

*С. И. Старостина<sup>1\*</sup>, Н. В. Юркевич<sup>1</sup>, П. С. Осипова<sup>1</sup>*

## **Поведение рудных и благородных металлов на примере отходов обогащения сульфидных медно-никелевых руд**

<sup>1</sup>Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А. А. Трофимука СО РАН,  
г. Новосибирск, Российская Федерация  
\*e-mail: StarostinaSI@ipgg.sbras.ru

**Аннотация.** В статье рассматриваются результаты оценки подвижности рудных и благородных металлов при переходе из хвостов флотационного обогащения сульфидных медно-никелевых руд в раствор. Объектом исследования являются отходы флотационного обогащения сульфидных руд, складированные в хвостохранилище, расположенном в районе развития многолетнемерзлых пород в Красноярском крае. На хвостохранилище проведена геофизическая съемка методом электротомографии и пройдено два шурфа, из которых отобраны пробы для минералого-геохимического анализа. Во время анализа твердых проб определены элементный состав вещества хвостов, подвижные формы металлов, потенциальная кислотопродуцирующая способность, а также рассчитаны показатели, отражающие накопление и подвижность металлов. По геофизическим и геохимическим данным установили существование геохимического барьера на глубине 55-60 см, который концентрирует химические элементы. С этой глубины вещество хвостов, по результатам проведенных тестов, является потенциально кислотопродуцирующим. Это связано с тем, что на границе с мерзлотой отходы находятся в более окислительных условиях. Установлено, что изучаемые отходы обогащения сульфидных медно-никелевых руд относятся к 1 классу опасности по результатам ориентировочных водно-миграционных показателей для водной и слабокислой вытяжек.

**Ключевые слова:** рудные и благородные металлы, отходы обогащения, коэффициент подвижности металлов, класс опасности хвостов, Красноярский край

*S. I. Starostina<sup>1\*</sup>, N. V. Yurkevich<sup>1</sup>, P. S. Osipova<sup>1</sup>*

## **Behavior of ore and precious metals on the example of tailings of sulphide copper-nickel ores enrichment**

<sup>1</sup>Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS, Novosibirsk,  
Russian Federation  
\*e-mail: StarostinaSI@ipgg.sbras.ru

**Abstract.** The article discusses the results of assessing the mobility of ore and noble metals during the transition from the tailings of the flotation enrichment of sulfide copper-nickel ores into solution. The object of the study is the waste of flotation enrichment of sulfide ores stored in a tailing dump located in the area of permafrost development in the Krasnoyarsk krai. A geophysical survey was carried out at the tailings using the method of electrical tomography and two pits were dug, from which samples were taken for mineralogical and geochemical analysis. During the analysis of solid samples, the elemental composition of the tailings, mobile forms of metals, potential acid-producing ability were determined, and the coefficients reflecting the accumulation and mobility of metals were calculated. According to geophysical and geochemical data, the existence of a geochemical barrier at a depth of 55-60 cm, which concentrates chemical elements, was established. From this depth, the tailings material, according to the results of the tests, is potentially acid-producing. This is due to the

fact that tailings are more oxidized at the border with permafrost. The studied wastes of enrichment of sulfide copper-nickel ores belong to the 1st hazard class according to the results of approximate water-migration indicators for water and weakly acidic extracts.

**Keywords:** ore and noble metals, enrichment tailings, mobility coefficient of metals, hazard class of tailings, Krasnoyarsk krai

### *Введение*

Уникальные минерально-сырьевые ресурсы рудных полезных ископаемых Сибири, их освоение и добыча является одним из основных факторов экономики региона. При этом добытое сырье проходит все этапы технологических процессов: начиная добычей и заканчивая получением готовой продукции. Тенденция на потребление минерально-сырьевых ресурсов в России будет сохраняться, поэтому необходимы не только поиск и разведка новых месторождений полезных ископаемых, но и улучшение качества переработки имеющегося сырья [1, 2]. Примером такого сырья являются отходы обогащения сульфидных руд, складированные в хвостохранилища. Хвостохранилище – это комплекс гидротехнических сооружений для приема и хранения отходов обогащения полезных ископаемых – отвальных отходов (хвостов) [3]. Отходы нередко содержат высокие концентрации полезных компонентов, для которых ранее не было известно методики извлечения. С развитием технологий появляется возможность вторичной переработки хвостов, что позволяет рассматривать их в качестве дополнительной сырьевой базы [4-7]. Однако активное промышленное освоение Сибири приводит к увеличению антропогенной нагрузки и загрязнению окружающей среды. Хвостохранилища также являются одним из факторов, оказывающих негативное влияние на компоненты природы.

Актуальность проводимого исследования связана с решением экологических и экономических проблем, возникающих в районах активного развития промышленности. Одной из проблем является миграция химических элементов с водными растворами с мест складирования отходов переработки руд. Выявление механизмов миграции и факторов подвижности элементов являются важными аспектами в оценке влияния техногенных систем на компоненты окружающей среды [8, 9].

Цель настоящей работы – оценка подвижности рудных и благородных металлов при переходе из хвостов обогащения сульфидных медно-никелевых руд в раствор.

Задачи исследования:

1. Обработка результатов элементного состава, полученных методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой для твердых проб и водных растворов.
2. Получение водорастворимых и подвижных форм металлов из хвостов обогащения сульфидных медно-никелевых руд.
3. Расчет коэффициентов, отражающих накопление и подвижность металлов в хвостах обогащения сульфидных руд.

Объектом исследования являются хвосты флотационного обогащения сульфидных медно-никелевых руд, складированные в хвостохранилище в районе развития многолетнемерзлых пород (север Красноярского края).

### *Методы и материалы*

Полевые исследования проводились в летний период 2022 года на хвостохранилище, расположенном в зоне развития многолетнемерзлых пород на севере Красноярского края. Был проведен комплекс геохимических и геофизических исследований. Геофизическая съемка методом электротомографии (ЭТ) проводилась трехэлектродной прямой и встречной установками по профилю «roll along» длиной 835 м с шагом между электродами 5 м. Измерения выполнены аппаратурой Скала 48–К12 (КБ «Электротометрии», Новосибирск). Ошибка измерения составляет 2.5 %. По измеренным напряжению и силе тока рассчитывалось кажущееся удельное электрическое сопротивление ( $УЭС$ ) среды. По данным ЭТ выполнена двумерная инверсия данных в программе Res2DInv [10] и получены геоэлектрические разрезы. На основании полученных разрезов выбрали два места с наиболее различающимися сопротивлениями, вдоль которых были пройдены два шурфа (глубиной 70 см, ниже – мерзлота). Из двух шурфов отобрано 14 проб в полиэтиленовые пакеты для минералого-геохимического анализа. Повторно проведена электротомография трехэлектродной прямой и встречной установками по профилю длиной 14.1 м с шагом 0.3 м, по результатам которой также получены геоэлектрические разрезы (рис. 1).

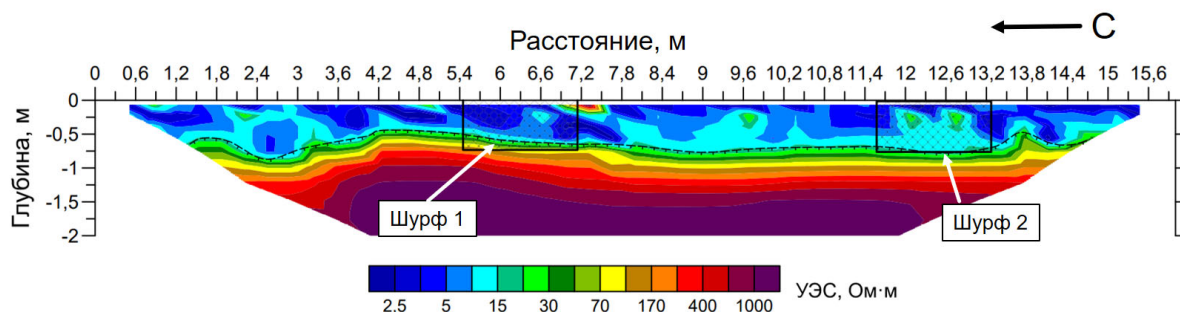


Рис. 1. Геоэлектрический разрез на хвостохранилище отходов обогащения сульфидных медно-никелевых руд

Во время лабораторных исследований у вещества хвостов оценивали влажность, изготавливали пасты, водные и слабокислые вытяжки, проводили NAG-тест и определяли элементный состав хвостов и полученных растворов методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС). Влажность определяли весовым методом по разнице массы навески до и после высушивания. Погрешность составляет  $\pm 0.05$  г. Для получения физико-химических характеристик поровых растворов изготавливали суспензии в соотношении вода:хвосты = 1:2 (пасты). Значения pH паст определяли прямым потенциометрическим методом на приборе Эксперт-001-3.0.4 («Эконикс-Эксперт»), ошибка измерения составляет  $\pm$

0.01. В лаборатории оценивали способность металлов, входящих в состав вещества хвостов, переходить в раствор. Водорастворимые и обменные [11] формы металлов извлекались путем приготовления водных (ВВ) и слабокислых (СВ) вытяжек соответственно. ВВ изготавливали в соотношении дистиллированная вода:хвосты=10:1, через 24 часа фильтровали в пластиковые емкости объемом 150 мл с помощью стеклянных воронок и обеззоленных фильтров «Синяя лента» диаметром 150 мм. СВ получали в соотношении хвосты:ацетатно-аммонийный буферный раствор=1:5, через 24 часа фильтровали аналогично водным вытяжкам. У всех полученных вытяжек измерено значение рН потенциометрическим методом. Первичная информация о кислотообразующем потенциале вещества хвостов получена при проведении NAG-теста (net acid generation) [12]. Этот тест проводится с использованием пероксида водорода, который в ускоренном времени окисляет сульфиды. Определение элементного состава (всего 63 элемента) вещества хвостов и растворов, полученных в результате экспериментов, проводили методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на масс-спектрометре ELAN DRC-е в Химико-аналитическом центре «Плазма» (Томск). Точность анализа – 10 % или лучше на уровне концентраций г/т и мкг/л, 7 % или лучше на уровне мг/л. Подготовка твердых проб навесками 100 г для масс-спектрометрического анализа проводилась с помощью вибрационного истирателя.

По результатам элементного состава вещества хвостов подсчитаны примерные запасы рудных и благородных металлов в талом слое и кларки концентрации (КК):

$$КК = \frac{C_x}{\text{кларк}}, \quad (1)$$

где  $C_x$  – концентрация элемента в хвостах. Кларки элементов в земной коре приведены по Овчинникову Л.Н. [13]. Для водных и слабокислых вытяжек рассчитан коэффициент подвижности (КП) металлов в растворе:

$$КП = \frac{C_p}{C_x}, \quad (2)$$

где  $C_x$  – концентрация элемента в хвостах;  $C_p$  – концентрация элемента в растворе.

Для оценки класса опасности хвостов обогащения сульфидных медно-никелевых руд на основе 12 элементов рассчитаны ориентировочные водно-миграционные показатели [14] для водной (ОВМП<sub>в</sub>) и слабокислой (ОВМП<sub>б</sub>) вытяжек по формулам (3) и (4):

$$ОВМП_{б} = \sum \frac{C_i^б}{ПДК_i^б}, \quad (3)$$

$$ОВМПб = \sum \frac{C_i^{\text{в}}}{ПДК_i^{\text{в}}}, \quad (4)$$

где  $C_i^{\text{в}}$  и  $C_i^{\text{с}}$  – концентрация элемента в водной и слабокислой вытяжке соответственно, мг/л;  $ПДК_i^{\text{в}}$  – предельно-допустимая концентрация элемента в воде, мг/л [15].

### Результаты и обсуждения

На геоэлектрических разрезах, полученных по данным электротомографии, на глубине 50-70 см (рис. 1) выделяется резкая граница между отложениями низкого (3-12 Ом·м) и высокого (1500-13000 Ом·м) УЭС. В верхней части разреза до глубины сезонного оттаивания выделяются проводящие высокоминерализованные отложения хвостохранилища, ниже этой границы отложения имеют высокое УЭС и находятся в мерзлом состоянии. С глубиной в хвостах происходит изменение физико-химических параметров, а также увеличивается суммарное содержание металлов. рН паст и рН водных вытяжек уменьшаются от значений щелочной среды до кислой (рис. 2). По результатам NAG-теста значения NAGpH у вещества хвостов с глубины 55-60 см ниже 4.5.

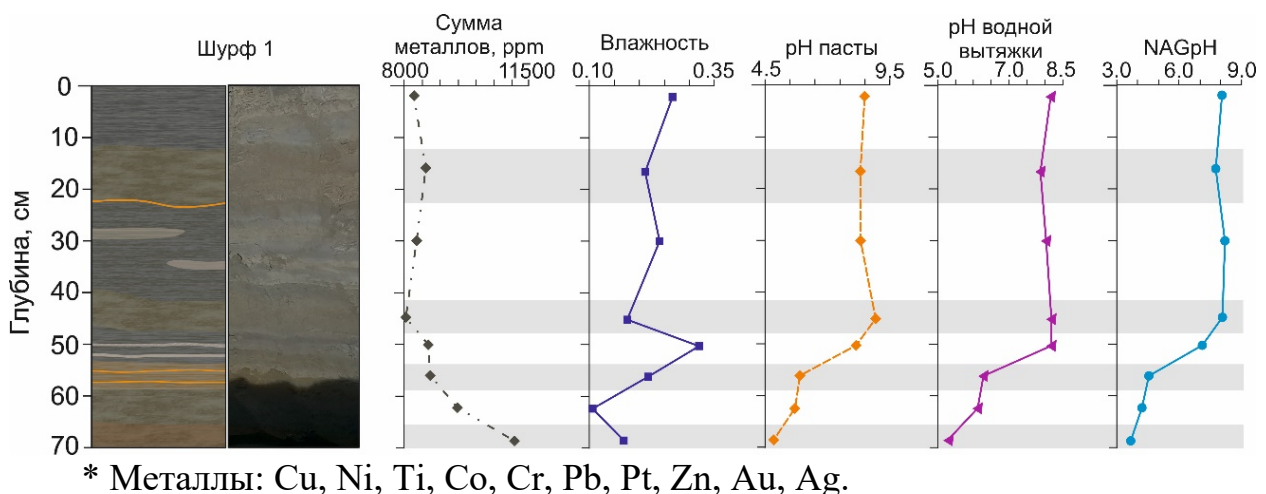


Рис. 2. Изменение физико-химических параметров хвостов обогащения сульфидных медно-никелевых руд с глубиной

По данным элементного состава вещества хвостов посчитаны средние содержания металлов в двух шурфах и доверительные интервалы (табл. 1). Высокая вариабельность отмечается у основных рудных металлов (Cu, Ni, Fe). Концентрации благородных металлов имеют небольшой разброс относительно среднего значения. Исходя из средних значений, для талого слоя подсчитаны примерные запасы металлов в отходах обогащения сульфидных медно-никелевых руд. Учитывая среднюю плотность отходов  $\rho_{\text{ср}} = 3 \text{ кг/м}^3$ , площадь хвостохрани-

лица  $S = 1.65 \text{ км}^2$  и мощность талого слоя 70 см, масса вещества хвостов составила  $\approx 3500$  т. Примерные запасы получаются равными для  $\text{Cu} \approx 3.5$  млн. т,  $\text{Ni} \approx 5.6$  млн. т,  $\text{Pt} \approx 1050$  т,  $\text{Au} \approx 210$  т.

Таблица 1

Содержание основных металлов из отходов обогащения сульфидных руд, в ppm

| Элемент | Среднее значение по всем пробам | Доверительный интервал | Кларк в земной коре [13] |
|---------|---------------------------------|------------------------|--------------------------|
| Cu      | 1000                            | 800-1400               | 53                       |
| Ni      | 1600                            | 1200-2000              | 70                       |
| Fe      | 120000                          | 110000-130000          | 53300                    |
| Zn      | 110                             | 100-120                | 68                       |
| Co      | 110                             | 100-130                | 23                       |
| Pt      | 0.30                            | 0.15-0.45              | 0.0057                   |
| Au      | 0.060                           | 0.01-0.10              | 0.0035                   |
| Ag      | 0.70                            | 0.50-0.90              | 0.073                    |

Полученные кларки концентрирования для рудных и благородных металлов представлены на рисунке 3. Высокий КК наблюдается у благородных металлов – от 10 для Ag до 65 для Pt. Среди рудных компонентов наибольшие значения КК характерны для Ni (24) и Cu (20), которые являются элементами II класса опасности [16].

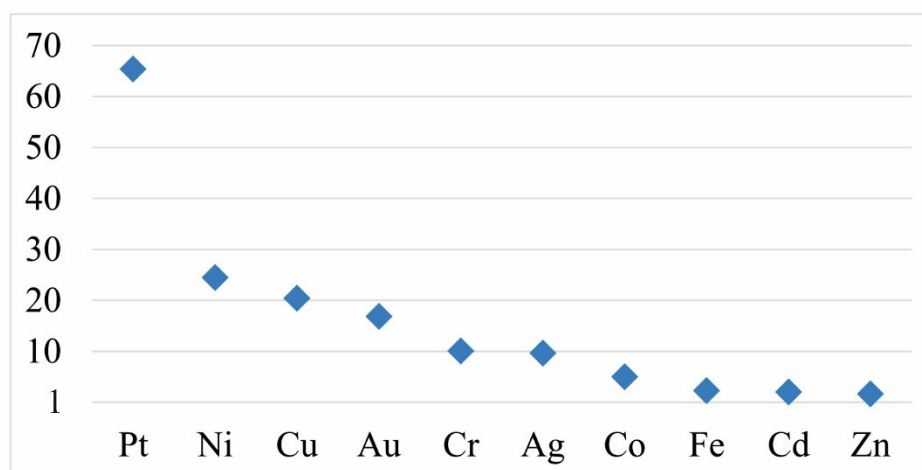


Рис. 3. Кларки концентрирования для рудных и благородных металлов в хвостах обогащения сульфидных медно-никелевых руд

Коэффициенты подвижности, рассчитанные для водных и слабокислых вытяжек, показывают, что все представленные металлы имеют подвижность в среде с кислой реакцией выше, чем в нейтральной среде (рис. 4). Среди них есть элементы 1-го (Tl, Cd, Zn, Pb) и 2-го (Co, Cu, Ni) класса опасности [16].

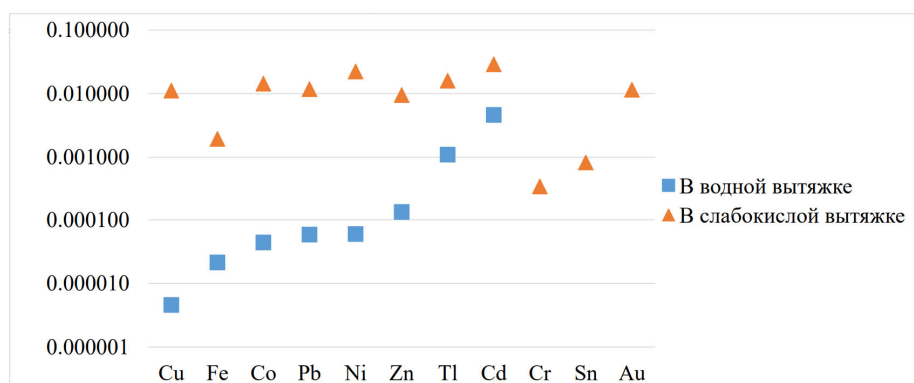


Рис. 4. Коэффициенты подвижности металлов в водных и слабокислых вытяжках (концентрации Cr, Sn и Au в водных вытяжках ниже предела обнаружения), представленные с использованием логарифмической шкалы

Ориентировочные водно-миграционные показатели получились для водной вытяжки  $ОВМП_в > 1000$  и для слабокислой  $ОВМП_б > 2500$ . Основной вклад в ОВМП вносят такие элементы как Ni, Al, Fe, Tl, и меньший вклад Cu, Co, Pb, As, Mg, Be, Cd, Se.

### *Заключение*

По данным изменения физико-химических параметров в хвостах на глубине 55-60 см в шурфе фиксируется резкое снижение значений pH у паст и водных вытяжек, а также увеличение суммарного содержания металлов. Изменение показателей связано с расположенным на этой глубине геохимическим барьером, который концентрирует рудные и благородные металлы.

По результатам проведенного NAG-теста хвосты, расположенные на границе с многолетнемерзлыми породами, являются потенциально кислотопродуцирующими, что является важным фактором в оценке влияния хвостохранилища на компоненты окружающей среды.

Изучение элементного состава хвостов обогащения сульфидных медно-никелевых руд позволило подсчитать примерные запасы благородных (Pt, Au) и рудных (Ni, Cu) металлов в талом слое хвостов мощностью 70 см.

Более высокое содержание обменных форм металлов в сравнении с водорастворимыми свидетельствуют об окислении сульфидных минералов и переходе металлов в раствор.

Отходы обогащения сульфидных медно-никелевых руд, расположенные в хвостохранилище на севере Красноярского края, относятся к I классу опасности и являются чрезвычайно опасными [14] по результатам рассчитанных ориентировочных водно-миграционных показателей.

### *Благодарности*

Исследование проводилось при финансовой поддержке программы ФНИ (проект № FWZZ-2022-0029).

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ипполитова Н. А. Минеральные ресурсы Сибири и их использование // Наукоедение: интернет-журнал. – 2017. – Т. 9. – №4. – С. 1–11.
2. Об утверждении стратегии развития минерально-сырьевой базы Российской Федерации до 2035 года: Распоряжение № 2914-р: [принят Правительством РФ 22 декабря 2018 года]. – Москва. – 31 с.
3. Энциклопедический словарь по металлургии: Справочное издание: в 2 т. / гл. ред. Н. П. Лякишев. – М.: Интермет Инжиниринг, 2000. – Т. 2.
4. Чантурия В. А., Шадрунова И. В., Горлова О. Е. Адаптация разделительных процессов обогащения полезных ископаемых к техногенному сырью: проблемы и решения // Обогащение руд. – 2012. – № 5. – С. 43–50.
5. Дюсенова С. Б., Кенжалиев Б. К., Абдулвалиев Р. А., Гладышев С. В. Комплексная гидрохимическая переработка шламовых хвостов обогащения хромитсодержащих руд // Обогащение руд. – 2018. – № 6 (378). – С. 27–32.
6. Голик В. И., Разоренов Ю. И., Бригида В. С., Бурдзиева О. Г. Механохимическая технология добычи металлов из хвостов обогащения // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2020. – Т. 331. – № 6. – С. 175–183.
7. Федотов П. К., Сенченко А. Е., Федотов К. В., Бурдонов А. Е. Переработка хвостов обогащения золотосодержащей руды гидрометаллургическими методами // Известия ТулГУ. Науки о Земле. – 2020. – № 4. – С. 293–304.
8. Юркевич Н. В., Федорова Т. А., Грахова С. П., Кучер Д. О. Результаты электротомографических измерений по профилю «roll along» вдоль борта хвостохранилища в сопоставлении с геохимическим опробованием (г. Салаир, Кемеровская область) // Наукоемкие технологии разработки и использования минеральных ресурсов. – 2020. – № 6. – С. 429–433.
9. Bortnikova S. B., Yurkevich N. V., Volynkin S. S., Kozlov A. S., Makas A. L. Evidence of Volatility Metals and Metalloids at Environment Conditions // Applied Sciences. – 2022. – Vol. 12. – 11 p.
10. Loke M.H. Tutorial: 2-D and 3-D electrical imaging surveys. – 2001. – 134 p.
11. Tessier A., Campbell P. G. C., Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals // Analytical Chemistry. – 1979. – Vol. 51. – P. 844–851.
12. Smart R., Skinner B., Levay G., Gerson A., Thomas J., Sobieraj H., Schumann R., Weisener C., Weber P., Miller S., Stewart W. ARD Test Handbook. AMIRA P387A Prediction and Kinetic Control of Acid Mine Drainage // Melbourne: AMIRA International. – 2002. – 42 p.
13. Овчинников Л. Н. Прикладная геохимия. – М.: Недра. – 1990. – 248 с.
14. СП 2.1.7.1386-03. 2.1.7. Почва, очистка населенных мест, отходы производства и потребления. Санитарные правила по определению класса опасности токсичных отходов производства и потребления. Санитарные правила», утв. Главным государственным санитарным врачом РФ 16.06.2003. Электронный ресурс. [http://www.consultant.ru/document/cons\\_doc\\_LAW\\_43344/](http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_43344/).
15. ГН 2.1.5.1315-03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектами питьевого и культурно-бытового водопользования», утв. Главным государственным санитарным врачом РФ 27.04.2003. Электронный ресурс. <https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4294816/4294816938.htm>.
16. ГОСТ Р 70281-2022. Охрана окружающей среды. Почвы. Классификация химических веществ для контроля загрязнения.

© С. И. Старостина, Н. В. Юркевич, П. С. Осипова, 2023