

УДК 622.765

У.М. Янсон, Т.Н. Александрова

НЕКОТОРЫЕ СТРАТЕГИЧЕСКИЕ МЕТАЛЛЫ В ДИКТИОНЕМОВЫХ СЛАНЦАХ И ПЕРСПЕКТИВА ИХ ИЗВЛЕЧЕНИЯ

Приведены результаты исследований по изучению перспективы извлечения стратегических металлов из диктионемовых сланцев Ленинградской области. Представлены результаты минералогических исследований проб с применением методов математической статистики.

Ключевые слова: диктионемовые сланцы, флотация, механоактивация, стратегические металлы.

В начале XXI века мир столкнулся с отрицательной динамикой изменения качества состава руд. Ввиду истощения запасов природных ресурсов возникает необходимость их комплексного использования, наиболее полного извлечения полезных компонентов из минерального сырья, а также 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. В связи с интенсивным развитием нанотехнологий черные сланцы становятся весьма привлекательны в качестве источников дорогостоящего сырья. Одним из перспективных видов данного сырья являются – диктионемовые сланцы (ДС), от более известных среднеордовикских горючих сланцев (кукерситов), имеющих промышленное значение на западе и юге Ленинградской области, ДС отличаются высокой зольностью и низким содержанием керогена. Поэтому они относятся к низкосортным горючим сланцам. Прибалтийский бассейн горючих сланцев вытянут с запада на восток почти на 300 км и с севера на юг на 50–80 км. Он охватывает обширную территорию, включая северную Эстонию, западные части Ленинградской, Псковской и Новгородской областей. Сложен осадочными по-

родами, в том числе нижнеордовикскими ДС и среднеордовикскими горючими сланцами (кукерситами).[1-3]

В исследовании металлоносности ДС Прибалтийского бассейна горючих сланцев можно выделить три этапа.

1. Послевоенные 40-е годы XX века – в рамках атомного проекта был изучен весь обширный район Прибалтийского бассейна ДС. Был выполнен подсчет запасов U, а также Ni, Mo, V и S.

2. 60-е годы XX века – проведены ревизионные исследования с целью выделения площадей для разведки крупных запасов U. Его месторождения были оценены как непромышленные.

3. Изучение металлогении ДС наступил в 2006 году и связан с полученными данные о содержании в этих отложениях рудных концентраций платиноидов, редких и других металлов [4].

На всех этапах исследования металлоносности черносланцевого сырья отмечалось, что они являются вместилищем значительных концентраций металлических и неметаллических полезных ископаемых, и подчеркивалось, что они являются комплексным сырьем, разработка которого имеет общегосударственное значение. ДС отличаются повышенным содержанием концентрации рения, урана, молибдена, ванадия и ряда других распространённых тяжёлых металлов, таких, как медь, никель, хром, марганец, свинец.

Минеральная часть сланца представлена кварцем (иногда до 60%), разной степенью окатанности зерен, калиевыми полевыми шпатами и редкими включениями кислых плагиоклазов, хлорита, апатита и опала, а также карбонатными и фосфатными конкрециями. Во ВСЕГЕИ за период 2009-2013 гг. проведено обширное исследование диктионемовых сланцев Ленинградской области, из которых были выделены следующие концентрации элементов (табл.1)[8]. Металлы, распространенные в сланцах, отнесенные к числу редких и стратегических приведены в табл. 2. [9].

Таблица 1

Средние содержания металлов в ДС, г/т

Металлы	Re	∑PЗЭ	∑МПГ	W	Ti	U	Sc	Rb	Cs	Zn	V	Mo
Мин.пром. конц.	0,045	340	0,003	35	1900	100	5	71	2,5	500	224	100
ДС	0,14	245	0,025	36,4	3409	227,3	8,1	82	3,3	763	808	183

Таблица 2

Металлы, распространенные в сланцах, отнесенные к числу редких и стратегических

Металлы, отнесенные к числу стратегических в России	Be Li	Mo		Zr		Sc	TR (Y)	Ge	Sb		Ni Co Mn Cr	Nb	Re	U
Редкие металлы, отнесенные к числу стратегических в США			Sr		Cd			Ge		Bi	V	Nb		
Металлы, присутствующие в сланцах*	Be	Mo	Sr		Cd	Sc	Y, Eu, Yb, La	Ge	Sb		V Ni Co Mn Cr	Nb	Re	U

* по опубликованным данным [Белонин и др., 1999, Торикова и др., 2005].

В настоящее время, одной из главных задач для исследователей стоит задача нахождения оптимальной схемы флотации и реагентных режимов для максимального извлечения редких металлов из черносланцевого сырья, так как обогащение такого типа руды с применением известных технологий приводит к значительным потерям ценных компонентов. Основной целью исследования было изучение возможности флотационного концентрирования редких металлов из диктионемовых сланцев Ленинградской области, а также сравнительный анализ данных полученных результатов.

Схема проведения флотационного обогащения представлена на рис. 1.

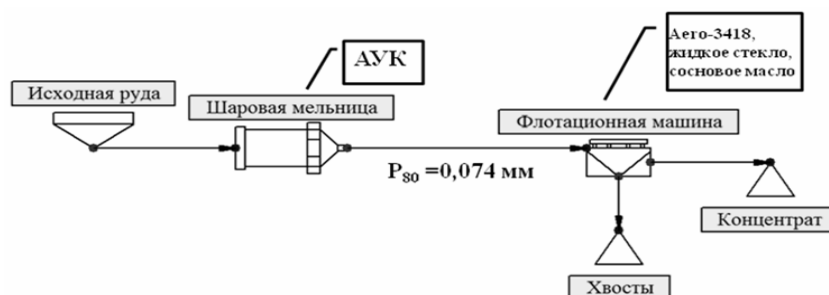


Рис. 1. Схема флотационного обогащения

Исходная руда измельчалась в шаровой мельнице с добавлением аминного реагента, далее измельченный материал подвергался классификации для выделения класса крупности - 0,074+0 мм. Опыты по флотации проводились в слабощелочной среде со следующими реагентами: депрессор — жидкое стекло 200 г/т, вспениватель – сосновое масло 40 г/т, собиратель, содержащий более 95% диизобутилдитиофосфината натрия, молекула которого содержит электронодонорные атомы серы и фосфора, что и предопределяет его склонность к комплексообразованию, а достаточно длинные алкильные радикалы обеспечивают собирательную активность.[10]

Исследования проводились с использованием метода математического планирования эксперимента. В качестве плана эксперимента был принят план Коно на кубе. Варьируемыми факторами являлись время измельчения – X_1 (5-10 мин) и расход собирателя – X_2 (100-200 г/т), а критерием оптимизации — содержание ценных компонентов в концентрате (г/т). Матрица планирования и результаты проведенных экспериментов приведены в табл. 3 (подробный пример для молибдена).

Статистический анализ результатов проводился методом факторного анализа. Главные эффекты факторов получились значимы. Предельное значение значимого эффекта = 0,4859 (границы его предела значимости от 0,2-0,7). В результате получено

Таблица 3

Матрица планирования и результаты экспериментов

№	Матрица планирования			Выходные параметры оптимизации				Y_R
	X_0	X_1	X_2	Y_1	Y_2	Y_3	Y_{CP}	
1	1	1	1	269,3	270,3	268,3	269,3	279,31
2	1	-1	1	252	252	252	252	262,83
3	1	1	-1	231,3	230,3	229,3	230,3	224,13
4	1	-1	-1	236,7	236,7	236,7	236,7	231,35
5	1	1	0	262	261	263	262	258,16
6	1	-1	0	259	259	259	259	253,52
7	1	0	1	300,7	302,7	301,7	301,7	280,86
8	1	0	-1	226	225	227	226	237,52
9	1	0	0	256,3	257,3	255,3	256,3	265,62

регрессионное уравнение для прогноза содержания Мо в зависимости от времени измельчения и расхода собирателя:

$$\beta_{Mo} = 265,62 + 2,32t + 21,67q + 5,93tq + 9,78t^2 + 6,43q^2,$$

где β_{Mo} – содержание молибдена, г/т, t – время измельчения, мин, q – расход собирателя, г/т.

На рис. 2 и 3 показана графическая визуализация функции зависимости содержания Mo и Rb от технологических параметров (t, q).

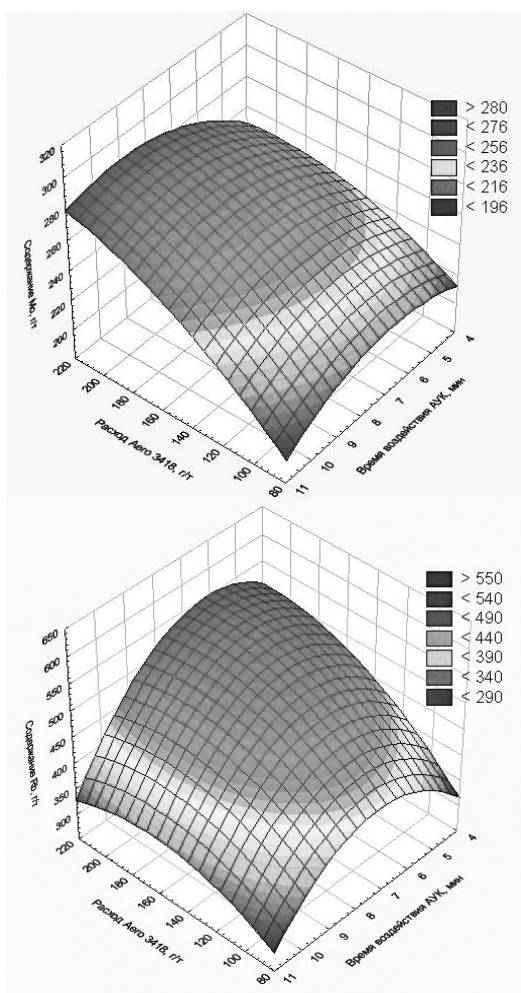


Рис. 2. Зависимость содержания Мо в концентрате от параметров эксперимента

Рис. 3. Зависимость содержания Rb в концентрате от параметров эксперимента


В результате проведенных исследований доказываемся принципиальная возможность флотационного обогащения диктионемовых сланцев для извлечения стратегических металлов. Полученные результаты свидетельствуют о важности дальнейшего совершенствования методов и технологий обогащения данного вида сырья.

В перспективе диктионемовые сланцы представляют собой промышленно значимое минеральное сырье, поэтому изучение углеродистых сланцев и оценка возможности их комплексной переработки с получением органической и минеральной составляющих достаточно актуальны.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 15-17-00017).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Геохимия черных сланцев Л.: Наука, 1988. 272 с.
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. Вялов В.И., Миронов Ю.Б., Неженский И.А. О металлоносности диктионемовых сланцев Прибалтийского бассейна // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. М.: 2010. № 5. С. 19-23.
4. Вялов В.И., Михайлов В.А., Олейникова Г.А. Металлоносность диктионемовых сланцев Прибалтийского бассейна // Литология и геология горючих ископаемых: Межвуз. науч. темат. сб. Т. 20. Изд-во Уральского гос. горного ун-та Екатеринбург, 2010. С. 193–199.
5. Ермолаев Н.П., Созинов Н.А. Стратиформное рудообразование в черных сланцах. М., 1986. 174 с.
6. Клер В.Р., Ненахова Ф.Я., Шмирт М.Я. и др. Металлогения и геохимия угленосных и сланцесодержащих толщ СССР. Закономерности концентрации элементов и методы их изучения. М., 1988. 256 с.
7. Natural and technological typomorphic associations of trace elements in carbonaceous rocks of the Kimkan noble metal occurrence, Far East / Khanchuk A.I. Rasskazov I.Y., Aleksandrova T.N., Komarova V.S. // Russian Journal of Pacific Geology. 2012. Т. 6. № 5. С. 339-348.
8. Балахонова А.С. Рениевое оруденение диктионемовых сланцев Прибалтийского бассейна (Ленинградская область): дис. к-та мед. наук. СПб., 2014. 125 с.
9. Шмирт М.Я., Рашевский В.В. Микроэлементы горючих ископаемых. М.: Кучково поле, 2010. – с. 29-40

10. Александрова Т.Н., Ромашев А.О., Янсон У.М. Исследование возможности извлечения редких элементов из черносланцевых пород. Москва: ГИАБ, № 4, 2015, 124 с. 

КОРОТКО ОБ АВТОРАХ

Александрова Т.Н. – доктор технических наук, заведующая кафедрой, igd@rambler.ru,
Янсон У.М. – аспирант, uaum01@yandex.ru,
Национальный минерально-сырьевой университет «Горный».



UDC 622.765

SOME STRATEGIC METALS FROM DICTYONEMA SHALE AND THE PROSPECTS OF THEIR EXTRACTION

Aleksandrova T.N., Head of chair; Mineral Processing Department of National Mineral Resources University «Mining», Russia,
Yanson Y.M., PhD student of Mineral Processing Department of National Mineral Resources University «Mining», Russia.

In the article the research of the extraction of strategic metals from Dictyonema shale is presented. The paper presents the research results of strategic elements extraction from black shale ores of Leningrad region. Mineralogical and technological analyses of samples were conducted. Taking into consideration the urgency of increasing the recovery of valuable components from mineral raw materials, a new collector was reviewed, its optimal consumption was defined.

Key words: dictyonema shale, flotation, mechanical activation, strategic metals.

ACKNOWLEDGEMENTS

The study was performed by the grant of Russian scientific Foundation (project No. 15-17-00017).

REFERENCES

1. Yudovich Ya.E., Ketris M.P. *Geokhimiya Chernykh slantsev* (Geochemistry of black shale), Leningrad, Nauka, 1988, 272 p.
2. Shmirt 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* (On metallogenetic dictionary Baltic shale basin), Moscow, 2010, No 5, pp. 19-23.
4. Vyalov V.I., Mikhailov V.A., *Litologiya i geologiya goryuchikh iskopaemykh* (Metallogenetic dictionary Baltic shale basin // lithology and Geology of fossil fuels): Mezhd. nauch. temat. sb. T. 20. Izd. Ural'skogo gos. gornogo un-ta Ekaterinburg, 2010. pp. 193–199.
5. Ermolaev N.P., Sozinov N.A. *Stratiformnoe rudoobrazovanie v Chernykh slantsakh* (The stratiform rudoobrazovanie in black shales). Moscow. 1986. 174.p
6. Kler V.R., Menakhova F.Ya., Shmirt M.Ya. *Metallogeniya i geokhimiya ugle-nosnikh i slantsesoderzhashikh tolsh. Zakonomernosti koncentracii elementov i metodi ikh izucheniya* (Metallogeny and Geochemistry of coal and lancasterian strata of the USSR). Moscow, 1988. 256 p.
7. *Natural and technological typomorphic associations of trace elements in carbonaceous rocks of the Kimkan noble metal occurrence* (Natural and technological typomorphic associations of trace elements in carbonaceous rocks of the Kimkan noble metal occurrence), Far East, Khanchuk A.I. Rasskazov I.Y., Aleksandrova T.N., Komarova V.S., *Russian Journal of Pacific Geology*. 2012. T. 6. № 5. pp. 339-348.
8. Balakhonova A. S. *Renievoe orudnenie diktionemovykh slantsev Pri-baltiiskogo basseina (Leningradskaya oblast')* (Rhenium mineralization dictionary Baltic shale basin (Leningrad region)): dis. ... k-ta med. nauk. SPb., 2014. 125 p.
9. Shmirt M. Ya., Rashevskii V.V. *Microelementi goryuchikh iskopaemikh* (Minerals fossil fuels). Moscow: Kuchkovo pole, 2010. 29-40 p.
10. Aleksandrova T.N., Romashev A.O., Yanson U.M. *Issledovanie vozmozhnosti izvlecheniya redkikh elementov iz chernoslanchevikh porod* (Study on the possibility of extracting rare elements from shale rocks). Moscow: GIAB, No 4, 2015, 124 p.

