышьяка. Значительно увеличилось содержание серы (13.9 мас. %).

Фазовый состав хвостов флотации медеплавильных шлаков СУМЗа значительно меняется после сернокислотного выщелачивания (табл. 2). Основные фазы представлены минералами групп пироксена, шпинели и сульфатов. В составе отходов присутствует также аморфный кремнезем и вторичные сульфиды.

Физико-химические и механические процессы и явления, происходящие при формировании шлаковых отвалов и последующем размоле отвальных шлаков, сходны с вулканогенными процессами, сопровождающимися образованием тонкодисперсного пирокластического материала. Температура образования шлаков СУМЗа оценивается примерно в 1200°С, причем в процессе плавления руды температура достигает 1400°С, а в момент вы-

Таблица 1. Химический состав хвостов флотации медеплавильных шлаков после сернокислотного выщелачивания, мас. %

Table 1. Chemical composition of flotation tailings of copper smelting slags after sulfuric acid leaching, wt %

Элемент	Хвосты флотации медеплавильных шлаков СУМЗ	
	исходные	после выщелачивания
SiO ₂	31.0	32.5
FeO	32.3	–
Fe ₂ O ₃	14.3	18.0
Al ₂ O ₃	7.05	2.94
CaO	4.53	3.07
ZnO	3.28	1.36
MgO	1.64	0.26
S	1.32	13.9
K ₂ O	0.74	0.47
Na ₂ O	0.64	1.02
As ₂ O ₃	0.53	0.09
CuO	0.44	0.14
BaO	0.43	0.33
TiO ₂	0.26	0.16
PbO	0.20	0.17
P ₂ O ₅	0.18	0.02
MnO	0.09	0.03
MoO ₃	0.02	0.03
V ₂ O ₅	0.004	0.004
Ce	5.7·10 ⁻⁴	8.0·10 ⁻⁴
Nd	2.6·10 ⁻⁴	3.8·10 ⁻⁴
La	3.0·10 ⁻⁴	5.0·10 ⁻⁴
Nb	1.0·10 ⁻⁴	1.2·10 ⁻⁴
Bi	0.6·10 ⁻⁴	0.9·10 ⁻⁴
Потери при прокаливании	1.0	25.5

вала шлаков резко падает до 1000°C и ниже. Резкий перепад температур способствует формированию скелетной структуры (типа спинифекс) минералов и стекловатой фазы (Ерохин, Козлов, 2010). При размоле отвального шлака образуются пески с физическими и гранулометрическими свойствами, сходными с вулканическими пеплами (Гирина, 1998; Макаров и др., 2010). Минеральный состав пеплов характеризуется значительным содержанием плагиоклаза (до 42 мас. %) и вулканического стекла (до 48 мас. %) (Гирина, 1998). В хвостах флотации медеплавильных шлаков преобладает фаялит (до 56 мас. %), а содержание стекла не превышает 27 мас. %.

Сходство физических и гранулометрических свойств, а также наличие стекла в составе позволяет рассматривать хвосты флотации медеплавильных шлаков в качестве аналога природных тонкодисперсных пирокластических материалов и с некоторой долей условности говорить о сходности процессов и явлений, происходящих при сер-

нокислотном выщелачивании технических песков и выветривании вулканогенных пород в зонах активного вулканизма.

Условия эксперимента по взаимодействию хвостов с раствором H₂SO₄ при температуре 90°C близки к условиям, которые наблюдаются в районах с интенсивной газогидротермальной деятельностью вулканов. Поэтому имеющиеся сведения по мобилизации петрогенных элементов в природных и экспериментальных гидротермальных системах могут быть в первом приближении применимы к описанию процессов сернокислотного выщелачивания хвостов флотации медеплавильных шлаков.

Физико-химические свойства термальных вод, высокие температуры, низкие величины рН, высокие концентрации анионов, окислительные условия, способствуют накоплению в них металлов.

Л.П. Никитиной при изучении миграции металлов с активных вулканов в бассейн седиментации отмечено, что с понижением кислотности со-

Таблица 2. Фазовый состав хвостов флотации медеплавильных шлаков после сернокислотного выщелачивания, мас. %
Table 2. Phase composition of flotation tailings of copper smelting slags after sulfuric acid leaching, wt %

Минерал	Хвосты флотации медеплавильных шлаков СУМЗ			
	исходные		после выщелачивания	
	1	2	1	2*
Фаялит Fe_2SiO_4	56.4	45.0	–	–
Виллемит Zn_2SiO_4	–	8.0	–	–
Пироксены $(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Zn})_2\text{Si}_2\text{O}_6$	–	8.0	–	32
Геденбергит $\text{CaMg}_{0.34}\text{Fe}_{0.66}\text{Si}_2\text{O}_6$	23.2	–	–	–
Петедуннит $\text{CaZn}_{0.81}\text{Fe}_{0.19}\text{Si}_2\text{O}_6$	–	–	12.6	–
Стекло	–	–	–	–
Кварц SiO_2	4.1	30.0	2.7	–
Аморфный кремнезем SiO_2	–	1.0	–	3
Магнетит Fe_3O_4	–	–	–	–
MgFe_2O_4	–	3.5	–	–
Минералы группы шпинели	14.8	–	–	17
Куприт CuO	–	–	–	–
Пирит FeS_2	–	0.5	–	–
Пирротин $\text{Fe}_n\text{S}_{n+1}$	–	1.0	–	–
Ковеллин CuS	–	1.0	–	–
Сфалерит ZnS	–	0.5	–	–
Борнит Cu_5FeS_4	1.5	–	–	3
Ангидрит CaSO_4	–	0.5	–	–
Гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	–	–	6.7	–
Барит BaSO_4	–	–	–	25
Мелантерит $\text{Cu}_{0.09}\text{Zn}_{0.26}\text{Fe}_{0.65}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_7$	–	–	–	8
Кокимбит $\text{Fe}_3\text{Al}(\text{SO}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_{18}$	–	–	1.4	–
Ссомольнокит $\text{Fe}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})$	–	–	20.3	–
Ярозит $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	–	–	56.2	–
	–	–	–	12

Примечание. 1 – данные Института металлургии УрО РАН, 2 – данные ЦКП “Геоаналитик”. *Анализировался лежалый шлак. Прочерк – не содержит.

Note. 1 – data from the Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 2 – data from the “Geoanalitik”. *Analyzed the stale slag. The dash does not contain.

держание металлов в водных растворах уменьшается, а кремния – увеличивается. Накоплению железа и алюминия в растворах способствуют сульфат-ионы. Повышение растворимости железа связано также с присутствием хлорид-ионов в водном растворе. Увеличение содержания анионов минеральных кислот в водах приводит к уменьшению содержания кремния. Для ультракислых и кислых термальных вод вулканов предложен ряд миграционной способности элементов $\text{Fe} > \text{Al} > \text{Si} > \text{Ti}$ (Никитина, 1978).

Экспериментальные исследования процессов мобилизации петрогенных компонентов в гидротермальных системах, проведенных в предыдущие годы разными исследователями, обобщены

В.К. Пуртовым и Г.М. Ятлук (1982). Ими показано, что увеличение кислотности растворов способствует накоплению в растворах оснований и в меньшей степени глинозема. Расширенный ряд подвижности элементов в кислой среде представляется как $\text{Fe} > \text{Mg} > \text{Ca} > \text{Na} > \text{K} > \text{Al} > \text{Si} > \text{Ti}$. При пониженных концентрациях H^+ и Cl^- состав растворов характеризуется преобладанием магния над железом, а повышение их концентрации способствует большему накоплению в растворах железа по сравнению с магнием. Активность алюминия, обладающего амфотерными свойствами, в растворах в равновесии с алюмосиликатами максимальна в кислых и щелочных растворах, а в нейтральных – минимальна. Миграционная способ-

ность кремнезема зависит от pH водного раствора, присутствия CO_2 , щелочных и щелочно-земельных элементов.

Миграционные свойства цинка, меди и свинца при окислении сульфидов довольно подробно рассмотрены ранее (Листова, Бондаренко, 1969; Емлин, Рылова, 1986; Халезов, 2013). Установлено, что сильноокислая среда, обусловленная добавлением H_2SO_4 , характеризуется наибольшим разрушением сульфидов и переходом в раствор металлов преимущественно в ионной форме. На первом этапе растворения сера освобождается из кристаллической решетки сульфида, окисляется с образованием промежуточных кислородных соединений. Второй период растворения сульфидов отличается уменьшением скорости растворения из-за образования защитной пленки окисленных продуктов на зернах минералов. При этом промежуточные формы окисления серы переходят в сульфаты, эти процессы сопровождаются повышением окислительно-восстановительного потенциала раствора. Присутствующие в растворе ионы меди и железа, обладающие переменной валентностью, ускоряют каталитические процессы окисления.

Таким образом, в ультракислом растворе серной кислоты будут присутствовать Me^{2+} , SO_4^{2-} , образующийся по схеме $\text{S}^{2-} \rightarrow \text{S}^0 \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$. В ограниченном количестве в застойных зонах, например в поровом пространстве, где могут возникать нейтральные или в некоторых случаях слабощелочные растворы за счет взаимодействия водных растворов с силикатами, окисление серы сульфидов будет протекать ступенчато с образованием промежуточных кислородных соединений серы $\text{S}^{2-} \rightarrow \text{S}_n^{2-} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{S}_m\text{O}_6^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$. Существует мнение, что тиосульфатные и полиитонатные комплексные соединения играют существенную роль в переносе металлов гидротермальными растворами, особенно железа и цинка (Листова, Бондаренко, 1969). В поровом пространстве возможно присутствие анионов CO_3^{2-} , Cl^- , PO_4^{3-} . Источником карбонат-иона в растворе могут быть газы, включая углекислоту, при вскрытии которых может образоваться угольная кислота: $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3$. Хлорид- и фосфат-анионы образуются при выщелачивании стеклофазы.

Сложный анионный состав водного раствора, повышенная температура, интенсивное перемешивание будут способствовать процессам ионного обмена, особенно с участием стеклофазы. Известно (Челищев, 1973), что, в частности, кислые вулканические стекла представляют собой аморфные алюмосиликатные ионообменники. При выщелачивании алюмосиликатных стекол кальций может замещаться двухвалентными элементами.

Существующая при прогрессирующем увеличении кислотности последовательность нарастания содержания компонентов в растворах в на-

правлении *кремнезем–щелочи–магний–железо* указывает на то, что на фронте разгрузки растворов, например при нейтрализации или испарении, начнется образование сначала кальциевых силикатов, а в конце – железомagneзиальных и железистых минералов. В кеке сернокислотного выщелачивания хвостов флотации медеплавильных шлаков присутствует значительное количество минералов группы пироксенов (более 30%) общей формулы $(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Zn})_2\text{Si}_2\text{O}_6$ (см. табл. 2), где кальций замещен магнием, железом, цинком, что может быть подтверждением ионообменных процессов, протекающих при раскристаллизации стекла в сернокислотных условиях.

Описанные выше особенности растворения минералов в воде и водных растворах, сведения о миграционных способностях петрогенных компонентов и полученные нами экспериментальные данные свидетельствуют об инконгруэнтном растворении входящих в состав хвостов минеральных фаз.

При обработке хвостов концентрированным раствором серной кислоты силикаты подвергаются гидратации и гидролизу. При этом последовательно выщелачиваются сначала железо и цинк, а затем кальций, магний, барий, редкоземельные элементы, алюминий, кремний в соответствии с рядом миграционной активности в первую очередь из стекла как наиболее неустойчивой фазы, а затем из фаялита, виллемита, пироксена. Минералы семейства пироксенов устойчивы в кислой среде, поэтому выщелачиваются лишь частично.

В этих условиях кремний малоподвижный, силикатная матрица сохраняется, постепенно преобразуясь в аморфный кремнезем. В некоторых случаях силикатная матрица сохраняет первоначальную структуру. Например, нами обнаружен кремнезем, сохраняющий спинифекс-структуру раскристаллизованного стекла. При выщелачивании зерен сульфидов и магнетита из стеклофазы сохраняются полости, образуя подобие сетчатой структуры (рис. 1). Установлено, что при низком содержании сульфидов и высокой химической активности силикатов поровые воды имеют щелочную среду (Чантурия и др., 2005). Поэтому полости и поровое пространство выполнены вторичными минералами – оксидом железа, аморфным кремнеземом и сульфатами. Гидролиз силикатов, растворение минеральных включений, гидратация поверхности приводят к возникновению активных центров с гидроксильными анионами Si-OH, которые принимают участие в сорбции тонкодисперсных минеральных новообразований.

Примесный состав выщелоченной стеклофазы сходен с химическим составом исходного стекла. Согласно данным Ю.В. Ерохина (Ерохин, Козлов, 2010), в стекле медеплавильных шлаков СУМЗа кремнезема (до 51.3 мас. %), глинозема (до 20.5 мас. %), щелочей (до 10 мас. %), цинка

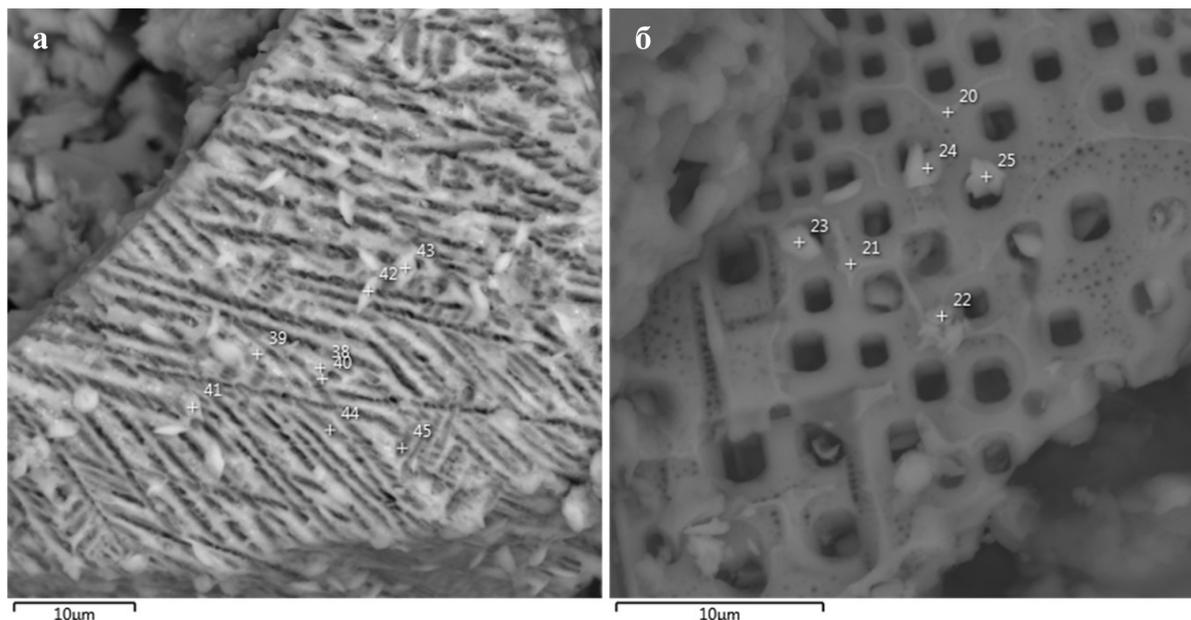


Рис. 1. СЭМ-изображения.

а – спинифекс-структура выщелоченного раскристаллизованного стекла. Состав в точках: 38 – $O_{62}Al_5Si_{17}K_1Ca_2S_4Fe_7$, 39 – $O_{58}Al_6Si_{19}K_1Ca_3S_4Fe_6As_{0.1}$, 40 – $O_{61}Al_6Si_{19}K_1Ca_3S_3Fe_4$, 41 – $O_{68}Al_4Si_{14}K_1Ca_2S_4Fe_5As_{0.1}$, 42 – $O_{66}Al_4Si_{15}K_1Ca_2S_4Fe_6$, 43 – $O_{67}Al_4Si_{15}K_1Ca_2S_4Fe_6$, 44 – $O_{54}Al_7Si_{25}K_1Ca_4S_2Fe_4$, 45 – $O_{53}Al_7Si_{25}K_2Ca_2S_4Fe_5As_{0.1}$. б – выщелоченное стекло с продуктами замещения вкрапленных в стекло сульфидов – сульфатами, кремнеземом и гидроксидами железа. Состав в точках: 20 – $O_{35}Al_2Si_9K_3Ca_{10}S_3Fe_{37}$, 21 – $O_{32}Al_3Si_{19}Ca_{12}S_5Fe_{24}$, 22 – $O_{65}Al_4Si_{14}Ca_2S_5Fe_6$, 23 – $O_{26}Si_{14}Ca_7S_3Fe_{50}$, 24 – $O_{31}Al_3Si_{11}K_2Ca_3S_9Fe_{40}$, 25 – $O_{48}Si_{11}S_8Fe_{23}$ (нижние индексы обозначают содержание элемента в ат. %).

Fig. 1. SEM images.

а – spinifex structure of leached crystallized glass. Composition in points: 38 – $O_{62}Al_5Si_{17}K_1Ca_2S_4Fe_7$, 39 – $O_{58}Al_6Si_{19}K_1Ca_3S_4Fe_6As_{0.1}$, 40 – $O_{61}Al_6Si_{19}K_1Ca_3S_3Fe_4$, 41 – $O_{68}Al_4Si_{14}K_1Ca_2S_4Fe_5As_{0.1}$, 42 – $O_{66}Al_4Si_{15}K_1Ca_2S_4Fe_6$, 43 – $O_{67}Al_4Si_{15}K_1Ca_2S_4Fe_6$, 44 – $O_{54}Al_7Si_{25}K_1Ca_4S_2Fe_4$, 45 – $O_{53}Al_7Si_{25}K_2Ca_2S_4Fe_5As_{0.1}$. б – leached glass with products of replacement of sulfides embedded in glass – sulfates, silica and iron hydroxides. Composition in points: 20 – $O_{35}Al_2Si_9K_3Ca_{10}S_3Fe_{37}$, 21 – $O_{32}Al_3Si_{19}Ca_{12}S_5Fe_{24}$, 22 – $O_{65}Al_4Si_{14}Ca_2S_5Fe_6$, 23 – $O_{26}Si_{14}Ca_7S_3Fe_{50}$, 24 – $O_{31}Al_3Si_{11}K_2Ca_3S_9Fe_{40}$, 25 – $O_{48}Si_{11}S_8Fe_{23}$ (subscripts indicate the content of the element in at. %).

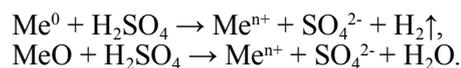
(до 2 мас. %). По соотношению кремнезема к щелочам данное стекло относится к ряду средних щелочных пород (Ерохин, Козлов, 2010). Поэтому неудивительно, что в стекле такого состава могут концентрироваться легкие РЗЭ – церий, неодим и лантан, которые при выщелачивании серной кислотой переходят в раствор, образуя хорошо растворимые комплексы (Гавриленко, Сахоненко, 1986). Известно, что основная масса сульфидов содержится в виде включений в стекле (Ерохин, Козлов, 2010), а мышьяк, являясь халькофильным элементом, концентрируется в сульфидах. При их окислении в присутствии серной кислоты мышьяк будет переходить в раствор, частично сохраняясь в продуктах выщелачивания сульфидов, например в сере (см. рис. 1а).

Поскольку аморфный кремнезем имеет более высокую растворимость по сравнению с кристаллическим кварцем или силикатными и алюмосиликатными минералами, то с течением времени будет наблюдаться увеличение содержания SiO_2

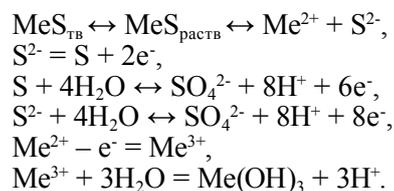
в жидкой фазе с дополнительным обогащением водного раствора примесным железом и цинком.

В присутствии сульфат-иона образуются мало-растворимые барит $BaSO_4$ и ангидрит $CaSO_4$ (см. табл. 2), который при насыщении водой в дальнейшем превращается в гипс.

Имеющиеся в хвостах минеральные фазы цветных металлов в присутствии серной кислоты растворяются по схемам:



Процесс растворения сульфидов состоит из окисления и гидролиза продуктов окисления (Белогуб и др., 2005):



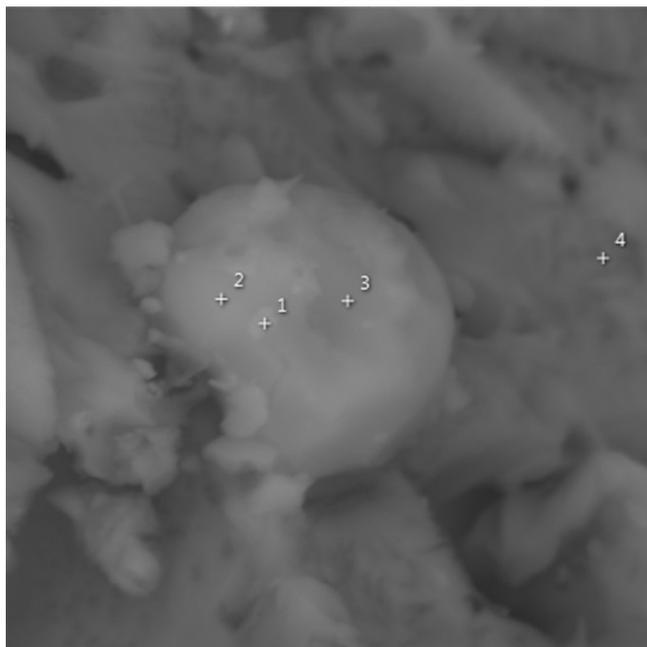


Рис. 2. СЭМ-изображение. Глобула серы в ассоциации с халькопиритом.

Состав в точках:

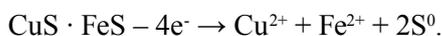
1 – $O_{41}Al_1Si_4S_{47}Fe_7Cu_1$, 2 – $O_{30}Al_1Si_4S_{63}Fe_1Cu_1$,
 3 – $O_{12}Si_1S_{86}Fe_1Cu_1$, 4 – $O_{48}Si_8S_4Fe_{22}Cu_6$ (нижние индексы обозначают содержание элемента в ат. %).

Fig. 2. SEM images. Sulfur globule in chalcopyrite leaching products.

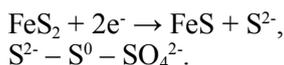
Composition in points:

1 – $O_{41}Al_1Si_4S_{47}Fe_7Cu_1$, 2 – $O_{30}Al_1Si_4S_{63}Fe_1Cu_1$,
 3 – $O_{12}Si_1S_{86}Fe_1Cu_1$, 4 – $O_{48}Al_1Si_7S_4Fe_3Zn_1$ (subscripts indicate the content of the element in at. %).

В присутствии серной кислоты сера окисляется не полностью и может находиться в элементарном состоянии. Известно (Листова, Бондаренко, 1969), что элементарная сера выделяется при анодном растворении халькопирита согласно реакции



Кроме того, S^0 выделяется также при окислении серы, перешедшей в раствор в результате катодного процесса на поверхности частиц пирита:



Глобула серы в ассоциации с халькопиритом обнаружена нами в кеке серноокислотного выщелачивания (рис. 2).

Процесс растворения и окисления различных сульфидов протекает под влиянием разности потенциалов не только между твердыми частицами сульфидов и раствором, но и между тверды-

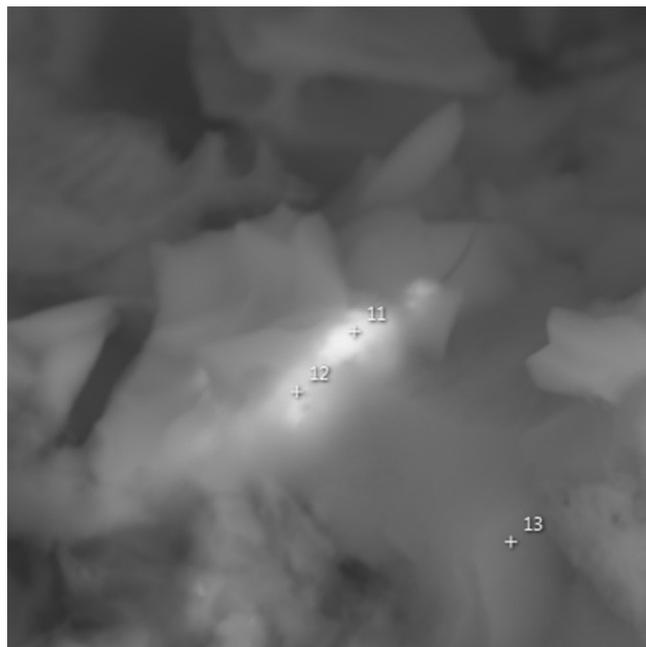


Рис. 3. СЭМ-изображение сульфата свинца и бария.

Состав в точках:

11 – $O_{76}Si_4S_9Fe_6Ba_2Pb_2$, 12 – $O_{76}Al_1Si_6S_8Fe_4Ba_2Pb_2$,
 13 – $O_{74}Al_1Si_{17}S_4Fe_3Zn_1$ (нижние индексы обозначают содержание элемента в ат. %).

Fig. 3. SEM image of lead and barium sulfate.

Composition in points:

11 – $O_{76}Si_4S_9Fe_6Ba_2Pb_2$, 12 – $O_{76}Al_1Si_6S_8Fe_4Ba_2Pb_2$,
 13 – $O_{74}Al_1Si_{17}S_4Fe_3Zn_1$ (subscripts indicate the content of the element in at. %).

ми частицами различных сульфидов. Последовательность растворения сульфидов определяется величиной их электродного потенциала, который, в свою очередь, различается для сред с различным pH (Чантурия, Вигдергауз, 1993). При pH 1.3 ряд устойчивости сульфидов, следующий: пирит > петландит, пирротин, борнит, халькопирит > сфалерит, галенит. Галенит, как самый неустойчивый минерал, растворяется в первую очередь, но вынос свинца в раствор не происходит, поскольку интенсивно осаждается сульфат свинца. Он обнаружен нами в твердом остатке выщелачивания совместно с сульфатом бария (рис. 3).

После окисления галенита окисляются сфалерит, халькопирит и пирит. Вынос в растворы наибольший у цинка, затем следуют медь и железо.

Растворяющиеся халькопириты обнаружены нами в сочетании с кремнеземом, сульфатом и вторичным оксидом железа (рис. 4).

По данным рентгенофазового анализа, в продукте серноокислотного выщелачивания содержится до 3 мас. % сфалерита. Мы предполага-

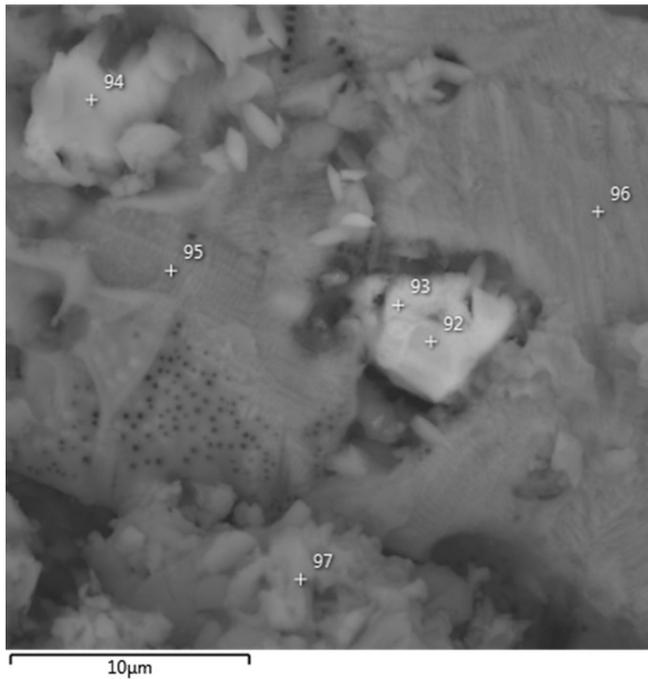


Рис. 4. СЭМ-изображение. Халькопирит.

Состав в точках:

92 – $O_{10}Si_1K_2Ca_3S_{46}Fe_{30}Cu_{14}$, 93 – $O_{26}Al_1Si_3Ca_1S_{34}Fe_{23}Cu_{10}Zn_1$,
94 – $O_{32}Al_3Si_8Ca_1S_2Fe_{53}$, 95 – $O_{58}Al_5Si_{22}K_1Ca_5S_1Fe_6Zn_1$,
96 – $O_{48}Al_5Si_{24}K_1Ca_9S_1Fe_{12}Zn_1$, 97 – $O_{72}Al_7Si_2S_{13}Fe_{11}Zn_2$
(нижние индексы обозначают содержание элемента в ат. %).

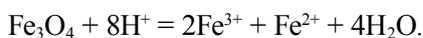
Fig. 4. SEM image. Chalcopyrite.

Composition in points:

92 – $O_{10}Si_1K_2Ca_3S_{46}Fe_{30}Cu_{14}$, 93 – $O_{26}Al_1Si_3Ca_1S_{34}Fe_{23}Cu_{10}Zn_1$,
94 – $O_{32}Al_3Si_8Ca_1S_2Fe_{53}$, 95 – $O_{58}Al_5Si_{22}K_1Ca_5S_1Fe_6Zn_1$,
96 – $O_{48}Al_5Si_{24}K_1Ca_9S_1Fe_{12}Zn_1$, 97 – $O_{72}Al_7Si_2S_{13}Fe_{11}Zn_2$
(subscripts indicate the content of the element in at. %).

ем, что увеличение содержания сфалерита в кеке связано с образованием вторичного сфалерита при пересыщении серосодержащего раствора в поровом пространстве с течением времени. Известно, что вторичные сульфиды могут формироваться при окислительном выщелачивании в условиях застойного режима вод и высокой активности серы. Так, гипергенный сфалерит встречается в зонах окисления свинцово-цинковых и колчеданных месторождений (Блинов и др., 2011). Предположительно, вторичный сфалерит, обнаруженный нами в сочетании с кремнеземом, сульфатом и вторичным оксидом железа (рис. 5), образовался при разрушении тиосульфатного комплекса ZnS_2O_3 .

Магнетит в растворах серной кислоты растворяется по схеме



Экспериментальные исследования растворимости магнетита в 10%-х растворах HCl и H_2SO_4 при

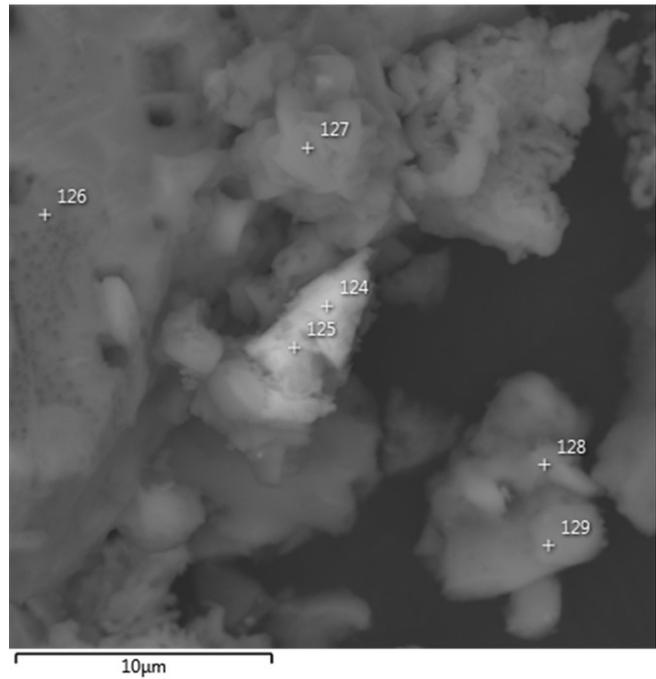


Рис. 5. СЭМ-изображение. Сфалерит.

Состав в точках:

124 – $O_{23}Si_3S_{33}Fe_{14}Zn_{19}$, 125 – $O_{22}Si_4Ca_1S_{29}Fe_{37}Cu_1Zn_4$,
126 – $O_{57}Al_7Si_{24}K_2Ca_3S_1Fe_4Zn_1As_{0.2}$, 127 – $O_{69}Al_1Si_7K_1S_{12}Fe_{13}Cu_1$,
128 – $O_{31}Al_1Si_7K_1Ca_2S_4Fe_{53}$, 129 – $O_{67}Al_3Si_{11}K_1Ca_2S_5Fe_{10}$
(нижние индексы обозначают содержание элемента в ат. %).

Fig. 5. SEM image. Sphalerite.

Composition in points:

124 – $O_{23}Si_3S_{33}Fe_{14}Zn_{19}$, 125 – $O_{22}Si_4Ca_1S_{29}Fe_{37}Cu_1Zn_4$,
126 – $O_{57}Al_7Si_{24}K_2Ca_3S_1Fe_4Zn_1As_{0.2}$, 127 – $O_{69}Al_1Si_7K_1S_{12}Fe_{13}Cu_1$,
128 – $O_{31}Al_1Si_7K_1Ca_2S_4Fe_{53}$, 129 – $O_{67}Al_3Si_{11}K_1Ca_2S_5Fe_{10}$
(subscripts indicate the content of the element in at. %).

температуре 60°C и атмосферном давлении (Стась, 2013) показали, что в растворе соляной кислоты растворимость Fe_3O_4 в два раза выше, чем серной кислоте, по-видимому, за счет образования более устойчивых хлоридных комплексов с двухвалентным железом. Тем не менее наблюдаемое обеднение кека двухвалентным железом (см. табл. 1) и отсутствие в кеке фаялита (см. табл. 2) могут быть подтверждением возможности интенсивного выноса железа из твердой фазы в водный раствор в поровом пространстве в виде тиосульфатных комплексов FeS_2O_3 .

В составе тиосульфатного аниона два неравноценных иона серы. Один из них является шестивалентным катионом S^{6+} , тогда как второй – двухвалентным анионом S^{2-} . В зависимости от условий (щелочность, окислительно-восстановительный потенциал) связь S^{6+} – S^{2-} может разрываться с образованием элементарной и сульфидной серы (Листова, Бондаренко, 1969). Этот механизм может лежать в осно-

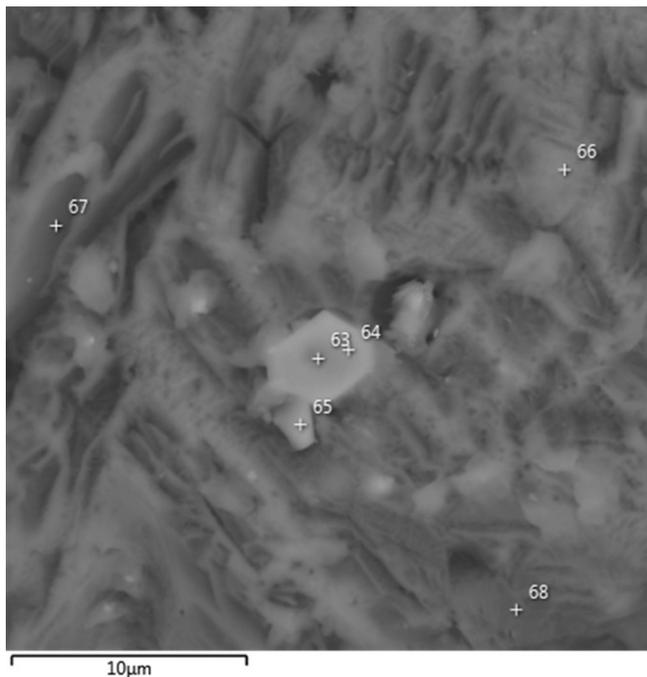


Рис. 6. СЭМ-изображение хромшпинели.

Состав в точках:

63 – $O_{58}Al_8Si_3Ca_1Cr_8Fe_{18}Zn_3$, 64 – $O_{58}Al_8Si_{11}K_1Ca_1Cr_8Fe_{18}Zn$,
 65 – $O_{60}Al_8Si_{11}K_1Ca_1Cr_3Fe_{11}Zn_2$, 66 – $O_{63}Al_5Si_{19}K_1Ca_3S_3Fe_2Zn_1$,
 67 – $O_{51}Al_9Si_{28}K_2Ca_3S_1Fe_4Zn_1$, 68 – $O_{59}Al_7Si_{26}K_2Ca_2S_1Fe_3$
 (нижние индексы обозначают содержание элемента в ат. %).

Fig. 6. SEM image of chrome spinel.

Composition in points:

63 – $O_{58}Al_8Si_3Ca_1Cr_8Fe_{18}Zn_3$, 64 – $O_{58}Al_8Si_{11}K_1Ca_1Cr_8Fe_{18}Zn$,
 65 – $O_{60}Al_8Si_{11}K_1Ca_1Cr_3Fe_{11}Zn_2$, 66 – $O_{63}Al_5Si_{19}K_1Ca_3S_3Fe_2Zn_1$,
 67 – $O_{51}Al_9Si_{28}K_2Ca_3S_1Fe_4Zn_1$, 68 – $O_{59}Al_7Si_{26}K_2Ca_2S_1Fe_3$
 (subscripts indicate the content of the element in at. %).

ве возникновения часто встречающихся в кеке ассоциаций элементарной серы с сульфидами металлов или сульфатных солей, сульфидов и оксидов железа.

Образующиеся промежуточные формы окисления серы довольно быстро окисляются до сульфат-ионов в присутствии растворенного кислорода и ионов трехвалентного железа.

При окислении Fe^{2+} до Fe^{3+} в застойных зонах, поровом пространстве или полостях образуется гидроксид железа, который с течением времени при дегидратации преобразуется в оксид железа (см. рис. 1б).

Присутствующие в хвостах флотации медеплавильных шлаков минералы группы шпинели в условиях сернокислотного выщелачивания устойчивы. Неизменный хорошо ограненный кристалл хромшпинели выявлен нами в ассоциации с аморфным кремнеземом (рис. 6).

Обнаруженные растворимые сульфаты, мелантерит, ссомольнокит, кокимбит (см. табл. 2) кри-

сталлизуются при достижении пересыщения раствора при испарении. Сначала образуются сульфаты группы мелантерита $M^{2+}SO_4 \cdot 7H_2O$ (где $M = Fe^{2+}$, Zn , Cu). Наличие свободной серной кислоты определяет характер последующих, более глубоких, преобразований, а именно: прямую кристаллизацию маловодных сульфатов Fe^{2+} (образование ссомольнокита $Fe^{2+}SO_4 \cdot H_2O$ вместо мелантерита), окисление Fe^{2+} -сульфатов до Fe^{3+} -сульфатов с образованием кокимбита $Fe^{3+}_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ (Белогуб и др., 2005). В процессе кристаллизации сульфатов могут протекать реакции ионного обмена, в результате которых образуются замещенный медью и цинком мелантерит и замещенный алюминием кокимбит. С течением времени растворимые сульфаты замещаются практически нерастворимыми группы ярозита (см. табл. 2). Образование нерастворимых гидроксилсодержащих сульфатов отражает общую кристаллохимическую направленность, характеризующую последовательность кристаллизации из растворов, – уменьшение содержания воды и смена кристаллизационной воды гидроксильной группой (Щербакова, 2000).

Из остаточного раствора, содержащего фосфат-анионы, при испарении образуются фосфаты церия, неодима и лантана, а также фосфат неодима в ассоциации с ниобием и висмутом (рис. 7). Их содержание в рассматриваемых отходах низкое и не превышает $n \cdot 10^{-4}$ (см. табл. 1), поэтому РЗЭ и редкометалльные элементы можно рассматривать только как побочный продукт при комплексной переработке отходов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования выявили существенные изменения в химическом и фазовом составе хвостов флотационного обогащения медеплавильных шлаков после сернокислотного выщелачивания. В состав продуктов сернокислотного выщелачивания хвостов флотации медеплавильных шлаков входят минералы группы пироксенов, аморфный кремнезем, гипс, барит, минералы группы шпинели, сульфиды, сульфатные формы двухвалентного железа, представленные мелантеритом и ссомольнокитом, сульфат трехвалентного железа – кокимбит, который со временем окисляется и дегидратируется, превращаясь в ярозит. По данным сканирующей электронной микроскопии, фазовый состав продуктов выщелачивания представлен ассоциацией кремнезема, кристаллической серы, соединений железа, свинца, цинка, меди и их сульфидов. Установлено, что во всех вновь образованных железистых фазах присутствует цинк. Мышьяк приурочен к аморфному кремнезему, частично сохраняясь в виде примеси в продуктах выщелачивания сульфидов. В выделениях серы обнаруживается медь.

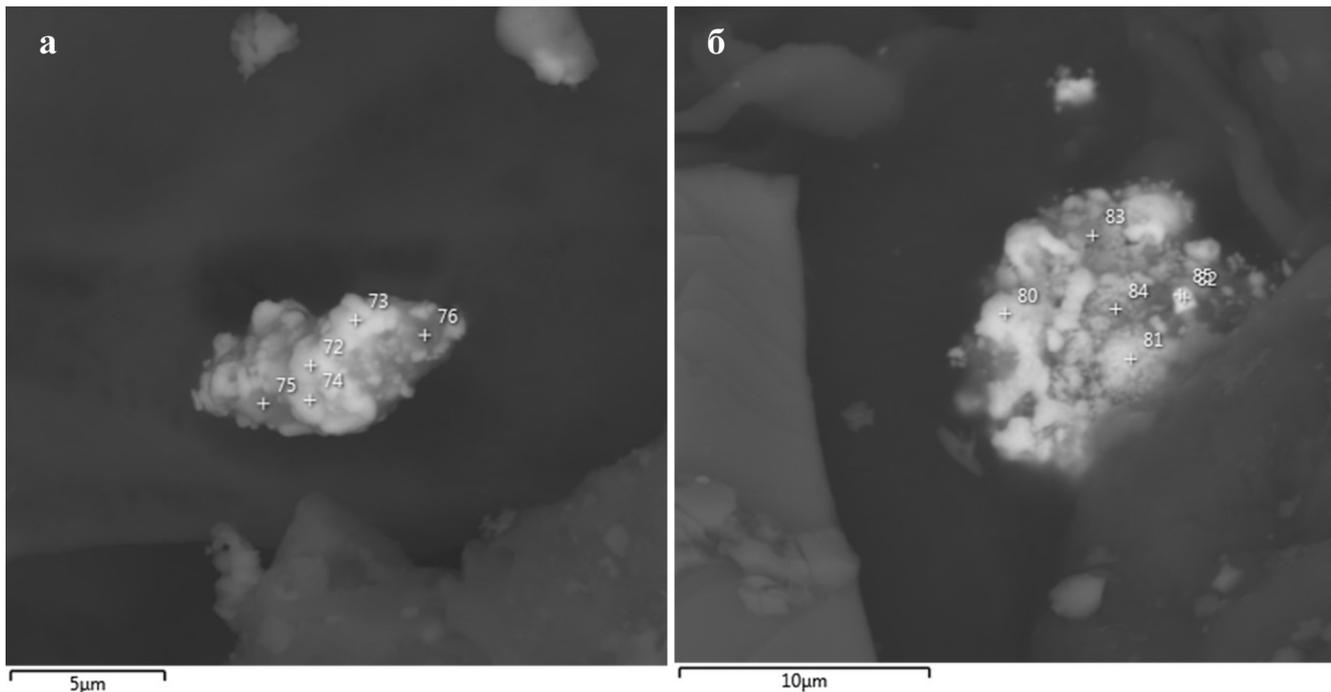


Рис. 7. СЭМ-изображение.

а – фосфаты церия и неодима. Состав в точках: 72 – $O_{69}P_{14}Si_2Ca_1S_1Fe_1Ce_{12}Nd_1$, 73 – $O_{69}P_{15}Si_2Ca_1S_1Fe_1Ce_{13}$, 74 – $O_{68}P_{15}Si_2Ca_1S_8Fe_1Ce_{14}$, 75 – $O_{66}P_{13}Si_2Ca_4S_1Fe_1Ce_{11}La_1$, 76 – $O_{63}P_8Si_4Ca_5S_3Fe_1Ce_8Nd_1La_1$. б – фосфат неодима с соединениями ниобия и висмута. Состав в точках: 80 – $O_{53}P_{18}Si_4Nd_{23}La_1$, 81 – $O_{50}P_{18}Si_2Ca_1Zn_3Nd_{23}La_1$, 82 – $O_{67}P_3Si_4Ca_1Fe_1Nd_3Nb_9La_2Bi_9$, 83 – $O_{59}P_4Si_7Ca_1S_8Fe_8Nd_7La_1$, 84 – $O_{29}P_{11}Si_5Ca_2S_1Nd_{45}La_1$, 85 – $O_{69}P_3Si_5Ca_1Fe_1Nd_3Nb_7La_2Bi_6$ (нижние индексы обозначают содержание элемента в ат. %).

Fig. 7. SEM images.

а – Cerium and neodymium phosphates. Composition in points: 72 – $O_{69}P_{14}Si_2Ca_1S_1Fe_1Ce_{12}Nd_1$, 73 – $O_{69}P_{15}Si_2Ca_1S_1Fe_1Ce_{13}$, 74 – $O_{68}P_{15}Si_2Ca_1S_8Fe_1Ce_{14}$, 75 – $O_{66}P_{13}Si_2Ca_4S_1Fe_1Ce_{11}La_1$, 76 – $O_{63}P_8Si_4Ca_5S_3Fe_1Ce_8Nd_1La_1$. б – Neodymium phosphate with niobium and bismuth compounds. Composition in points: 80 – $O_{53}P_{18}Si_4Nd_{23}La_1$, 81 – $O_{50}P_{18}Si_2Ca_1Zn_3Nd_{23}La_1$, 82 – $O_{67}P_3Si_4Ca_1Fe_1Nd_3Nb_9La_2Bi_9$, 83 – $O_{59}P_4Si_7Ca_1S_8Fe_8Nd_7La_1$, 84 – $O_{29}P_{11}Si_5Ca_2S_1Nd_{45}La_1$, 85 – $O_{69}P_3Si_5Ca_1Fe_1Nd_3Nb_7La_2Bi_6$ (subscripts indicate the content of the element in at. %).

Кристаллическая сера, как правило, встречается в сочетании с сульфидами. Выявлена редкоземельная и редкометалльная минерализация, представленная фосфатом церия, неодима, лантана, а также фосфатом неодима в ассоциации с ниобием и висмутом.

Фазовый состав кеков является отражением протекающих во время выщелачивания химических процессов – электрохимического окисления сульфидов, кислотного гидролиза силикатов, реакций ионного обмена.

Полученные данные по химическому и фазовому составу продуктов сернокислотного выщелачивания хвостов флотации медеплавильных шлаков в дальнейшем могут быть использованы для совершенствования существующего способа извлечения меди и цинка, для поиска новых способов извлечения полезных компонентов, например аморфного кремнезема и гематита, ценных продуктов для строительной отрасли, лакокрасочной промышленности и сельского хозяйства.

Однако слабая изученность экологических последствий использования продуктов сернокислотного выщелачивания хвостов флотации медеплавильных шлаков предполагает дальнейшее всестороннее их изучение, поиск способов очистки кека от свинцового загрязнения и избыточной серы для разработки экологически чистых и эффективных способов комплексного использования, утилизации и захоронения.

Благодарности

Авторы глубоко признательны В.Ф. Рябинину, инициатору геоэкологических исследований в Институте геологии и геохимии УрО РАН, за участие в проведении натуральных экспериментов, Т.Я. Гуляевой (ИГГ УрО РАН), С.А. Петровой (ИМет УрО РАН) за обеспечение качественных рентгенофазовых анализов минералов, Д.В. Киселевой (ИГГ УрО РАН) за определение элементного состава образцов и Л.В. Леоновой (ИГГ УрО РАН) за помощь в проведении электронно-микроскопических исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Белогуб Е.В., Щербакова Е.П., Никандрова Н.К. (2005) Сульфаты Урала. Миасс: ИМин УрО РАН, 128 с.
- Блинов И.А., Белогуб Е.В., Новоселов К.А., Филиппова К.А. (2011) Техногенная гипергенная минерализация Верхне-Аршинского свинцово-цинкового месторождения (Башкортостан). *Башкирский хим. журн.*, **18**(4), 136–144.
- Гавриленко В.В., Сахоненок В.В. (1986) Основы геохимии редких литофильных металлов. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 172 с.
- Гирина О.А. (1998) Пирокластические отложения современных андезитовых вулканов Камчатки и их инженерно-геологические особенности. Владивосток: Дальнаука, 174 с.
- Емлин Э.Ф., Рылова Л.П. (1986) Геохимическая миграция цинка и кадмия при промышленном освоении колчеданных месторождений. Свердловск: изд-во НТО горное, 64 с.
- Ерохин Ю.В., Козлов П.С. (2010) Фаялит из шлаков Среднеуральского медеплавильного завода (г. Ревада). *Минералогия техногенеза*, **11**, 32–40.
- Котельникова А.Л., Золотова Е.С., Рябинин В.Ф. (2022) Миграция элементов из отходов переработки медеплавильных шлаков в систему торф–растения. *Литосфера*, **22**(1), 135–147. <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2022-22-1-135-147>
- Котельникова А.Л., Рябинин В.Ф. (2018) Особенности вещественного состава и перспективы использования отхода вторичной переработки отвальных медеплавильных шлаков. *Литосфера*, **18**(1), 133–139. <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2018-18-1-133-139>
- Листова Л.П., Бондаренко Г.П. (1969) Растворимость сульфидов свинца, цинка и меди в окисленных условиях. М.: Наука, 184 с.
- Макаров А.Б., Гуман О.М., Долинина И.А. (2010) Минеральный состав отходов переработки отвальных шлаков Среднеуральского медеплавильного завода и оценка их потенциальной экологической опасности. *Вестн. Урал. отд-я РМО*, **7**, 80–86.
- Никитина Л.П. (1978) Миграция металлов с активных вулканов в бассейн седиментации. М.: Наука, 80 с.
- Пуртов В.К., Ятлук Г.М. (1982) Экспериментальные исследования процессов мобилизации петрогенных компонентов в гидротермальных системах. Свердловск: ИГГ УрО РАН, 61 с.
- Путятин Ю.В. (2019) Влияние кислотности дерново-подзолистой супесчаной почвы на накопление ⁹⁰Sr сельскохозяйственными культурами. *Почвоведение и агрохимия*, (1), 211–219.
- Реутов Д.С., Котельникова А.Л., Халезов Б.Д., Кориневская Г.Г. (2015) Поиск технологии извлечения цинка, меди и утилизации песков из твердых отходов, полученных после флотации медеплавильных шлаков. *Проблемы недропользования*, **2**(5), 79–84.
- Реутов Д.С., Халезов Б.Д. (2015) Поиск оптимальных условий сернокислотного выщелачивания для извлечения меди и цинка из хвостов флотации медеплавильных шлаков. *Бутлеровские сообщения*, **44**(2), 199–203.
- Современные технологии переработки техногенного сырья. (2019) (Под общ. ред. К.В. Булатова, Г.И. Газалеевой). Екатеринбург: Урал. рабочий, 200 с.
- Стась Н.Ф. (2013) Изучение взаимодействия железных руд с кислотами. *Фундамент. исследования*, (1) (ч. 2), 422–427.
- Халезов Б.Д. (2013) Кучное выщелачивание медных и медно-цинковых руд. Екатеринбург: РИО УрО РАН, 332 с.
- Хожиев Ш.Т. (2020) Разработка эффективной технологии извлечения меди из конверторных шлаков. *J. Advan. Engin. Technol.*, (1), 50–56.
- Чантурия В.А., Вигдергауз В.Е. (1993) Электрохимия сульфидов. Теория и практика флотации. М.: Наука, 206 с.
- Чантурия В.А., Макаров В.Н., Макаров Д.В. (2005) Экологические и технологические проблемы переработки техногенного сульфидсодержащего сырья. Апатиты: КНЦ РАН, 218 с.
- Челищев Н.Ф. (1973) Ионообменные свойства минералов. М.: Наука, 203 с.
- Щербакова Е.П. (2000) Современное минералообразование в техногенных водоемах сульфатного типа (Южный Урал). *Минералогия техногенеза – 2000*. Миасс: ИМин УрО РАН, 169–171.
- Fedorov S.A., Amdur A.M. (2021) Review of Man-Made and Secondary Raw Materials of Platinum-Group Metals and their Classification. *Metallurgist*, **65**, 808–814. <https://doi.org/10.1007/s11015-021-01218-6>
- Kasikov A.G., Shchelokova E.A., Timoshchik O.A., Sokolov A.Y. (2022) Utilization of Converter Slag from Nickel Production by Hydrometallurgical Method. *Metals*, **12**, 1934. <https://doi.org/10.3390/met12111934>
- Kolesnikov A., Fediuk R., Amran M. et al. (2022) Modeling of Non-Ferrous Metallurgy Waste Disposal with the Production of Iron Silicides and Zinc Distillation. *Materials*, **15**(7), 2542. <https://doi.org/10.3390/ma15072542>
- Makhathini T.P., Bwapwa J.K., Mtsweni S. (2023) Various Options for Mining and Metallurgical Waste in the Circular Economy: A Review. *Sustainability*, **15**(3), 2518. <https://doi.org/10.3390/sul15032518>
- Men D., Yao J., Li H. et al. (2023) The potential environmental risk implications of two typical non-ferrous metal smelting slags: contrasting toxic metal (loid) s leaching behavior and geochemical characteristics. *J. Soils Sedim.*, **23**, 1944–1959. <https://doi.org/10.1007/s11368-023-03468-0>
- Meng C., Tian D., Zeng H. et al. (2019) Global soil acidification impacts on belowground processes. *Environ. Res. Lett.*, **14**(7), 074003. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/ab239c>
- Muravyov M.I., Fomchenko N.V., Usoltsev A.V., Vasilyev E.A., Kondrat'eva T.F. (2012) Leaching of copper and zinc from copper converter slag flotation tailings using H₂SO₄ and biologically generated Fe₂(SO₄)₃. *Hydrometallurgy*, **119**, 40–46. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.03.001>
- Naz M., Dai Z., Hussain S. et al. (2022) The soil pH and heavy metals revealed their impact on soil microbial community. *J. Environ. Manag.*, **321**, 115770. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.115770>
- Seyrankaya A. (2022) Pressure leaching of copper slag flotation tailings in oxygenated sulfuric acid media. *ACS omega*, **7**(40), 35562–35574. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c02903>
- Urosevic D.M., Dimitrijevic M.D., Jankovic Z.D., Antic D.V.

- (2015) Recovery of copper from copper slag and copper slag flotation tailings by oxidative leaching. *Physicochem. Probl. Miner. Process*, **51**. <https://doi.org/10.5277/ppmp150107>
- Zhai Q., Liu R., Wang C. et al. (2022) Mineralogical characteristics of copper smelting slag affecting the synchronous flotation enrichment of copper and arsenic. *J. Environ. Chem. Engin.*, **10**(6), 108871. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108871>
- Zolotova E., Ryabinin V. (2019) Elements Distribution in Soil and Plants of an Old Copper Slag Dump in the Middle Urals, Russia. *Ecol. Quest.*, **30**(4), 41-47. <http://dx.doi.org/10.12775/EQ.2019.026>

REFERENCES

- Belogub E.V., Shcherbakova E.P., Nikandrova N.K. (2005) Sulfates of the Urals. Miass, IGG UrO RAN Publ., 128 p. (In Russ.)
- Blinov I.A., Belogub E.V., Novoselov K.A., Filippova K.A. (2011) Antropogenic supergenic mineral of Verhne-Arshinskoe lead zinc deposit (Bashkortostan). *Bashkirskii Khim. Zhurnal*, **18**(4), 136-144. (In Russ.)
- Chanturia V.A., Vigdergauz V.E. (1993) Electrochemistry of sulfides. Theory and practice of flotation. Moscow, Nauka Publ., 206 p. (In Russ.)
- Chanturia V.A., Makarov V.N., Makarov D.V. (2005) Environmental and technological problems of processing technogenic sulfide-containing raw materials. Apatity, KNTs RAN Publ., 218 p. (In Russ.)
- Chelishchev N.F. (1973) Ion exchange properties of minerals. Moscow, Nauka Publ., 203 p. (In Russ.)
- Emlin E.F., Rylova L.P. (1986) Geochemical migration of zinc and cadmium during industrial development of pyrite deposits. Sverdlovsk, NTO mining Publ., 64 p. (In Russ.)
- Erokhin Yu.V., Kozlov P.S. (2010) Fayalite from slags of the Sredneuralsk copper smeltery (Revdta city). *Mineralogiya Tekhnogeneza*, **11**, 32-40. (In Russ.)
- Fedorov S.A., Amdur A.M. (2021) Review of Man-Made and Secondary Raw Materials of Platinum-Group Metals and their Classification. *Metallurgist*, **65**, 808-814. <https://doi.org/10.1007/s11015-021-01218-6>
- Gavrilenko V.V., Sakhonenok V.V. (1986) Fundamentals of the geochemistry of rare lithophile metals. Leningrad, Leningrad University Publishing House, 172 p. (In Russ.)
- Girina O.A. (1998) Pyroclastic deposits of modern andesitic volcanoes of Kamchatka and their engineering-geological features. Vladivostok, Dal'nauka Publ., 174 p. (In Russ.)
- Kasikov A.G., Shchelokova E.A., Timoshchik O.A., Sokolov A.Y. (2022) Utilization of Converter Slag from Nickel Production by Hydrometallurgical Method. *Metals*, **12**, 1934. <https://doi.org/10.3390/met12111934>
- Khalezov B.D. (2013) Heap leaching of copper and copper-zinc ores. Ekaterinburg, RIO UrO RAN Publ., 332 p. (In Russ.)
- Khozhiev Sh.T. (2020) Development of an effective technology for extracting copper from converter slag. *J. Advan. Engin. Technol.*, (1), 50-56.
- Kolesnikov A., Fediuk R., Amran M. et al. (2022) Modeling of Non-Ferrous Metallurgy Waste Disposal with the Production of Iron Silicides and Zinc Distillation. *Materials*, **15**(7), 2542. <https://doi.org/10.3390/ma15072542>
- Kotel'nikova A.L., Ryabinin V.F. (2018) The composition features and perspective of use for the copper slag recycling waste. *Lithosphere (Russia)*, **18**(1), 133-139. (In Russ.) <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2018-18-1-133-139>
- Listova L.P., Bondarenko G.P. (1969) Solubility of lead, zinc and copper sulfides under oxidized conditions. Moscow, Nauka Publ., 184 p. (In Russ.)
- Makarov A.B., Guman O.M., Dolinina I.A. (2010) Mineral composition of waste from processing dump slags of the Sredneuralsk copper smelter and assessment of their potential environmental hazard. *Vestn. Ural. Otd-ya RMO*, **7**, 80-86.
- Makhathini T.P., Bwapwa J.K., Mtsweni S. (2023) Various Options for Mining and Metallurgical Waste in the Circular Economy: A Review. *Sustainability*, **15**(3), 2518. <https://doi.org/10.3390/su15032518>
- Men D., Yao J., Li H. et al. (2023) The potential environmental risk implications of two typical non-ferrous metal smelting slags: contrasting toxic metal (loid) s leaching behavior and geochemical characteristics. *J. Soils Sediments*, **23**, 1944-1959. <https://doi.org/10.1007/s11368-023-03468-0>
- Meng C., Tian D., Zeng H. et al. (2019) Global soil acidification impacts on belowground processes. *Environ. Res. Lett.*, **14**(7), 074003. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/ab239c>
- Murav'ev M.I., Fomchenko N.V., Usol'tsev A.V., Vasil'ev E.A., Kondrat'eva T.F. (2012) Leaching of copper and zinc from copper converter slag flotation tailings using H₂SO₄ and biologically generated Fe₂(SO₄)₃. *Hydrometallurgy*, **119**, 40-46. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.03.001>
- Modern technologies for processing technogenic raw materials. (2019) (Eds K.V. Bulatova, G.I. Gazaleeva). Ekaterinburg, Ural'skii Rabochii Publ., 200 p.
- Naz M., Dai Z., Hussain S. et al. (2022). The soil pH and heavy metals revealed their impact on soil microbial community. *J. Environ. Manag.*, **321**, 115770. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.115770>
- Nikitina L.P. (1978) Migration of metals from active volcanoes to a sedimentation basin. Moscow, Nauka Publ., 80 p. (In Russ.)
- Plekhanova I.O., Zolotareva O.A., Tarasenko I.D., Yakovlev A.S. (2019) Assessment of Ecotoxicity of Soils Contaminated by Heavy Metals. *Euras. Soil Sci.*, **52**(10), 1274-1288. <https://doi.org/10.1134/S1064229319100089>
- Purtov V.K., Yatluk G.M. (1982) Experimental studies of the processes of mobilization of petrogenic components in hydrothermal systems. Sverdlovsk, IGG UrO RAN Publ., 61 p. (In Russ.)
- Putyatin Yu.V. (2019) Influence of acidity of sod-podzolic loamy sand soil on the ⁹⁰Sr accumulation by crops. *Pochvovedenie i Agrokimiya*, (1), 211-219. (In Russ.)
- Reutov D.S., Kotel'nikova A.L., Khalezov B.D., Korinevskaya G.G. (2015) Quest for the technology of extracting zinc, copper and sand utilization from solid wastes obtained after copper smelting slags flotation. *Problemy Nedropol'zovaniya*, **2**(5), 79-84. (In Russ.)
- Reutov D.S., Khalezov B.D. (2015) The search for optimal conditions for sulfuric acid leaching to recover copper and zinc from flotation tailings copper slag. *Butlerovskie Soobshcheniya*, **44**(2), 199-203. (In Russ.)

- Sarapulova G.I. (2018) Environmental geochemical assessment of technogenic soils. *J. Mining Institute*, 234, 658-662. <https://doi.org/10.31897/PMI.2018.6.658>
- Seyrankaya A. (2022) Pressure leaching of copper slag flotation tailings in oxygenated sulfuric acid media. *ACS omega*, 7(40), 35562-35574. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c02903>
- Shcherbakova E.P. (2000) Modern mineral formation in technogenic reservoirs of the sulfate type (Southern Urals). *Mineralogy of technogenesis – 2000*. Miass, IMin UrO RAN Publ., 169-171. (In Russ.)
- Stas' N.F. (2013) Study of the interaction of iron ores with acids. *Fundamental'nye Issledovaniya*, (1) (Pt 2), 422-427. (In Russ.)
- Urosevic D.M., Dimitrijevic M.D., Jankovic Z.D., Antic D.V. (2015) Recovery of copper from copper slag and copper slag flotation tailings by oxidative leaching. *Physicochem. Probl. Miner. Process.*, 51. <https://doi.org/10.5277/ppmp150107>
- Zhai Q., Liu R., Wang C. et al. (2022) Mineralogical characteristics of copper smelting slag affecting the synchronous flotation enrichment of copper and arsenic. *J. Environ. Chem. Engin.*, 10(6), 108871. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108871>
- Zolotova E., Ryabinin V. (2019) Elements Distribution in Soil and Plants of an Old Copper Slag Dump in the Middle Urals, Russia. *Ecol. Quest.*, 30(4), 41-47. <http://dx.doi.org/10.12775/EQ.2019.026>