

*А.И. Ханчук В.П. Молчанов, М.А. Медков,
Е.И. Медведев, Л.П. Плюснина*

***ПРОБЛЕМЫ КОМПЛЕКСНОГО ОСВОЕНИЯ
ЗОЛОТОПЛАТИНОИДНОГРАФИТОВЫХ ПОРОД
ЮГА ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА РОССИИ****

В расширении минерально-сырьевого потенциала благородных металлов Дальнего Востока России важнейшее значение приобретает поиск новых нетрадиционных источников полезных ископаемых. К их числу относятся металлоносные высокоуглеродистые метаморфические породы северной части Ханкайского террейна. В качестве уникальных аккумуляторов золота и металлов платиновой группы (МПП) здесь выступают графитовые руды месторождений Тамгинско-Тургеневской группы [1]. Эти месторождения располагают значительными запасами чешуйчатого кристаллического графита. Уникальные свойства кристаллического графита (огнеупорность, электро-теплопроводность, устойчивость к воздействию многих реагентов, высокая смачивающая и кроющая способность и т.д.) обусловили многоотраслевое использование этого вида твердого минерального сырья. Основные запасы кристаллического графита страны сосредоточены в месторождениях Дальнего Востока, в частности, объектах Тамгинско - Тургеневской группы. Запасы их достаточны как для удовлетворения внутренних нужд, так и экспорта. Однако графитовые залежи не разрабатываются по причине плохой обогатимости руд. Освоение приморских графитовых объектов может начаться только после создания экологически чистой малоотходной технологии переработки минерального сырья с максимально полным извлечением полезных компонентов, в первую очередь графита, золота и МПП.

*Работа выполнена при финансовой поддержке грантов ДВО РАН: проекты №№ 15-ИН-09, 09-III-A-08-446, 09-05-98545-p_восток_a

Проявления графитовой минерализации на юге Дальнего Востока сосредоточены в пределах полосы, вытянутой в субмеридиональном направлении почти на 100 км при ширине 3-5 км. Наиболее крупные объекты этой площади – Тамгинское, Тургеневское и Иннокентьевское месторождения (рис.1). В их строении принимают участие переслаивающиеся биотит-полевошпат-графитовые, гранат-биотит-полевошпат-графитовые и биотит-мусковит-полевошпатовые сланцы с мраморами, скарнами и инъекциями биотитовых и лейкократовых гранито-гнейсов. Наряду с ними отмечаются маломощные (до 1 м) дайки лампрофиров. Установлена тесная связь БМ с проявлением графитизации в пределах изученной площади [1, 2]. Это подтверждается измеренной экспериментально высокой сорбционной емкостью графита в отношении золота и платины [3]. Известно, что БМ образуют устойчивые металлоорганические комплексы, что затрудняет их извлечение из углеродистых пород. В ходе экспериментального изучения хемосорбции золота и платины на графит были получены данные о замещении водородных вакансий в ароматическом кольце металлами. Возникающие при этом металлоуглеродные связи являются наиболее устойчивыми, что еще более затрудняет выделение металлов при обогащении. Помимо этого графит является химически термостойким минералом, что дополнительно осложняет задачу извлечения БМ из подобных пород.

Графит в породах присутствует как в рассеянном дисперсном состоянии, так и в виде мономинеральных прожилков и гнезд [3]. Наиболее обильная графитизация развита по плоскостям сланцеватости гранито-гнейсов. Графит в этих прожилках присутствует в виде чешуек от 1 до 5 мм. При изучении микроструктуры графита на атомно-силовом микроскопе выявлено его глобулярное строение. ИК-спектроскопия подтвердила отсутствие аморфного углерода, что объясняется высокой степенью метаморфизма изученных пород [4].

Самородное золото чаще всего приурочено к графитовым прожилкам и скарновым породам [3]. В графитовой руде, наряду со связанным невидимым золотом, присутствует микроскопическое самородное золото в виде зерен размером 70-100мкм, имеющих сфероидную, реже пластинчатую форму.



Рис. 1. Местоположение Тургеневского месторождения графита

При этом наблюдаются сростания графита с видимым золотом (рис. 2). Исследование с применением методов сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) показало, что золото в этом случае имеет высокие значения пробности с переменным содержанием (мас.%) основных макро компонентов: Au - 93.3-100, Ag - 0 - 3.5, Cu - 0-6.2. Анализ состава графита, включенного в сфероид, обнаружил присутствие Cl (0.25-2.5), O (27.4-28.4), K (0.2-1.7), Si (0.3-0.5), Au (0.5-2.1) при содержании C 67-71.6 мас.%. Такой состав графита отражает химический состав высокотемпературного метаморфического флюида. Неоднородность состава золота и графита при съемке в разных точках кристаллов, глобулярная микроструктура графита указывает на возможность их кристаллизации из газового флюида при участии хлоридной компоненты и кислорода в газовом транспорте металлов [5].



Рис. 2. Сфероид самородного золота с включением графита

Скарновое золото по своим характеристикам (морфологии, гранулометрии и химическому составу) заметно отличается от своих аналогов из графитоносных прожилков. Так, скарновому золоту более всего присущи комковидно-губчатые формы. Размеры зерен достигают 1,0 мм.

Существенно меняется их химизм - доля Ag увеличивается до 15 масс. %, соответственно уменьшается прощность. Изучение скарновых золотин методами СЭМ выявило присутствие на их поверхности наноразмерных углеродистых трубчатых образований. Длина их достигает 40 мкм, диаметр – 4-5 мкм.

Целью нашей работы является изучение распределения золота в процессе предварительного обогатительного передела, а также на различных стадиях пиро-гидрометаллургических процессов. В качестве объектов исследования избраны представительные пробы наиболее распространенных в пределах месторождений типов пород, составы которых приведены в табл. 1. Содержание золота в них (г/т) предварительно определялось методом атомно-эмиссионной спектроскопии с предварительным фторидным разложением в Институте неорганической химии СО РАН: проба 04/29-1.45, 04/34-1.5, 04/34а-2.23.
Таблица 1

Химический состав пород (мас. %), пород, используемых при технологических экспериментах

Компоненты	МТ-04/50	МТ-04/34	МТ-03/1а	МТ-03/3	МТ-04/29
SiO ₂	70,82	50,52	38,61	38,56	43,07
TiO ₂	0,22	1,23	0,02	0,32	0,39
Al ₂ O ₃	12,61	13,99	20,19	8,95	5,56
Fe ₂ O ₃	0,32	0,69	0,69	2,18	0,36
FeO	0,26	7,08	0,64	0,85	3,97
MnO	0,02	0,13	0,02	0,06	0,13
MgO	0,32	8,86	0,56	2,16	1,53
CaO	3,04	9,96	4,12	2,51	25,24
Na ₂ O	0,95	1,84	2,18	1,83	0,49
K ₂ O	7,9	3,02	2,92	1,58	0,15
P ₂ O ₅		0,62		Сл.	0,43
H ₂ O ⁻	0,1	Сл.	0,2	5,97	Сл
H ₂ O ⁺	0,98	1,15	2,16		3,98
C	2,08	0,53	27,41	34,57	13,95
Cr ₂ O ₃		0,3			0,26
сумма	99,62	99,65	99,72	99,54	99,51

Примечание. 04/50 – графитизированный лейкократовый гранито-гнейс, 04/34 – лампрофир, 03/1а- графитовый метасоматит по биотитовому гранито-гнейсу, 03/3 – биотит-полевошпатовый сланец, 04/29 – кварц-карбонат-графитовый метасоматит. Анализы выполнены в ДВГИ ДВО РАН.

Анализ золота физическими методами ионной масс-спектрометрии (IMS) и нейтронно-активационным (НАА) в Институте химии ДВО РАН показали более высокие значения концентраций Au: 04/29- 15.2 (НАА), 15.0 (IMS), 04/50- 55 г/т (НАА). Подобное расхождение в результатах анализа золота различными методами обусловлено значительными потерями в ходе химпробоподготовки за счет выделения летучих металлорганических комплексов. Ранее было отмечено, что оптимальные содержания золота устанавливаются физическими методами, не требующими предварительного химического разложения [2].

Первоначально изученные образцы измельчали до крупности - 0,044 мм, а затем флотировали на лабораторной флотомашине в одну стадию в течение 10–30 минут, без перечистки

Таблица 2

Результаты флотации крупнообъемных проб

№ пробы	т,	Продукт	Выход, %	Содержание	Извлечение
---------	----	---------	----------	------------	------------

	мин			Аи, г/т	Аи, %
МТ-04/34	20	пенный	20,8	6,68	92,6
		камерный	79,2	0,14	7,4
		исходный	100	1,5	100
МТ-04/34а	20	пенный	36,1	4,32	69,9
		камерный	63,9	1,05	30,1
		исходный	100	2,23	100
МТ-04/34 а	30	пенный	52,0	3,7	87,3
		камерный	48	0,64	13,7
		исходный	100	2,23	100
МТ-04/29	10	пенный	11,5	3,1	23,8
		камерный	88,5	1,29	76,2
		исходный	100	1,5	100
МТ-04/50	30	пенный	50,4	12,1	11,1
		камерный	49,6	98,6	88,9
		исходный	100	55,0	100

Примечание: Содержания Аи определены методом нейтронно-активационного анализа с калифорниевым источником нейтронов. Анализы выполнены в ИХ ДВО РАН

и контрольной флотации. При этом в качестве вспенивателя использовалось сосновое масло, а в качестве собирателя – длинноцепочечный амин.

При флотации пробы МТ - 04/50 основная масса золота концентрировалась в камерном продукте (~ 90%), а при флотации пробы МТ - 04/34 – переходила в пенный продукт. После магнитной и электромагнитной сепарации хвостов флотации пробы МТ - 04/50 выделена неэлектромагнитная фракция с содержанием Аи 235,6 г/т. В исходной пробе концентрация Аи составляла 55 г/т, в хвостах флотации – 98,6 г/т. При флотации в тех же условиях пробы МТ - 04/34а основная масса золота перешла в пенный продукт. Получен флотационный концентрат с содержанием золота 6,2 г/т (табл. 2).

Извлечение золота из концентратов, содержащих значительные количества углерода, представляет собой, как уже отмечалось, довольно трудную задачу. Углеродсодержащие золотые концентраты относятся к упорным видам сырья, в частности, из-за больших потерь реагентов, например, цианистого

Таблица 3

Результаты выщелачивания пробы МТ - 03/03

Исходный	Концентрация	Извлечение	Концентрация
----------	--------------	------------	--------------

материал	Au в растворе выщелачивания, г/л	Au в раствор, %	тиомочевины в растворе выщела- чивания, г/л
50 г пробы + 50 г золотоносного концентрата	0,098	89,9	49,47
100 г золотоносно- го концентрата	0,194	89,2	49,5

натрия и золота, обусловленных сорбцией последних. Сорбция золота из цианистых растворов на различных углеродных материалах изучена достаточно полно [6]. Как правило, для десорбции золота используют кислые растворы тиомочевины. В то же время кислые растворы тиомочевины предложено использовать для выщелачивания золота непосредственно из концентратов [6].

Для того чтобы оценить потери золота и тиомочевины при выщелачивании графитсодержащих концентратов, нами приняты исследования модельных систем. С этой целью в графитсодержащие образцы с высоким содержанием углерода (МТ-03/03) вводилось дополнительное количество золота в виде золотоносных концентратов. Смесь из 50 г графитсодержащей породы и 50 г золотоносного концентрата с содержанием золота 868 г/т выщелачивали раствором, содержащим 100 г/л тиомочевины, 10 г/л серной кислоты, 20 г/л персульфата аммония при комнатной температуре в течение 5 часов при Т:Ж=1:3. Кек дважды промывали: первый раз исходным раствором тиомочевины, а второй раз – водой при Т:Ж=1:1. Как показали проведенные исследования, потерь золота и тиомочевины при выщелачивании указанной смеси не наблюдалось (табл. 3). Отсюда следует, что кислые растворы тиомочевины предпочтительнее цианистых растворов для выщелачивания золота из концентратов с высоким содержанием углерода.

Для концентрирования золота из проб с низкими его содержаниями использовался метод фторирования. В частности, известно, что при фторировании гидродифторидом аммония некоторых видов минерального сырья часть элементов, входящих в состав минералов, удается перевести либо в возгоны, либо в растворимое состояние. Флотационный концентрат пробы МТ - 04/34а с содержанием Au 6,2 г/т подвергали фторированию гидродифторидом аммония при нагревании со скоростью 2 град/мин

до 600 °С. В результате этой операции в возгон перешли фтористый аммоний и гексафторосиликат аммония. Остаток подвергли выщелачиванию водой. Из пульпы путем декантации выделен осадок, выход которого составил 16,5%. Содержание Au в осадке – 38 г/т.

Одновременно была предпринята попытка удаления углерода из графитоносного сырья вместе с кремнием в процессе фторирования. Бифторид аммония при нагревании разлагается при температуре ~ 230 °С. До достижения этой температуры успевает профторироваться кремний, но не углерод. С целью повышения температуры фторирования в шихту добавляли оксид трехвалентного железа. При фторировании этой шихты происходит образование фторферрата аммония, который, разлагаясь при температуре выше 400 °С, успевает профторировать углерод (графит). После такой обработки образца с содержанием углерода ~ 30% на дифрактограмме остатка отсутствовали линии графита. В нелетучем остатке присутствовали главным образом две фазы - гематит и трифторид железа.

Таким образом, для скорейшего освоения Тургеневского, Тамгинского и Иннокентьевского месторождений графита необходимо осуществить комплекс исследований по созданию экологически чистой ресурсосберегающей технологии обогащения. В качестве первого шага в этом направлении предложен наиболее перспективный с точки зрения экологии метод использования тиомочевины для концентрирования золота вместо цианидов, обычно применяемых в золотодобыче.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ханчук А.И., Плюснина Л.П., Молчанов В.П. Первые данные о золото-платиноидном оруденении в углеродистых породах Ханкайского массива и прогноз крупного месторождения благородных металлов в Приморском крае // ДАН. 2004. Т. 397. № 4. С. 524-529.
2. Ханчук А.И., Плюснина Л.П., Молчанов В.П. и др. Благородные металлы в высокоуглеродистых метаморфических породах Ханкайского террейна, Приморье // Тихоокеанская геология. 2007. Т. 26. № 1. С. 70-80.
3. Ханчук А.И., Молчанов В.П., Медведев Е.И. и др. Микропарагенезисы золота и углеродистого вещества в графитоносных породах Тургеневского месторождения (Приморье) // Наногеохимия золота. Владивосток: Дальнаука, 2008. С. 33-36.

4. *Мишкин М.А., Ханчук А.И., Журавлев Д.З. и др.* Первые данные о Sm-Nd систематике метаморфических пород Ханкайского массива // ДАН. 2000. Т. 374. № 6. С. 813-815.
5. *Паддефет Р.* Химия золота. М.: Мир, 1982. 264 с.
6. *Меретуков М.А., Орлов А.М.* Металлургия благородных металлов. Зарубежный опыт. М.: Metallurgia, 1991. 415 с. **ГЛАВ**

Коротко об авторах

Ханчук А.И. - академик, директор,
Молчанов В. П. – кандидат геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник,
Медведев Е.И. – младший научный сотрудник,
Плюснина Л.П. – доктор геолого-минералогических наук, зав. лабораторией,
Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, г. Владивосток,
E-mail: Vpmol@mail.ru
Медков М.А. – доктор химических наук, зав. лабораторией,
Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток.
E-mail: etcih@mail.ru

