



## Металлургия и обогащение

УДК 662.7 + 553.4

### КЛЮЧЕВЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕРОДИСТЫХ ПОРОД

Т.Н.АЛЕКСАНДРОВА

Санкт-Петербургский горный университет, Россия

С использованием методов математической статистики на основе минералого-технологических исследований лабораторных проб выявлены наиболее распространенные природные и технологические ассоциации микроэлементов в углеродистых породах, получение товарных соединений которых может иметь промышленное значение.

Обнаруженные структуры сфероидных и кольцевых железоуглеродистых кластеров являются железоуглеродистыми образованиями класса металлофуллеренов с выраженными магнитными свойствами. Эти кластеры могут служить строительными блоками для новых магнитных структур, поскольку каждый из них является отдельным магнитным доменом. Извлечение подобных структур и их практическое использование открывает путь к технологиям будущего.

Полученные результаты предполагается использовать в дальнейшем в процессе создания новых методов и технологий обогащения углеродистого сырья при комплексном освоении твердых полезных ископаемых в горно-промышленных районах России.

**Ключевые слова:** углеродистые породы, обогащение, микроэлементы, флотация, статистические критерии, поток ускоренных электронов, железоуглеродистые кластеры.

**Как цитировать эту статью:** Александрова Т.Н. Ключевые направления переработки углеродистых пород // Записки Горного института. 2016. Т.220. С.568-572. DOI 10.18454/PMI.2016.4.568

**Введение.** С углеродистыми (черносланцевыми) породами связаны многие крупные и весьма крупные месторождения золота, полиметаллов, урана и других полезных ископаемых. Довольно часто в них выявляется высокое содержание платиноидов. Различают природные ( $Q_n$ ) и технологические ( $Q_t$ ) ассоциации элементов. Я.Э.Юдович [14] предложил называть элементы «типоморфными», если их содержание в золе углеродистых пород выше кларков в осадочных породах. Данный термин использован в настоящей работе для классификации микроэлементов (МЭ) в углеродистых породах.

Целью исследований являлось обоснование основных направлений переработки углеродистых пород с позиции извлечения ценных компонентов. Высокая перспективность углеродистых пород в качестве источника золота и платиноидов базируется на двух факторах: широкой распространенности черносланцевых толщ во многих регионах мира и аналитических данных о высоком содержании в них золота и платиноидов. Сдерживающими факторами являются крайняя нестабильность результатов анализов (в зависимости от применяемого метода – от очень значительных до практически нулевого содержания) и отсутствие разработок в области технологии извлечения полезных компонентов из упорного высокоуглеродистого сырья. Одной из возможных причин технологической упорности является тонкая вкрапленность в графит ценных компонентов [11,12].

Подготовка технологических проб к обогащению включала операции дробления, сокращения и отбора навесок для технологических исследований и анализов. Обогащаемость материала изучали с использованием стадийной технологической схемы, включавшей отсадку, центробежную концентрацию, доводку на концентрационном столе узкокласифицированных фракций и флотацию. Флотационное извлечение графитсодержащих продуктов проводили с использованием длинноцепочных аминов, керосина, кремнефтористого натрия и соснового масла в различных pH-средах, создаваемых известью и серной кислотой. Анализ продуктов обогащения проводился атомно-абсорбционным, рентгенофлуоресцентным методами и нейронно-активационным анализом. Минералого-петрографические исследования проводились с использованием оптических методов и электронно-микроскопических с рентгеноспектральным микроанализом (РЭМ-РСМА). Образцы были исследованы в лаборатории СПбГУ на сканирующем электронном микроскопе (Table top microscope 3000, Hitachi). Для обработки экспериментальных данных применялся многофакторный дисперсионный анализ и Newman-Keuls test, цель которых – определение факта наличия или отсутствия различий между наблюдаемыми данными (вариационными рядами) и выявление статистически значимых различий между ними [7]. Обработка графитизированных флотоконцентратов потоком ускоренных электронов осуществлялась на ускорителе ИЛУ-6 Института ядерной физики СО РАН, г.Новосибирск. Энергия ускоренных электронов составляла 2,7 МэВ.

**Выявление типоморфных ассоциаций микроэлементов в углеродистых породах.** Для выявления зависимости концентрирования МЭ от их общих геохимических характеристик в образцах сланцев использовали классификацию [2] с выделением следующих групп МЭ: 1) типичные катионогенные литофилы; 2) катионо- и анионогенные литофилы с постоянной ва-



лентностью; 3) катионо-анионогенные литофилы с переменной валентностью; 4) типичные анионогенные литофилы; 5) металлы-тиофилы; 6) неметаллы-тиофилы; 7) сидерофилы группы железа. Содержание в золе сланцев Mo, Pb, U, Re, Co, Cu, Zn, Ti, Sr существенно выше их кларков в земной коре, глинистых и карбонатных породах. Вследствие ограниченности данных по содержанию в золе сланцев Ge и Ga выводы о том, что их средние содержания в золе сланцев выше, чем кларки в земной коре или глинистых породах, является весьма ориентировочным. В таблице приведены систематизированные усредненные данные содержания МЭ в различных углеродистых породах и нефти [1, 2, 4, 8, 14-15].

Содержание микроэлементов в различных углеродистых породах и нефти

МЭ	Угли		Сланцы				Нефть		Группы МЭ
			Горючие		Черные				
	$C_{ic}$	$Q_{ic}^A$	$C_{ic}$	$Q_{ic}^A$	$C_{ic}$	$Q_{ic}^A$	$C_{ic}^A$	$Q_{ic}^A$	
Li	15	1,1	60	1,77	31	0,57	–	–	1
Rb	15,6	0,53	139,1	1,95	74	0,63	337,9	2,3	1
Cs	0,64	1,42	5,0	4,42	4,7	2,57	61,5	27,2	1
Sr	103,5	1,02	270	0,97	189	0,46	450	0,88	1
Ba	128	0,7	560	1,24	500	0,69	298,3	0,33	1
Be	2,7	3,1	3	1,77	2,0	0,74	0,5	0,15	2
Sc	2,7	1,2	15	2,65	12	1,33	2,8	0,25	2
Ga	6,4	1,4	20	1,77	16,0	0,88	76,8	3,4	2
Ge	2,4	6,6	1,9	2,1	2,4	1,67	2,4	1,32	2
Ti	1620	1,59	1350	0,6	3015	0,74	0,2	0,00004	3
Zr	36	0,8	160	1,42	120	0,66	7,9	0,035	3
Sn	11,0	0,49	5,0	0,88	3,9	0,43	0,14	0,012	3
V	24,7	0,82	130	1,77	205,4	1,75	39370	268	3
Nb	2,2	0,88	17,2	2,74	11	1,11	–	–	3
Mo	2,4	5,3	2,0	1,77	20	11,1	1216	538	3
W	2,3	5,75	2,2	2,1	2,9	1,77	–	–	3
U	2,2	2,6	3,3	1,59	8,5	2,55	20	4,8	3
Re	0,001	22,5	0,0005	4,4	0,9	4978	–	–	3
Cu	11,8	0,93	45,6	1,42	69,5	1,34	370	5,7	5
Ag	0,05	2,2	0,08	1,42	1,0	11,1	4,2	37,2	5
Au	0,03	44	0,002	1,15	0,007	2,55	0,5	147,5	5
Zn	28	1,55	100	2,2	128	1,77	2350	26	5
Hg	0,15	15,9	0,18	6,4	0,27	5,97	2560	45000	5
Pb	12,8	2,8	22	1,95	21	1,15	0,65	0,028	5
As	18,8	6,4	13	1,77	29,9	2,54	248,3	16,9	6
Se	3,0	25	15,0	44	8,7	15,9	289,8	427,4	6
Cr	14,0	0,62	100	1,77	96	1,06	485,9	4,3	7
Mn	153	0,78	510	1,06	400	0,52	288,2	0,3	7
Co	4,6	1,04	19	1,86	18	1,04	320	14,9	7
Ni	10,4	0,47	60,5	1,33	70,3	0,81	14170,2	132	7

Примечание.  $C_{ic}$  – концентрация микроэлементов в исходных породах, г/т;  $Q_{ic}$  – степень концентрирования в исходных породах по отношению к кларкам глинистых пород;  $C_{ic}^A$  – концентрация микроэлементов в золах, г/т;  $Q_{ic}^A$  – степень концентрирования в золах исходных веществ по отношению к кларкам глинистых пород.

Лантаноиды, объединенные в группу 2 и имеющие весьма близкие химические свойства, существенно отличаются по степени их концентрирования в продуктах обогащения; все продукты значительно обогащены Mo и Re (группа 3) по сравнению с другими МЭ этой же группы. По высоким величинам обогащения сланцев микроэлементами (исключая Pb и Mn), особенно зол черных сланцев 5, 6 и 7-й группы элементов – тиофилы и сидерофилы – достаточно однородны.

На диаграммах (рис.1) приведены сопоставительные данные ассоциаций элементов  $Q_{\Pi} = Q_i / Q_{\kappa}$ , где  $Q_i$  – содержание МЭ, г/т;  $Q_{\kappa}$  – содержание элемента в кларке, г/т, в исследуемых углеродистых породах.

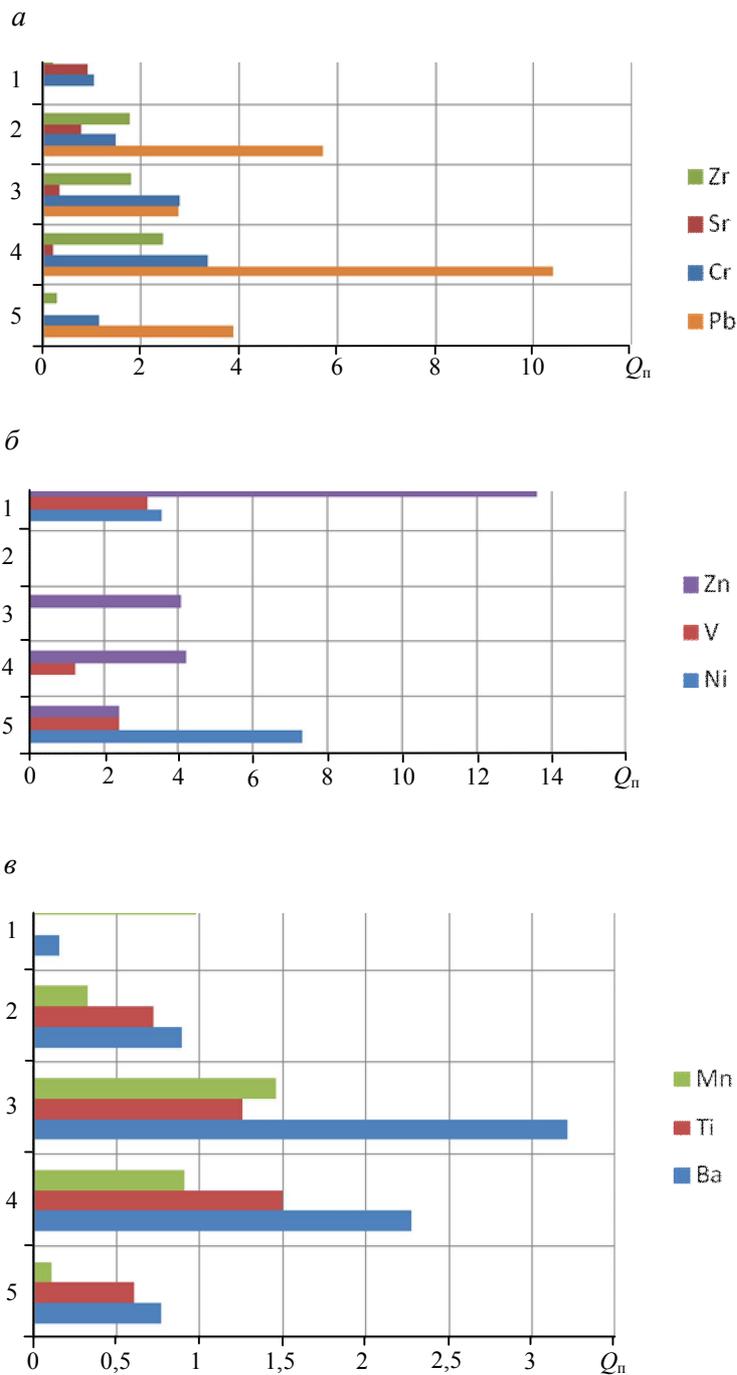


Рис. 1. Природные ассоциации: а – Zr, Sr, Cr, Pb; б – Zn, V, Ni; в – Mn, Ti, Ba  
1 – битуминизированные сланцы; 2 – диоктионемовые сланцы;  
3 – сутырская толща; 4 – кимканская толща; 5 – шунгит

Серии продуктов флотационного и гравитационного обогащения анализировались на содержание МЭ с последующей проверкой выборок на нормальность (Shapiro-Wilk's test) и расчетом критерия Newman-Keuls test. Исходное содержание микроэлементов анализировалось по результатам ситового анализа проб. Технологические ассоциации МЭ выявлялись в трех выборках: углеродистые флотационные концентраты; сульфидные флотационные концентраты и гравитационные концентраты.

Анализ статистических критериев показал, что элементы Pt, Zn, Zr, As, Sn, Rb, Ag, Sr, Mo, Pb, расположенные в порядке убывания корреляционной связи, являются типоморфными, как в самородном состоянии, так и в виде интерметаллических соединений для флотационных графитовых концентратов пробы ГС-1. Для флотационных сульфидных концентратов корреляционные связи выявлены для элементов Au, Ag, Mo, Re, U, Zn [3,5-6].

**Обработка углеродистых флотоконцентратов потоком ускоренных электронов.** Результаты исследований по обработке флотоконцентратов потоком ускоренных электронов показывают, что технологические свойства различных руд и продуктов их обогащения зависят от дозы облучения, а максимальные их изменения отмечаются в диапазоне малых (2-8 кГр) доз. Это можно объяснить следующим образом. Первичные процессы, происходящие под воздействием электронного пучка на твердые материалы, во многом зависят от параметров пучка и условий обработки флотоконцентратов. Определяющими параметрами служат плотность тока и энергия электронов пучка.

При малых плотностях тока и малой поглощенной в веществе энергии (до 1 Дж/г) основным эффектом обработки ускоренными электронами является радиационное дефектообразование без заметного изменения физических свойств вещества. При увеличении поглощенной энергии (до 10 Дж/г) возможно накопление заряда, которое может привести к электрическим пробоям. Процесс заряжания протекает различно в проводящих (пирит, галенит и др.) и слабопроводящих минералах (кварц, сфалерит и др.). Разряд носит пульсирующий характер, при этом может возникать система микротрещин, разрастающихся после каждого импульса разряда и приводящих к разупрочнению материала, что положительно сказывается на эффективности последующей гидromеталлургической переработки. В случае использования ускоренных электронов с большим значением поглощенной энергии (> 100 Дж/г) возможен нагрев вещества и протекание физико-химических процессов, которые существенно отличаются от чисто термических. Анализ полученных

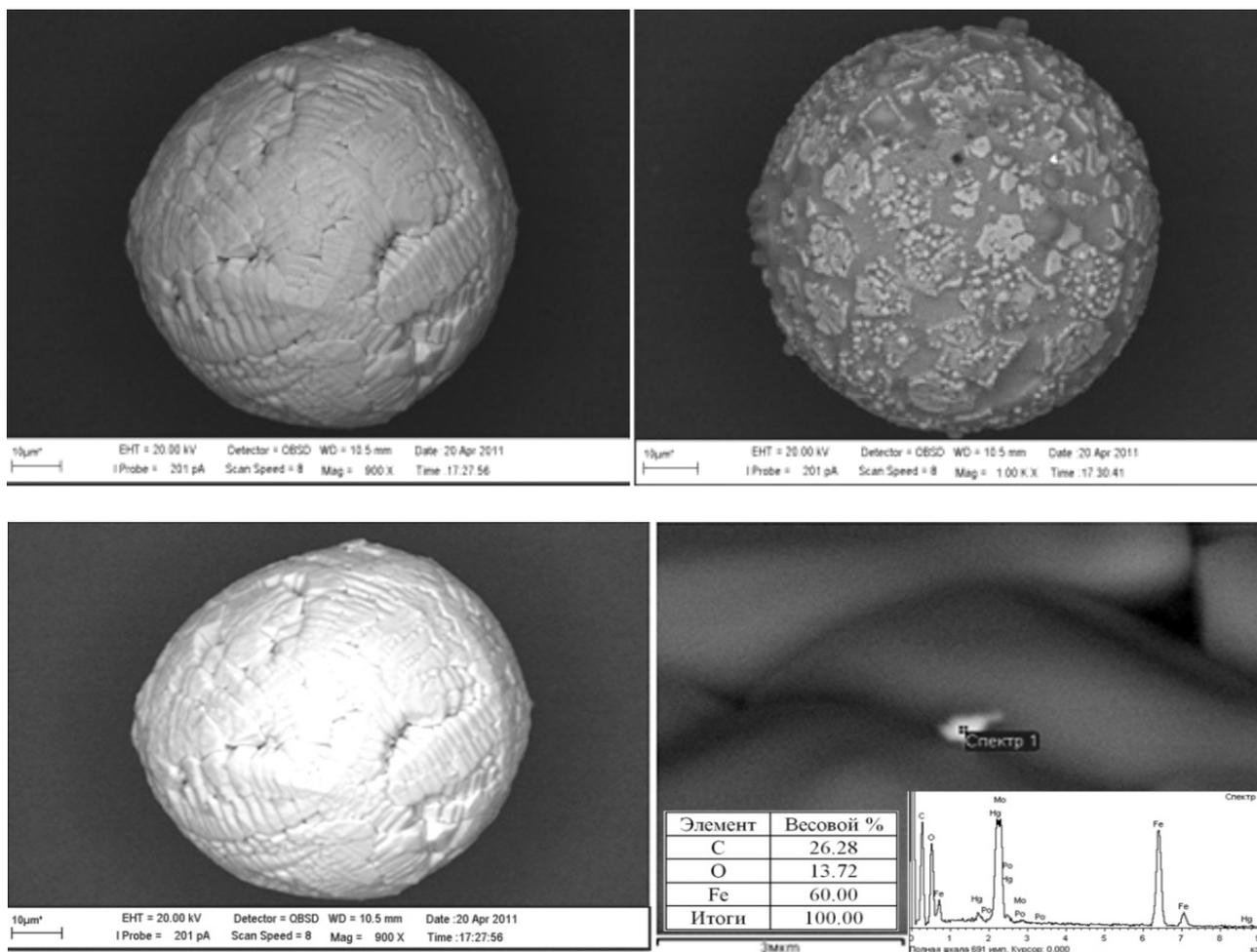


Рис.2. Упорядочные шаровидные железистые структуры с нановключениями редкоземельных и благородных металлов

данных показал, что существует оптимальный с позиций разупрочнения и перегруппировки структур режим обработки. Отличительной особенностью высокоуглеродистых пород ГС-1 и ГС-2, установленной при минералого-технологических исследованиях, является наличие сфероидных и кольцевых железоуглеродистых кластеров (рис.2). Имеются данные о наличии нанотрубок углеродистого вещества в графитоносных породах северной части ханкайского террейна [12]. Свойства углеродистых наночастиц в настоящее время изучены недостаточно. Однако общей характерной особенностью для наночастиц является некристаллографичность форм, типичными из которых являются сферические нанокристаллы, нанокристаллические нити, торы и др. [9]. Замыкание концов линейной цепочки из кватронов с формированием кольцевой структуры образует нанокристаллические торы. В обработанных образцах возрастает доля упорядоченных шаровидных структур (рис.2).

**Заключение.** Использование методов математической статистики на основе минералого-технологических исследований лабораторных проб позволило выявить наиболее распространенные природные и технологические ассоциации МЭ в углеродистых породах, товарные соединения которых могут иметь промышленное значение.

Обнаруженные структуры сфероидных и кольцевых железоуглеродистых кластеров являются железоуглеродистыми образованиями класса металлофуллеренов с выраженными магнитными свойствами. Эти кластеры могут служить строительными блоками для новых магнитных структур, поскольку каждый из них является отдельным магнитным доменом. Извлечение подобных структур и их практическое использование открывают путь к технологиям будущего. Полученные результаты предполагается использовать в процессе создания новых методов и технологий обогащения углеродистого сырья при комплексном освоении твердых полезных ископаемых в горно-промышленных районах России.

**Благодарность.** Работа выполнена в рамках гранта Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ) № 16-05-00460/16.



## ЛИТЕРАТУРА

1. Александрова Т.Н. Технологические аспекты извлечения благородных и редких металлов из углеродсодержащих пород / Т.Н.Александрова, Е.Г.Панова // Записки Горного института. 2016. Т.217. С.72-79.
2. Благородные и редкие металлы в каустобилитах и перспективы их извлечения / Т.Н.Александрова, А.В.Александров, Н.В.Николаева, А.О.Ромашев // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2015. № 6. С.186-197.
3. 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. 2010. № 3. С.3-12.
4. Каждан А.Б. Математическое моделирование в геологии и разведке полезных ископаемых / А.Б.Каждан, О.И.Гуськов, А.А.Шиманский. М.: Недра, 1979. 168 с.
5. Металлогения и геохимия угленосных и сланцесодержащих толщ СССР. Закономерности концентрации элементов и методы их изучения / В.Р.Клер, Ф.Я.Ненахова, М.Я.Шпирт и др. М.: Наука, 1988. 256 с.
6. Наноминералогия. Ультра- и микродисперсное состояние минерального вещества / Под ред Н.П.Юшкина, А.М.Асхабова. СПб: Наука, 2005. 581 с.
7. Углеродизация и геохимическая специализация графитоносных пород северной части ханкайского террейна, Приморье / А.И.Ханчук, Л.Н.Плюснина, В.П.Молчанов, Е.И.Медведев // Геохимия. 2010. № 2. С.115-125.
8. Шпирт М.Я. Микроэлементы горючих ископаемых / М.Я.Шпирт, В.В.Рашевский. М.: Кучково поле, 2010. Т.5. Кн.4. 384 с.
9. Юдович Я.Э. Элементы-примеси в черных сланцах / Я.Э.Юдович, М.П.Кетрис. Екатеринбург: Наука, 1994. 304 с.
10. Юдович Я.Э. Неорганическое вещество углей / Я.Э.Юдович, М.П.Кетрис. Екатеринбург: Наука, 2002. 422 с.
11. Mossman D.J. Black shales, organic matter, ore genesis and hydrocarbon generation in the Paleoproterozoic Franceville Series, Gabon / D.J.Mossman, F.Gauthier-Lafaye, S.E.Jackson // Precambrian Research. 2005. Vol.137. Iss.3-4. P.253-272. <http://dx.doi.org/10.1016/j.precamres.2005.03.005>.
12. Enhanced trapping of molybdenum by sulfurized marine organic matter of marine origin in Mesozoic limestones and shales / N.Tribovillard, A.Riboulleau, T.Lyons, F.Baudin // Chemical Geology. 2004. Vol.213. Iss.4. P.385-401. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2004.08.011>.
13. 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.
14. Trace element abundances in major minerals of Late Permian coals from southwestern Guizhou province, China / Junying Zhang, Deyi Ren, Chuguang Zheng, Rongshu Zeng, Chen-Lin Chou, Jing Liu // International Journal of Coal Geology. 2002. Vol.53, Iss.1. P.55-64. [http://dx.doi.org/10.1016/S0166-5162\(02\)00164-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0166-5162(02)00164-7).

*Автор Т.Н.Александрова, д-р техн. наук, заведующая кафедрой, alexandrova10@gmail.com (Санкт-Петербургский горный университет, Россия).*

*Статья принята к публикации 25.05.2016.*