

**Т.Н. Александрова, А.О. Ромашев, У.М. Янсон**

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ЧЕРНОСЛАНЦЕВЫХ ПОРОД**

*Приведены результаты исследований по изучению возможности извлечения редких элементов из черносланцевого сырья Ленинградской области. Представлены результаты минералого-технологических исследований проб с применением методов математической статистики. Проведено исследование по выявлению возможных типоморфных ассоциаций микроэлементов в полученных концентратах. Ключевые слова: черные сланцы, редкие элементы, флотация, механоактивация.*

**П**роблема истощения разрабатываемых природных месторождений требует вовлечения в переработку новых видов сырья. По мнению многих исследователей, в ближайшее время таким источником могут стать месторождения нетрадиционного типа. Примером таких месторождений могут служить крупнообъемные залежи черных сланцев, пригодных для открытой отработки.

Черносланцевые формации широко распространены в пределах основных геотектонических структур территории России, занимая возрастную диапозон от докембрия до кайнозоя. С точки зрения геохимии черные сланцы – удивительные образования с мощными геохимическими аномалиями Р, U, Mo, V, Re, Se, Zn, Cu, Hg и ряда других редких элементов, наиболее характерные для черных сланцев элементы – Mo, U, Re и, возможно, Ag и Au [1–4].

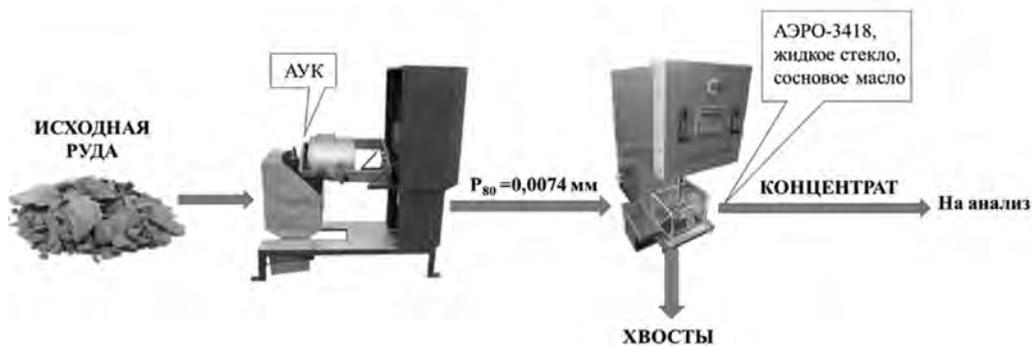
Одним из перспективных видов данного сырья являются – диктионемовые сланцы, объемные залежи которых имеется на территории Ленинградской области и стран Прибалтики, отличающиеся повышенным содержанием молибдена, ванадия, серебра, свинца, меди и других редких и рассеянных элементов. В 2009–2010 гг. ВСЕГЕИ проведено обширное опробование

диктионемовых сланцев Ленинградской области, в ходе которого были обновлены данные по концентрациям различных элементов, а так же промышленные концентрации Re (до 3,6 г/т), промышленные месторождения, которого на территории Российской Федерации отсутствуют, а так же других элементов: V, Ti, Cu, Mo, Rb, Cs, Sc, иногда Te, реже – W и др. [5, 6, 8].

Обогащение такой руды с применением известных технологий и режимов приводит к значительным потерям ценных компонентов. В связи с этим актуальной проблемой является разработка новых реагентных режимов и технологий для обеспечения эффективного, комплексного использования данного вида сырья.

Основной целью данного исследования являлось изучение принципиальной возможности обогащения с целью извлечения редких элементов из диктионемовых сланцев Ленинградской области, а так же выявление типоморфных ассоциаций микроэлементов на основании статистического анализа содержаний продуктов обогащения. Схема проведения эксперимента приведена на рис. 1.

Отобранные пробы материала измельчались в шаровой мельнице, в среде аминокислотной кислоты (АУК) при



**Рис. 1. Схема проведения эксперимента в открытом цикле**

расходе 500 г/т. Загрузка мельницы шарами составляет 45% от объема мельницы. Далее измельченный материал подвергается классификации для выделения класса крупности  $-0,074+0$  мм. Опыты по флотации проводились в слабощелочной среде ( $\text{pH} = 8-8,5$ ) со следующими реагентами: жидкое стекло – 200 г/т, сосновое масло – 40 г/т. В качестве собирателя был рассмотрен реагент Aerophine 3418 компании Cytec, содержащий диизобутилдитиофосфинат натрия, склонный к комплексообразованию. Эксперимент поставлен по плану Коно

на кубе с учетом принципа рандомизации порядка проведения. При проведении экспериментов варьировалось время механоактивации в среде АУК (интервал варьирования 5–10 мин., шаг варьирования – 2,5 мин.) и расход Aerophine 3418 (интервал варьирования 100–200 г/т, шаг варьирования – 50 г/т). Определение содержания полезных компонентов в концентратах производилось масс-спектрометрическим методом (МСМ) с полным кислотным растворением. В табл. 1 приведены некоторые данные по содержанию микроэлементов

Таблица 1

**Условия и результаты проведения эксперимента**

№ серии эксперимента	Время, мин	Расход Аеро 3418, г/т	$\gamma_k, \%$	Содержания элементов по данным МСМ, ppm							
				Ge	Y	Mo	Nb	V	La	Ce	Nd
1	10	200	35,5	1,24	29,6	17,3	13,7	234	24,8	26,9	30,6
2	5	200	30,4	1,27	30,8	10,2	6,83	201	24,4	63,3	35,5
3	10	100	45,1	1,16	12,6	16,4	6,6	256	26,1	55,1	34,2
4	5	100	35,6	1,26	18,5	26,4	6,5	273	25,7	54,8	38,2
5	10	150	29,1	1,25	25,9	19,8	12,6	489	35,5	83,7	39
6	5	150	29,7	1,33	22,9	38,5	12,3	293	24,7	48,3	36,3
7	7,5	200	42,3	1,77	5,37	72,6	14,5	575	15,5	24,4	20,1
8	7,5	100	39,4	1,45	8,89	11,6	13	603	23,5	54,5	25,8
9	7,5	150	34,8	1,42	38,8	134	11,6	804	25,9	70,4	26,8

во флотационных концентратах, на рис. 2–3 показана визуализация функции зависимости содержания Mo и V от технологических параметров.

В результате статистической обработки результатов эксперимента, в установленных пределах, были получены регрессионные уравнения ( $R^2 > 0,95$ ) зависимости содержания редких элементов во флотоконцентрате от времени механоактивации АУК и расхода собирателя Aerophine 3418. Локальные максимумы по большинству элементов находятся при времени механоактивации – 7–8 мин и расходе собирателя – 115–165 г/т.

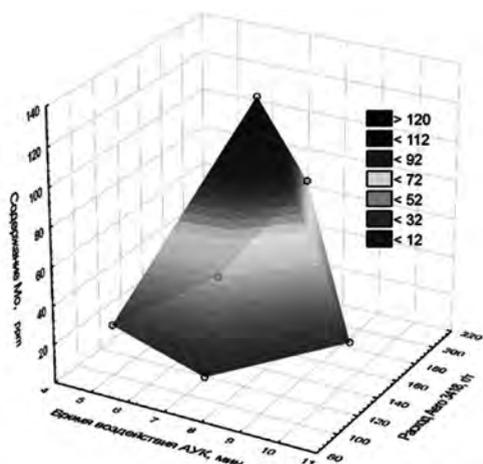
По данным МСМ также была проведена статистическая обработка с целью выявления возможных типоморфных ассоциаций микроэлементов в полученных концентратах диктионемовых сланцев, с применением критерия Newman – Keuls для сравнения выборок.

Технологические ассоциации микроэлементов выявлялись на основании 15 выборок по определенным МСМ элементам в соответствии со значением критерия Newman – Keuls для сравнения средних значений содержания микроэлементов в сформированных выборках и проверкой выборок на нормальность (Shapiro – Wilk's test). В качестве нулевой гипотезы принята гипотеза об отсутствии взаимосвязи или корреляции между исследуемыми переменными – содержаниями микроэлементов [7].

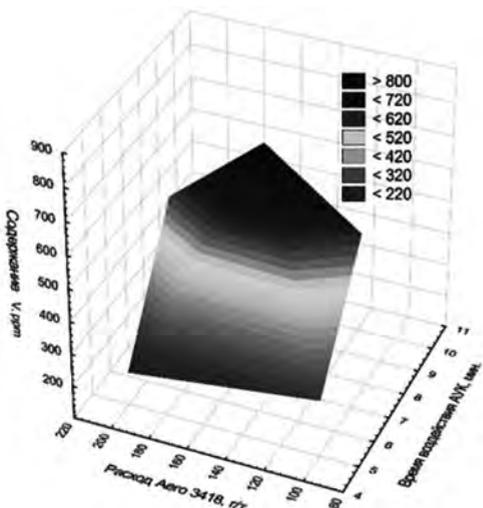
Фрагмент результатов расчета приведен в табл. 2.

Анализ статистических критериев показал, что элементы: Mn, Cr, Pb, W, Au, Sb, Zr, Mo, Sr можно считать типоморфными для флотационных концентратов пробы диктионемовых сланцев Ленинградской области.

В результате минералого-технологических исследований проб диктионемовых сланцев Ленинградской



**Рис. 2. Зависимость содержания Mo в к-те от параметров эксперимента**



**Рис. 3. V в к-те от параметров эксперимента**

области с применением методов математической статистики, выявлены некоторые технологические ассоциации микроэлементов, получение товарных соединений которых может иметь промышленное значение.

Исследования обогатимости доказали принципиальную возможность извлечения редких металлов из диктионемовых сланцев с получением товарных концентратов флотацион-

Таблица 2

## Результаты анализа на основе критерия Newman – Keuls (фрагмент)

Элемент	<i>Pd</i>	<i>Sb</i>	<i>Au</i>	<i>W</i>	<i>Pb</i>	<i>Cr</i>	<i>Mn</i>	<i>Zr</i>	<i>Mo</i>	<i>Sr</i>
<i>As</i>										
<i>Sr</i>										
<i>Mo</i>										
<i>Zr</i>										
<i>Mn</i>										
<i>Cr</i>										
<i>Pb</i>										
<i>W</i>										
<i>Au</i>										
<i>Sb</i>										
	- наличие предполагаемой типоморфной ассоциации									
	- отсутствие предполагаемой типоморфной ассоциации									

ным методом с предварительной механоактивацией для последующей их переработкой пиро- или гидрометаллургическими методами.

Полученные результаты могут служить основой для создания новых методов и комплексных технологий обогащения черносланцевого сырья.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Геохимия черных сланцев. – Л.: Наука, 1988. – 272 с.
2. Shpirt M.Ya., Punanova S.A., Strizhikova Yu.A. Trace Elements in Black and Oil Shales // Solid Fuel Chemistry. – 2007. – Vol. 41. – No. 2. – pp. 119–127.
3. Вялов В.И., Миронов Ю.Б., Неженский И.А. О металлонности диктионемовых сланцев Прибалтийского бассейна // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. – 2010. – № 5. – С. 19–23.
4. Вялов В.И., Михайлов В.А., Олейникова Г.А. Металлонность диктионемовых сланцев Прибалтийского бассейна / Литология и геология горючих ископаемых: Межвуз. науч. темат. сб. Т. 20. – Екатеринбург: Изд-во Уральского гос. горного ун-та, 2010. С. 193–199.
5. Вялов В.И., Неженский И.А., Балахонина А.С. Рудные месторождения Прибалтийского бассейна диктионемовых сланцев и фосфоритов / Концептуальные проблемы литологических исследований в России. Материалы 6-го Всероссийского литологического совещания. Т. 1 – Казань: Казан. ун-т., 2011. – С. 192–195.
6. Вялов В.И., Балахонина А.С., Гамов М.И., Попов Ю.А., Наставкин А.В. Минералого-геохимические особенности черных сланцев Прибалтики в связи с их комплексной металлонностью // Руды и металлы. – 2013. – № 6. – С. 14–18.
7. Khanchuk A.I. Rasskazov I.Y., Aleksandrova T.N., Komarova V.S. Natural and technological typomorphic associations of trace elements in carbonaceous rocks of the Kimkan noble metal occurrence, Far East // Russian Journal of Pacific Geology. – 2012. – Т. 6. – № 5. – Pp. 339–348.
8. Балахонина А.С. Рениевое оруденение диктионемовых сланцев Прибалтийского бассейна (Ленинградская область) : дис. ... к-та мед. наук. – СПб., 2014. – 125 с. **ГИАБ**

## КОРОТКО ОБ АВТОРАХ

---

Александрова Татьяна Николаевна – доктор технических наук, профессор,  
e-mail: IGD@rambler.ru,

Ромашев Артем Олегович – кандидат технических наук, ассистент кафедры,  
e-mail: romashevao@yandex.ru,

Янсон Ульяна Михайловна – аспирант, e-mail: opiop@bk.ru,  
Национальный минерально-сырьевой университет «Горный».

---

UDC 622.765

### STUDY INTO THE FEASIBILITY OF RARE ELEMENTS EXTRACTION FROM THE BLACK SHALE ROCKS

Aleksandrova T.N.<sup>1</sup>, Doctor of Technical Sciences, Professor, e-mail: IGD@rambler.ru,

Romashev A.O.<sup>1</sup>, Candidate of Technical Sciences, Assistant of Chair, e-mail: romashevao@yandex.ru,

Yanson U.M.<sup>1</sup>, Graduate Student, e-mail: opiop@bk.ru,

<sup>1</sup> National Mineral Resource University «University of Mines», Saint-Petersburg, Russia.

---

*The paper presents the research results of rare elements extraction from black shale ores of Leningrad region. Mineralogical and technological analyses of samples were conducted and their results are processed using the methods of mathematical statistics. Research to identify possible associations typomorphic trace elements in the resulting concentrates is also conducted.*

*Key words: black shales, rare elements, flotation, mechanical activation.*

#### REFERENCES

1. Yudovich Ya.E., Ketris M.P. *Geokhimiya chernykh slantsev* (Geochemistry of black shale), Leningrad, Nauka, 1988, 272 p.

2. Shpirt M.Ya., Punanova S.A., Strizhakova Yu.A. Trace Elements in Black and Oil Shales. *Solid Fuel Chemistry*. 2007. Vol. 41. No. 2. pp. 119–127.

3. Vyalov V.I., Mironov Yu.B., Nezhenskii I.A. *Mineral'nye resursy Rossii. Ekonomika i upravlenie*. 2010. № 5, pp. 19–23.

4. Vyalov V.I., Mikhailov V.A., Oleinikova G.A. *Mezhvuzovskii nauchnyi tematicheskii sbornik T. 20* (Inter-university subject collection of scientific papers, vol. 20), Ekaterinburg, Izd-vo UGGU, 2010, pp. 193–199.

5. Vyalov V.I., Nezhenskii I.A., Balakhonova A.S. *Kontseptual'nye problemy litologicheskikh issledovaniy v Rossii. Materialy 6-go Vserossiiskogo litologicheskogo soveshchaniya*. T. 1 (Conceptual problems of lithological research in Russia. VI All-Russia Lithological Conference Proceedings, vol. 1) Kazan, Kazan. un-t, 2011, pp. 192–195.

6. Vyalov V.I., Balakhonova A.S., Gamov M.I., Popov Yu.A., Nastavkin A.V. *Rudy i metally*. 2013. no 6, pp. 14–18.

7. Khanchuk A.I. Rasskazov I.Y., Aleksandrova T.N., Komarova V.S. Natural and technological typomorphic associations of trace elements in carbonaceous rocks of the Kimkan noble metal occurrence, Far East. *Russian Journal of Pacific Geology*. 2012, vol. 6, no 5, pp. 339–348.

8. Balakhonova A.S. *Renievoe orudnenie diktionemovykh slantsev Pribaltiiskogo basseina (Leningradskaya oblast')* (Rhenium mineralization of the dyctyonema shale of the Baltic Basin, Leningrad Region), Candidate's thesis, Saint-Petersburg, 2014, 125 p.



**Хочешь стать успешным – читай книги и учись.**