

Металлургия и обогащение Metallurgy and mineral

УДК 622.73; 553.493

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ БЛАГОРОДНЫХ И РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ ИЗ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ПОРОД

Т.Н.АЛЕКСАНДРОВА, *д-р техн. наук, профессор, alexandrova10@gmail.com*

Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», Санкт-Петербург, Россия

Е.Г.ПАНОВА, *д-р геол.-минерал. наук, профессор, e.panova@spbu.ru*

Санкт-Петербургский государственный университет, Россия

Приведены результаты минералого-технологических и геохимических исследований черносланцевых пород. Черные сланцы рассматриваются в качестве нового перспективного и нетрадиционного источника благородно- и редкометалльного сырья. Показано, что коллоидно-солевая фракция (нанодисперсия) с размером частиц менее 1000 нм составляет до 3 % по массе проб черных сланцев и извлекается водой при специально подобранных условиях. Использование воды вместо химически активных реагентов гарантирует отсутствие растворения минеральной матрицы и наиболее полно отражает коллоидно-солевую составляющую проб. Полученные результаты определяют направления создания новых методов и технологий обогащения углеродистого сырья при комплексном освоении твердых полезных ископаемых в горно-промышленных и нефтепромысловых районах России.

Ключевые слова: черные сланцы, углеродистое вещество, благородные металлы, редкие элементы, флотация, нанодисперсия.

Введение. Проблема переработки труднообогатимых (упорных) руд актуальна для всех без исключения стран, осуществляющих добычу благородных металлов из рудного сырья. Перспективы расширения добычи благородных и редких металлов зависят от существующей ресурсной базы, ее качества и возможности расширения. В последние годы были открыты комплексные благороднометалльные (БМ) месторождения в углеродсодержащих толщах, которые рассматривают как новый перспективный источник золота, платины и других полезных элементов [10]. Для освоения открытых на Дальнем Востоке месторождений углеродистых руд [8, 11] необходимо осуществить комплекс исследований по созданию технологий переработки углеродсодержащих пород с максимально полным извлечением полезных компонентов, в первую очередь графита, золота и металлов платиновой группы.

Черные сланцы в настоящее время рассматриваются в качестве нового перспективного и нетрадиционного источника благородно- и редкометалльного сырья. Вместе с тем, как справедливо отмечает ряд исследователей, степень их изученности пока фрагментарна [1-3, 5]. Можно предположить, что присутствие в значительных количествах минералов платиновой группы и рения – типоморфная особенность данных месторождений, подтверждающая не только обоснованность их выделения в качестве самостоятельной «черносланцевой благородно-редкометалльной формации», но и существенно увеличивающая их практическую значимость и рентабельность освоения уже в ближайшей перспективе.

Вопросы условий формирования черносланцевых рудоносных толщ и, особенно генезиса развитого в них оруденения, относятся к разряду остродискуссионных из-за недостаточной изученности, что сдерживает его эффективные поиски и оценку. До сих пор нет единого мнения о формах нахождения благородных и редких металлов, а также об эффективных методах определения их реальной концентрации в окисях и гидроокисях железа, минералах глин, слюдах, хлоритах, алуниите, кварце-халцедоне, ярозите, некоторых других минералах-носителях, а также в углисто-битумных включениях в сланцах.

Черносланцевые руды исследуемых объектов относятся к категории высоко упорных и требуют специальных технологических подходов. Для обоснования эффективных методов обогащения исследовались варианты флотационного и экстракционного выделения ценных микроэлементов.

Объекты и методы исследования. Изучали углеродистые сланцы Кимканского проявления благородной Au-Pt-минерализации (Дальний Восток), диктионемовые сланцы Ленинградской области.

В составе пробы углеродистых сланцев Кимканского проявления преобладают филлитовидные мусковит-графит-кварцевые сланцы с переменным содержанием мусковита, графита и кварца, реже наблюдаются хлорит-серицит-кварцевые филлиты (общее название – черные сланцы). Состав сланцев: мусковит 5-20 %, кварц 25-70 %, графит 5-40 %, биотит 5-10 %, серицит 0-35 %. Рудные минералы: магнетит и метапирит в виде вкрапленности: 0- 5 %. Акцессорные минералы: циркон, лейкоксен, сфен, ксенотим, монацит, рутил, апатит, ортит. Графит представлен тонкими чешуями 0,01-0,02 мм и их пакетами, чаще землистыми агрегатами 0,01-0,05 мм нередко распределен во всех породообразующих минералах, особенно в слюдах. Черные сланцы интенсивно изменены послойной, реже секущей кварцевой и мусковит-кварцевой инъекцией, включающей рудную минерализацию. Метасоматиты образуют гнездовидные, прожилково-гнездовидные, прожилково-линзовидные обособления мощностью 0,2-25 мм. Размер зерен слагающего их гранобластового кварца II – 0,1-2 мм, чешуи мусковита 0,1-1 мм. Строение гидротермально-метасоматических образований и их взаимоотношения со сланцами наблюдались в прозрачных шлифах. Метасоматиты сложены гранобластовым кварцем прозрачным и серовато-прозрачным, либо мусковит-кварцем, что характеризует их как высокотемпературные образования грейзенового типа [12].

Диктионемовые сланцы Ленинградской области принадлежат к нетрадиционным типам минерального сырья, которое можно отнести к упорным весьма бедным рудам урана, долгое время считающимися нерентабельными для отработки, учитывая также современные требования к экологии. В составе породы обнаружены глинистые минералы (каолинит, гидрослюда, монтмориллонит, хлорит), обломки песчано-алевритовой размерности (кварц, полевой шпат, апатит) и аутигенные минералы (антраконит, гипс, гипс-ангидрит, пирит, кремнистые и фосфатные конкреции). Кроме того, были диагностированы единичные зерна золота, платины, редкоземельных минералов. Доля органической составляющей меняется от 6 до 15 %. В сланцах региона отмечены аномальные и повышенные содержания для U, V, Mo, Ni, Zn, Pb и благородных металлов, а также ряда других ценных и элементов-спутников, в частности РЗЭ (до 200 г/т), которые из-за сложностей извлечения ранее не представляли промышленного интере-

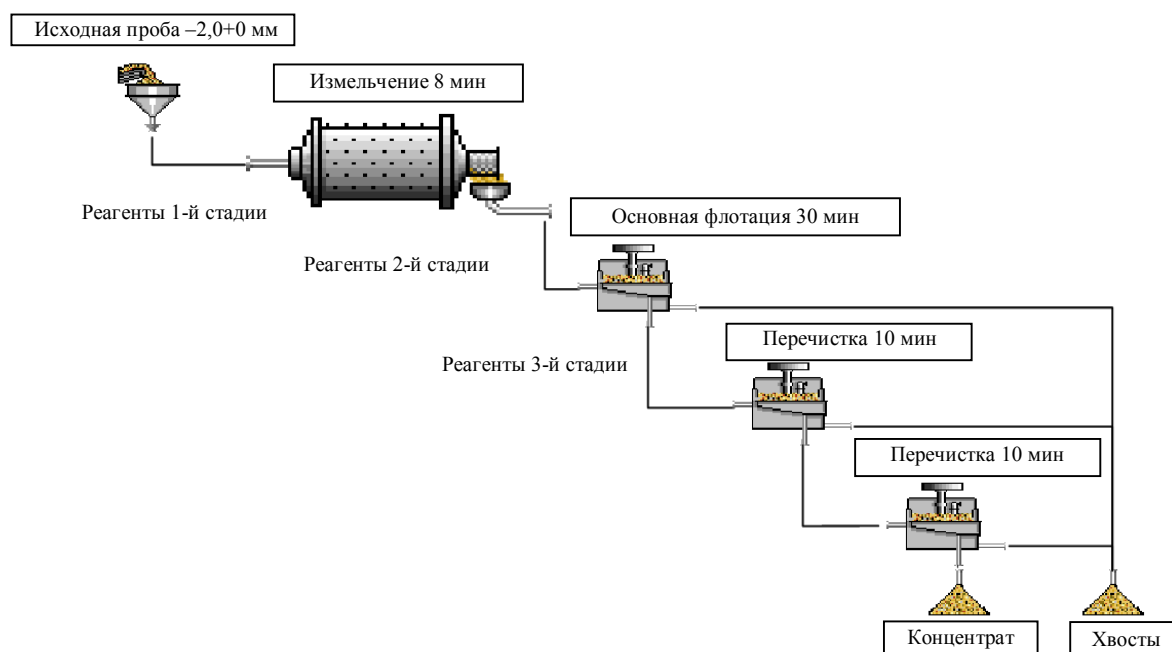


Рис.1. Схема углеродной флотации

Результаты флотационного обогащения по схеме углеродной флотации (рис.1)

Продукты	Выход		Среднее содержание элементов, г/т						Минералогический анализ продуктов флотации
	г	%	Ag	Cd	Sn	Sb	Pt	Pb	
Основной углеродный концентрат	473,5	15,9	2	4,3	8,3	43,7	0,01	40,3	Графит ~ 55 % Мусковит ~ 40 % Кварц ~ 5 % Пирит, лимонит, метапирит
Хвосты	2510	84,1	–	–	–	44,3	–	17,3	Графит-кварцевые сланцы ~ 20 % Мусковит-графит-кварцевые сланцы ~ 30 % Графит ~ 10 % Мусковит ~ 10 % Кварц ~ 30 %
Итого	2983,5	100							

са. Однако в последние годы дефицит отмеченных металлов требует комплексного подхода к переработке подобных металлоносных образований, который может быть решен на основе подхода к ним как полиметалльному сырью [9].

Исследования по обогащению углеродистых пород проводили по следующим направлениям:

1. Углеродная флотация с применением неионогенных и катионных собирателей (рис.1, табл.1).

2. Последовательная сульфидно-графитовая флотация из хвостов гравитационного обогащения (рис.2).

3. Выделение нанофракций из исходного сырья.

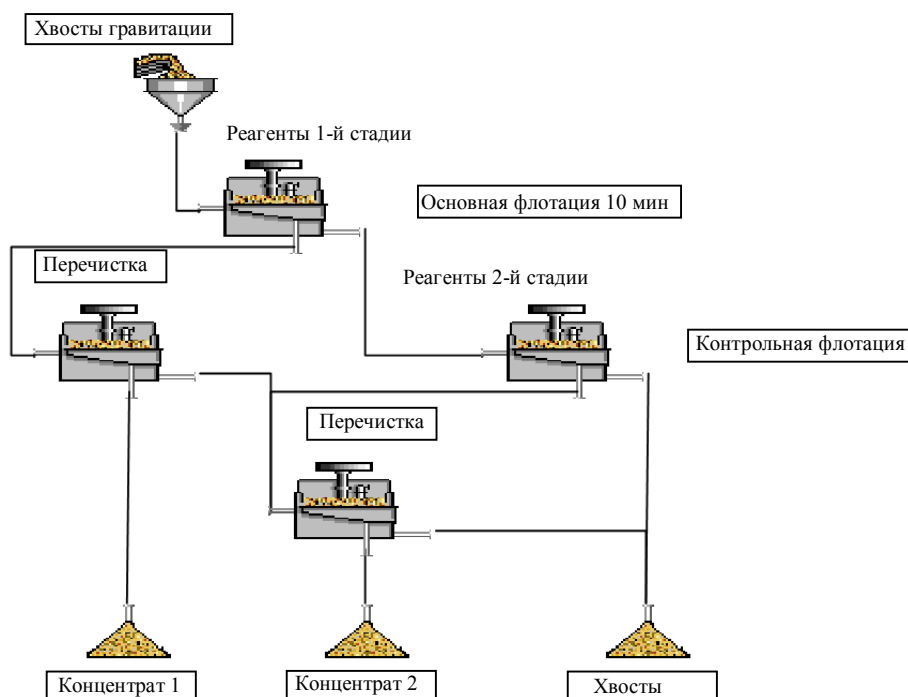


Рис.2. Последовательная сульфидно-углеродная флотация из хвостов гравитационного обогащения

Подготовка технологических проб к обогащению включала операции дробления, сокращения и отбора навесок для технологических исследований и химических анализов. Эксперименты по гравитационному обогащению осуществляли на серийном лабораторном оборудовании: концентрационный стол СКЛ-2; центробежный концентратор Knelson, флотационное обогащение – на флотационной машине «Laarmann Flotation Bench Test Machine». Флотационное извлечение графитсодержащих продуктов проводили с использованием длинноцепочных аминов, керосина, кремнефтористого натрия и соснового масла в различных рН-средах, создаваемых известью и серной кислотой. Анализ продуктов обогащения проводился атомно-абсорбционным, рентгенофлуоресцентным методом. Минералого-петрографические исследования проводились с использованием оптических электронно-микроскопических методов с рентгеноспектральным микроанализом (РЭМ-РСМА).

При анализе нанофракций порода дробилась и истиралась до размера частиц < 75 мкм. Одна часть пробы анализировалась по нанотехнологической методике, другая – по стандартной схеме «полного» разложения с применением концентрированных азотной, фтороводородной и хлорной кислот. Анализ растворов проводился методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на приборе «ELAN-6100 DRC» фирмы «PERKIN ELMER».

Результаты и обсуждение. Таким образом, последовательная сульфидно-углеродная флотация на хвостах гравитации является приемлемым методом для доизвлечения благородных металлов. Анализ данных по сульфидной флотации исходной пробы показывает невысокое извлечение серебра, что позволяет предположить его присутствие в гравитационно-извлекаемых формах. Платиноиды и рений частично извлекаются в графитовый концентрат, золото – гравитационными методами с доизвлечением тонкодисперсного и ассоциированного с сульфидами – флотацией. Результаты флотационного обогащения углеродистых сланцев приведены в табл. 1-2 и на рис.3.

Таблица 2

Результаты флотационного обогащения по схеме сульфидно-углеродной флотации (рис.2)

Продукт	Выход		Содержание г/т
	г	%	
Основной углеродный концентрат	31,23	3,96	Pt – 0,03 г/т (рис.3, а)
Промежуточный продукт основной флотации	28,44	3,61	–
Сульфидный концентрат	25,29	3,21	Ag – 4,5 г/т (рис.3, б)
Хвосты	702,5	89,21	–
Итого навеска	787,46	100,0	

Вопрос о формах нахождения микроэлементов в минералах и горных породах имеет важное значение как для геохимиков, так и для химиков-аналитиков. Значительная часть химических элементов входит в минералы в качестве изоморфных примесей, замещая макрокомпоненты в кристаллической решетке. Некоторые из них накапливаются в газовой-жидких включениях, а часть находится в коллоидно-дисперсной форме в поровом пространстве породы. Кроме того, известно, что для ряда химических элементов состояние рассеяния является основным. При этом, чем ниже среднее содержание химического элемента в земной коре, тем больше его доля в дисперсной форме [7]. Необходимо отметить, что химические элементы, находящиеся в сверхдисперсной форме, никогда прежде не рассматривались как самостоятельные элементы системы поиска месторождений редких и рассеянных элементов и не выделялись при обогащении руд, в то время как именно они могут являться наиболее подвижными, легко и наиболее биоактивными в различных экосистемах [13].

Проведенные эксперименты по выделению нанофракций (НФ) горных пород показали, что их количество составляет для проб черных сланцев до 3 % по массе. Полный анализ на-

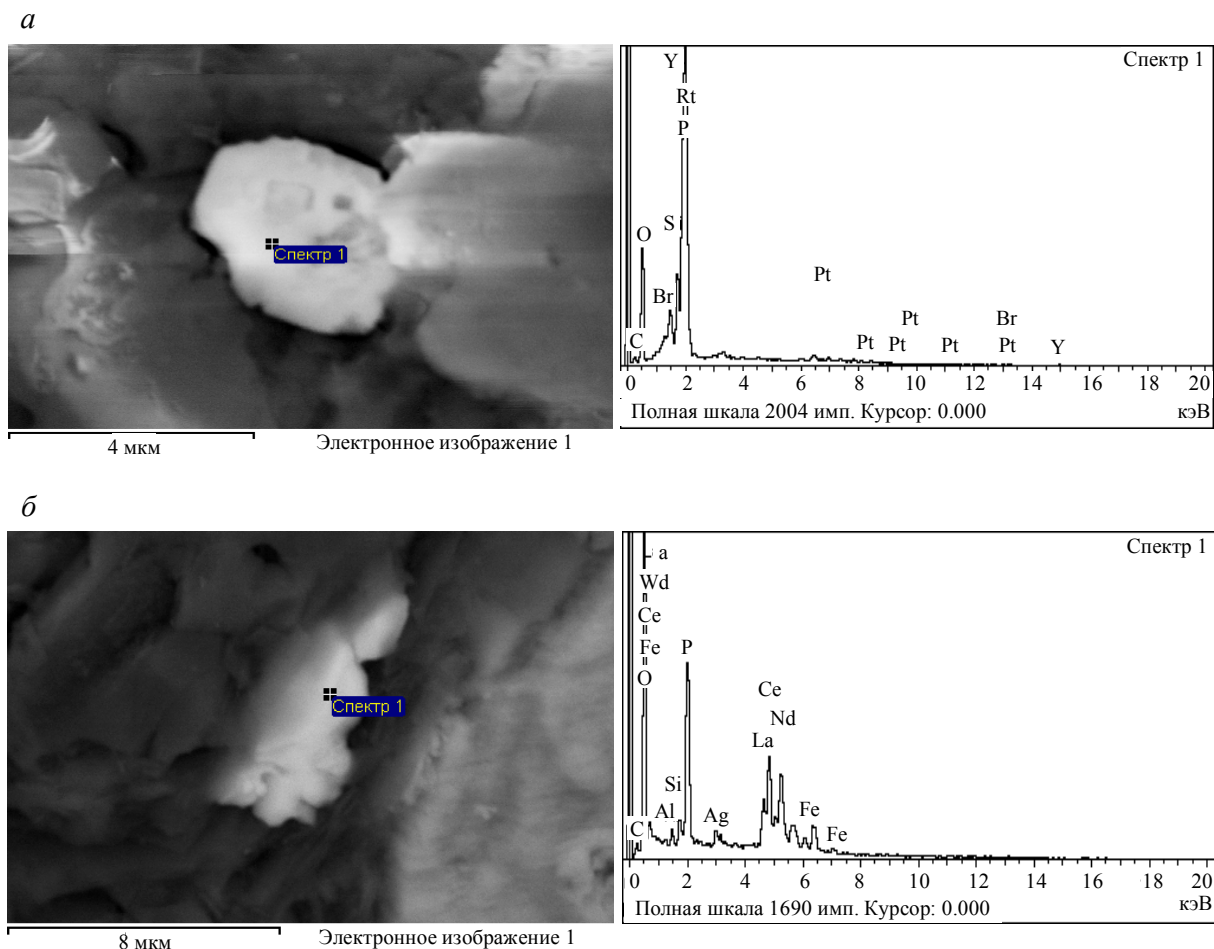


Рис.3 Микрофотографии включений благородных и редких металлов во флотационные концентраты: а – микровключения в углеродный концентрат; б – микровключения в сульфидный концентрат

нофракций на породообразующие оксиды и микроэлементы показал, что они на 99 % по массе состоят из породообразующих компонентов, а на микроэлементы приходится до 1 % по массе. Коэффициент накопления (K) рассчитывался как отношение содержания элемента в НФ к содержанию в пробе в целом.

Исследования углисто-глинистых сланцев ордовика Ленинградской области и сравнение содержаний химических элементов в валовой пробе и ее НФ показали, что в нанодифракции накапливается ряд элементов (табл.2). Ассоциация химических элементов и обогащенность ими НФ меняется в пространстве и в разрезе толщи. Как следует из таблицы, коэффициент накопления имеет наиболее высокие значения для Li, Sc, S, B, V, Cr, U, Th, Pb, Zn, As, Sb. В нанодифракции накапливается от 1,5 до 20 раз больше миграционно-способных форм химических элементов [7, 9].

Таблица 3

Содержание микроэлементов в валовой пробе сланца и ее нанодифракции

Материал	Элемент, г/т											
	Li	Sc	S	B	V	Cr	U	Th	Pb	Zn	As	Sb
Проба сланца (ПС)	14	11	25	63	1006	72	118	11	41	111	88	18
Нанодифракция (НФ)	250	241	337	344	2600	165	283	21	88	197	133	26
K (НФ/ПС)	17,9	21,9	13,5	5,5	2,6	2,3	2,4	1,9	2,2	1,8	1,5	1,4

Интересно оценить информативность анализа нанофракций пород черносланцевых формаций при оценке их благороднометалльного потенциала. В табл.4 приведены результаты анализа содержания в черных сланцах благородных металлов, выполненные с использованием традиционной схемы полного разложения и нанотехнологической схемы.

Таблица 4

Среднее содержание благородных металлов и рения в черных сланцах

Материал	Элемент, г/т			
	Au	Pt	Pd	Re
Проба сланца (ПС), $n = 89$	0,0041	< 0,04	0,021	0,045
Нанофракция (НФ), $n = 89$	0,016	0,11	0,23	0,59
$K = (НФ/ПС)$	3,9	2,7	10,9	13,1

Анализ результатов табл.4 показал, что содержания элементов в коллоидно-солевой составляющей проб черных сланцев могут вызвать промышленный интерес, а экологически безопасная схема их извлечения представляется рентабельной с учетом отсутствия затрат на восстановление окружающей среды при их переработке.

Таким образом, с использованием флотационных методов обогащения при обоснованных реагентных режимах возможна эффективная концентрация микровключений благородных и редких металлов.

Коллоидно-солевая фракция (нанофракция) с размером частиц менее 1000 нм составляет до 3 % по массе проб черных сланцев и извлекается водой при специально подобранных условиях. Использование воды вместо химически активных реагентов гарантирует отсутствие растворения минеральной матрицы и наиболее полно отражает коллоидно-солевую составляющую проб. Анализ нанофракции проб в отличие от анализа пробы в целом позволяет значительно расширить круг определяемых элементов и получить достоверную информацию на сверхнизких уровнях их концентраций. Коллоидно-солевая фракция по химическому составу представлена широким кругом химических элементов – петрогенных, редких и рассеянных, содержание которых неодинаково для различных типов пород. Углубленное изучение химических элементов в состоянии рассеяния может стать важной составляющей при разработке геохимических методик поиска редких и рассеянных элементов. Исследования в этой области, в первую очередь, ограничены возможностями аналитической техники, так как предполагают работу на сверхнизких уровнях концентраций [14].

В целом, на основе геохимических и технологических исследований лабораторных проб углеродистых сланцев, выявлены некоторые распространенные ассоциации микроэлементов, получение товарных соединений которых может иметь промышленное значение:

- ассоциации халькофильных элементов, обусловленные накоплением их на восстановительных или сероводородных барьерах, включающие U – Se – Mo – Pb – Zn – Re – Ag, причем, Mo, U, Se имеют наибольшие содержания (по отношению к фоновым);
- технологические ассоциации благородных металлов Au-Ag, платиноиды и платиноидные металлы (Pt – Pd – Ir – Os);
- некоторые ассоциации, например Ni – Cr – Co, возникшие, по-видимому, вследствие значительных массивов основных и ультраосновных пород в областях питания наблюдаются как в гравитационных, так и во флотационных концентратах. Из ассоциаций с повышенным содержанием Mo – Re – Ag – Hg – Pb – Zn – Sn в сланценосных толщах наибольшая степень обогащения (по отношению к их фоновым концентрациям) выявлена для Mo.

По вещественному составу руд, структурным особенностям черносланцевых блоков, исследуемые объекты ассоциируются с крупными большеобъемными золоторудными месторождениями, относящимися к черносланцевой формации: 1) рассеянное, тонковкрап-

ленное состояние благороднометалльной минерализации; 2) наличие в составе рудовмещающих пород углеродистого вещества; 3) присутствие в составе руды самородных металлов (молибден, свинец, цинк, висмут, а также золото и платиноиды).

Полученные результаты определяют направления создания новых методов и технологий обогащения углеродистого сырья при комплексном освоении твердых полезных ископаемых в горно-промышленных и нефтепромысловых районах России.

Работа выполнена в рамках гранта Российского научного фонда (РНФ) № 15-17-00017.

ЛИТЕРАТУРА

1. Буряк В.А. Генезис, закономерности размещения и перспективы золото- и платиноносности черносланцевых толщ / В.А.Буряк, Б.К.Михайлов, Н.В.Цымбалюк // Руды и металлы. 2002. № 6. С.25-36.
2. Графитовые сланцы как перспективный источник благородных металлов на Дальнем Востоке России / А.И.Ханчук, А.Н.Диденко, И.Ю. Рассказов, Н.В.Бердников, Т.Н.Александрова // Вестник ДВО РАН. 2010. № 3. С.3-12.
3. Золото в «Черных сланцах» Урала / В.Н.Сазонов, В.А.Коротеев, В.Н.Огородников, Ю.А.Поленов, А.А.Великанов // Литосфера. 2011. № 4. С.70-92.
4. Конеv Р.И. Наноминералогия золота. СПб: Дельта, 2006. 220 с.
5. Меретуков М.А. Золото и природное углеродистое вещество. М.: Издательский дом «Руда и Металлы», 2007. 112 с.
6. Пат. 2455237 РФ. Нанотехнологический способ извлечения рения из пород и руд черносланцевых формаций и продуктов их переработки / Г.А.Олейникова, Е.Г.Панова, В.И.Вялов, В.Л.Кудряшов, М.Н.Сербина, Я.Ю.Фадин. Оpubл. 06.12.2010.
7. Олейникова Г.А. Геоинформационный ресурс анализа нанофракций горных пород / Г.А.Олейникова, Е.Г.Панова // Литосфера. 2011. № 1. С.83-93.
8. Первые находки видимых платиноидов в черносланцевых толщах Буреинского массива (Хабаровский край и Еврейская АО) / А.И.Ханчук, Н.В.Бердников, А.А.Черепанов и др. // ДАН. 2009. Т.424. № 5. С.672-675.
9. Редкоземельные металлы в дикиномемовых сланцах и оболовых песчаниках Прибалтийского бассейна / В.И.Вялов, Е.Г.Панова, Е.В.Семенов и др. // Руды и металлы. 2014. № 1. С.30-35.
10. Углеродсодержащие формации – новый крупный источник платиновых металлов XXI в. / Д.А.Додин, К.К.Золоев, В.А.Коротеев, Н.М.Чернышев. М.: Геоинформмарк, 2007. 125 с.
11. Углеродизация и геохимическая специализация графитовых пород северной части Ханкайского террейна, Приморье / А.И.Ханчук, Л.П.Плюснина, В.П.Молчанов, Е.И.Медведев // Геохимия. 2010. № 2. С.115-125.
12. *Khanchuk A.I.* Natural and technological typomorphic associations of trace elements in carbonaceous rocks of the Kimkan noble metal occurrence, Far East / A.I.Khanchuk, I.Y.Rasskazov, T.N.Aleksandrova, V.S.Komarova // Russian Journal of Pacific Geology. 2012. Vol.6. N 5. P.339-348.
13. *Cances B.* Metal ions speciation in a soil and its solution / B.Cances, M.Ponthieu, M.Casterc-Rouelle // Geoderma. 2003. N 113. P.341-355.

REFERENCES

1. *Burjak V.A., Mihajlov B.K., Cymbaljuk N.V.* Genesis, zakhonomernosti razmeshhenija i perspektivy zoloto- i platinonosnosti chernoslancevyyh tolshh (*Genesis, distribuion patterns and potential use of gold- and platiniferous ores in black shales*). Ruda i metally. 2002. N 6, p.25-36.
2. *Hanchuk A.I., Didenko A.N., Rasskazov I.Ju., Berdnikov N.V., Aleksandrova T.N.* Grafitovye slancy kak perspektivnyj istochnik blagorodnyh metallov na Dal'nem Vostoke Rossii (*Graphitic schists as a promising source of precious metals in the Far East of Russia*). Vestnik DVO RAN. 2010. N 3, p.3-12.
3. *Sazonov V.N., Koroteev V.A., Ogorodnikov V.N., Polenov Ju.A., Velikanov A.Ja.* Zoloto v «Chernyyh slancah» Urala (*Gold ores in black shales in the Urals*). Litosfera. 2011. N 4, p.70-92.
4. *Konev R.I.* Nanomineralogija zolota (*Nanomineralogy of gold*). St Petersburg: Del'ta, 2006, p.220.
5. *Meretukov M.A.* Zoloto i prirodnoe uglerodistoe veshhestvo (*Gold and carboniferous rocks*). Moscow: Izdatel'skij dom «Ruda i Metally», 2007, p.112.
6. Pat.2455237 RF. *Olejnikova G.A., Panova E.G., Vjalov V.I., Kudrjashov V.L., Serbina M.N., Fadin Ja.Ju.* Nanotehnologicheskij sposob izvlechenija renija iz porod i rud chernoslancevyyh formacij i produktov ih pererabotki (*Nanotechnology methods of rhenium extraction from rocks and ores of black shale formations and their products*). Publ. 06.12.2010.
7. *Olejnikova G.A., Panova E.G.* Geoinformacionnyj resurs analiza nanofrakcij gornyyh porod (*A geo-data resource for analysis of rocks nanofractions*). Litosfera. 2011. N 1, p.83-93.
8. *Hanchuk A.I., Berdnikov N.V., Cherepanov A.A.* et al. Pervyye nahodki vidimyyh platinoidov v chernoslancevyyh tolshhah Bureinskogo massiva (Habarovskij kraj i Evrejskaja AO) (*The first finds of visible platinum-group metals in black shales of the Bureya Massif (Khabarovsk territory and the Jewish Autonomous Region)*). DAN. 2009. Vol.424. N 5, p.672-675.

9. *Vjalov V.I., Panova E.G., Semenov E.V. et al. Redkozemel'nye metally v diktionemovyh slancah i obolovyh pe-schanikah Pribaltijskogo bassejna (Rare earth metals in dictyonema oil shales and obolus sandstones of the Baltic region). Rudy i metally. 2014. N 1, p.30-35.*

10. *Dodin D.A., Zoloev K.K., Koroteev V.A., Chernyshev N.M. Uglersoderzhashhie formacii – novyj krupnyj istochnik platinovyh metallov XXI v (A carbonaceous formation is a new large source of platinum-group metals of the 21st century). Moscow: Geoinformmark, 2007, p.125.*

11. *Hanchuk A.I., Pljusnina L.P., Molchanov V.P., Medvedev E.I. Uglerodizacija i geohimicheskaja specializacija grafitovyh porod severnoj chasti Hankajskogo terrejna, Primor'e (Carbonization and Geochemical Characteristics of Graphite-Bearing Rocks in the Northern Khanka Terrane, Primorie, Russian Far East). Geohimija. 2010. N 2, p.115-125.*

12. *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. N 5, p.339-348.*

13. *Cances B., Ponthieu M., Casterc-Rouelle M. Metal ions speciation in a soil and its solution. Geoderma. 2003. N 113, p.341-355.*

TECHNOLOGICAL ASPECTS OF EXTRACTION OF PRECIOUS AND RARE METALS FROM CARBONACEOUS ROCKS

T.N.ALEKSANDROVA, *Dr. of Engineering Sciences, Professor, alexandrovat10@gmail.com
National Mineral Resources University (Mining University), St Petersburg, Russia*
E.G.PANOVA, *Dr. of Geological & Mineral Sciences, Professor, e.panova@spbu.ru
Saint-Petersburg State University, Russia*

The results of mineralogical, geochemical and technological research of black shale rocks are given. It is proved that black shales are now regarded as a new promising and innovative source of precious and rare-metal raw materials. It is pointed out that 3 wt. % of black shales samples is colloid-salt fraction (nanofraction) with a particle size less than 1000 nm and it can be extracted with water under specially chosen conditions. The use of water instead of chemically active reagents guarantees the absence of dissolved mineral matrix and clearly shows the colloidal salt component in samples. The results determine the direction of creating some new methods and technologies of carbonaceous feed dressing for integrated development of solid minerals in the mining and oil producing regions of Russia.

Key words: black shales, carbonaceous material, precious metals, rare elements, flotation, nanofraction.