

УДК 502.36:622.277

ЭКОЛОГИЯ И КОМПЛЕКСНОЕ ОСВОЕНИЕ ТЕХНОГЕННЫХ И ПЛЯЖНЫХ РОССЫПЕЙ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИМОРЬЯ¹

В.П. Молчанов

Дальневосточный геологический институт ДВО РАН
Пр. 100-летия Владивостоку, 159, 690022 Владивосток-22, Россия

М.А. Медков, А.А. Юдаков

Институт химии ДВО РАН
Пр. 100-летия Владивостоку, 159, 690022 Владивосток-22, Россия

В статье рассмотрены нетрадиционные экологически чистые способы вовлечения в промышленный оборот техногенных россыпей и пляжных образований благородных металлов шельфовой зоны юга Дальнего Востока для их комплексного освоения.

Интенсивная эксплуатация россыпных месторождений Приморья на протяжении многих веков привела к истощению их геологических запасов, что не могло не отразиться на резком снижении объемов добычи благородных металлов (БМ). Вместе с тем есть основания полагать, что золотой потенциал Приморья далеко не исчерпан.

Одним из альтернативных источников БМ являются техногенные россыпи (отходы старой золотодобычи), поскольку в процессе эксплуатации извлекались в основном лишь крупные частицы свободного металла (освобожденного от горной породы), а мелкие и тонкие, на долю которых приходится не менее половины первоначальных запасов месторождений БМ, терялись в отвальных хвостах обогащения. Известно, что многие россыпи региона являются комплексными, вмещающая помимо золота другие минералы, содержащие полезные компоненты (титаномагнетит, ильменит и т.д.), в том числе и связанные с БМ (заключенными внутри зерен этих минералов). При отработке россыпей такие полезные компоненты также перемещались в хвосты из-за несовершенства технологий обогащения металлоносных песков. Другим потенциальным резервом БМ являются россыпи Приморского шельфа, сосредоточившие весьма значительные запасы шлихового гравитационно извлекаемого мелкого и тонкого золота (бухты Руднева, Огнева, остров Аскольд), ранее не эксплуатировавшиеся. Современные методы извлечения полезных компонентов создают предпосылки к переоценке всех этих объектов с целью их комплексного освоения без нанесения серьезного ущерба окружающей среде.

В качестве объекта исследований избрана генетически единая рудно-россыпная система Криничного узла: золото-кварцевые жилы Криничного месторождения — аллювиальная россыпь р. Большая Рудневка — пляжная рос-

сыпь бухты Руднева Японского моря [1]. Внимание к россыпепроявлениям узла привлечено их благоприятным географическим положением в густонаселенном прибрежном районе юга Приморского края (близ городов Находка и Фокино) и развитой инфраструктурой, обеспечивающей эффективность использования современных технологий извлечения полезных ископаемых. Самородное золото добывалось здесь с давних времен. Еще в начале XX в. Э.Э. Анерт [2] писал, что древние выработки в этом районе были настолько грандиозны, что все попытки современных промышленников добывать из них золото были неудачны. Весьма активно добыча велась и в послереволюционное время. В итоге более чем двухвековой эксплуатации аллювиальная россыпь была полностью отработана. При этом извлечение драгоценного металла долгое время производилось с помощью технологий, основанных на применении ртути. В последнее десятилетие эксплуатации (до середины 90-х гг. прошлого века) окончательные доводочные операции осуществлялись на шлихообогащительных установках (ШОУ), где извлечение самородного металла осуществлялось с использованием концентрационных столов и, опять же, металлической ртути. Все это привело к образованию значительных скоплений отвальных хвостов золотодобычи объемами в тысячи кубических метров с высокими концентрациями ртути. Возник вопрос: могут ли эти отходы быть вполне доступным сырьем для промышленной деятельности либо только одним из существенных источников загрязнения окружающей среды? Вопрос этот имеет особое значение, так как р. Б. Рудневка используется для водоснабжения ряда населенных пунктов, а пляж в летнее время является зоной отдыха.

В связи с этим потребовалось выполнить комплекс технологических и минералогических исследований. На каждой из изученных россыпей было отобрано несколько крупнообъемных проб, прошедших обогащение на гравитационной установке. Полученные концентраты посредством магнитной и электромагнитной сепарации были разделены на магнитную, электромагнитную и неэлектромагнитную фракции. Вещественный состав гравитационных концентратов техногенной и пляжной россыпей Криничного узла характеризуется высоким выходом магнитной фракции (до 74%) и низким — электромагнитной (24-25%), и неэлектромагнитной (1-2%).

Магнитная фракция по химическому составу отвечает высокотитанистой разновидности магнетита с низким уровнем накопления Cr. Доля посторонних примесей мала — концентрации Au не превышают 4,6 г/т. В электромагнитной фракции помимо ильменита, составляющего основу материала, присутствуют хромит и золото (1-2 г/т). Неэлектромагнитная фракция, в сущности представляет собой смесь циркона и сфена (75-80% общей массы) при ведущей роли первого. Сульфиды (в основном пирит, сфалерит, галенит) отмечаются в количествах, редко превышающих 1%. Составные компоненты фракции можно подразделить на две группы. Первая из них включает Zr, Ti, Fe, содержание которых обычно не превышает 10 мас.%. Во вторую входят Hg, Pb, Cu, Zn, W, Mn, Sc, концентрации которых меняются в пределах 0,01-1,0 мас.%. Нельзя не отметить высокий уровень накопления Hg, во много раз превышающий предельно допустимые концентрации (ПДК).

Самородное золото в тяжелом шлихе присутствует как в свободном состоянии, так и в связанном. Концентрации первого достигают 100 г/т, второго — 500 г/т.

Все золотины, выделенные из техногенной россыпи, можно разделить на две группы [3]. В первую группу входят частицы золота с признаками амальгамации техногенной ртутью. Явление амальгамации вызвано, как отмечалось выше, длительным применением ртути в процессе обогащения. Последняя представлена мелкими серебристыми шариками жидкого металла, слабо растворимого в воде, но легко вступающего в реакцию с кислородом воздуха при повышении температур в летний период. Подвижность ртути и проникаемость ее паров, крайне токсичных для организма человека, общеизвестны. Амальгамированное золото обычно светло-желтого или белого цвета, иногда с землистым оттенком. В отдельных случаях корродированная поверхность амальгам покрыта мелкими кристаллами.

Вторую группу составляют неизменные зерна золота самых разнообразных форм. В техногенной россыпи по морфологическим признакам согласно классификации [4] выделены три основные группы золотин: 1) неправильные — пластинчатые, чешуйчатые, реже — комковидные; 2) правильные — дендритовидные, вытянутые кристаллы проволоковидного облика; 3) смешанные — комбинации двух первых. Для зерен с размерностью свыше 0,5 мм характерен чаще всего грубоямчатый, бугорчатый рельеф, преобладают окатанные и полуокатанные зерна (4-5 баллов по шкале М.К. Пауэрса). Размах колебаний пробыности довольно значительный: 770-980%. Распределение значений пробы полимодальное с наиболее значительным экстремумами в интервалах 780-840 и 920-960 единиц.

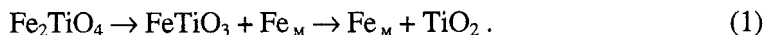
Вещественные характеристики черных шлихов из пляжной россыпи идентичны аналогам из старых отвалов. Неизменные свободные золотины хорошо окатаны; чаще всего имеют чешуйчатую, лепешковидную и пластинчатую формы. Поверхность гладкая, слабо бугорчатая. Размер частиц металла — 0,1-0,2 мм. Проба золота изменяется от 890 до 990%.

Комплексному освоению техногенной и пляжной россыпей может помочь разработанная авторами в лабораторных и полупромышленных условиях малоотходная технология, основанная на использовании методов пирогидрометаллургии и демеркуризации. В качестве исходных продуктов при исследованиях использовался материал магнитной и неэлектромагнитной фракций гравитационного концентрата.

Титаномагнетит $n\text{FeTiO}_4 (1-n)\text{Fe}_3\text{O}_4$, составляющий основу магнитной фракции, наблюдается в виде округлых зерен нарушенных октаэдров и остроугольных обломков и представляет собой твердый раствор с изоморфным вхождением титана в решетку магнетита. Наряду с титаномагнетитом в материале присутствуют в незначительном количестве оксиды и силикаты в виде ильменита и пироксенов, причем ильменит (FeTiO_3) образует зерна с хорошо выраженными кристаллографическими формами в виде пластинчатых гексагональных кристаллов.

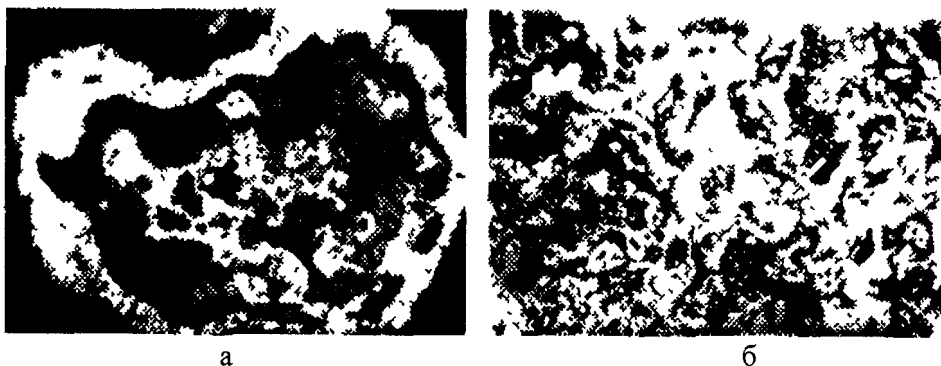
На основании опытных исследований разработан технологический процесс переработки титаномагнетитовых песков методами порошковой металлургии, заключающийся в обогащении песка, тонком помоле, восстановлении концентрата, прессовании и спекании порошкового материала. Для удаления немагнитных составляющих рекомендована двухстадийная схема обогащения методом сухой электромагнитной сепарации. В результате из песка был выделен богатый железом титаномагнетитовый концентрат следующего состава, мас. %: Fe_3O_4 — 85,32, TiO_2 — 8,25, Al_2O_3 — 2,6, MgO — 2,49, MnO — 0,57, SiO_2 — 5,21, V_2O_5 — 0,47, Cr_2O_3 — 0,06, ZrO_2 — 0,02.

Такой вариант предусматривает получение немагнитного материала в объеме 30-40% от общего потока, который может быть использован в производстве строительных материалов и в других отраслях. Для получения металлической фазы титаномагнетитовый концентрат подвергается восстановительному отжигу в водороде. Восстановление титанового компонента (ульвошпинели) водородом можно представить элементарными превращениями:



Эти химические превращения выполняются в условиях медленного образования продуктов реакции, когда успевают сформироваться фазы соответствующего состава. В экспериментальных исследованиях изучено влияние режимов обработки титаномагнетитового концентрата на процесс его восстановления. Пробы по 5-10 г обрабатывались в среде водорода при температурах 750-1000 °С в течение одного-трех часов. Кинетика процесса восстановления исследовалась с помощью микроскопа и рентгеновского микроанализатора. Приведем результаты исследований. Зерна титаномагнетита, обработанного при температуре 750 °С в течение одного часа имеют следующее строение: неоднородная кайма восстановленного губчатого металла с включениями нерудных минералов и остаток исходного материала в центре в виде сплошного гомогенного ядра без признаков распада.

Фазовый анализ показывает наличие в образце α — железа, магнетита и пироксена. Зерна титаномагнетита, обработанного при температуре 900 °С в течение одного часа, имеют более плотную кайму восстановленного металла, затем следует зона распада на двухфазный продукт образованный оксидами титана, алюминия, магния, а в центре наблюдается зернистый восстановленный металл. При этом встречаются зерна с нераспавшимся исходным материалом в центре. В зернах, обработанных при температуре 1000 °С, кроме металлической фазы присутствует тот же двухфазный агрегат, но уже по всему объему зерна (рис. 1а).



а

б

Рис. 1. Формы микроструктур:

а — титаномагнетита, восстановленного при температуре 1000 °С, увел. 200;

б — материала полученного методом порошковой металлургии из восстановленного титаномагнетита, увел. 400

По данным микрозондового исследования металлическая фаза состоит из железа, содержащего до 2% титана в виде твердого раствора. В процессе восстановительного отжига масса титаномагнетитового концентрата спекается, образуя агломерат, прочность которого возрастает с температурой отжига. Поэтому

обработанные пробы порошка необходимо подвергать дроблению на шаровой мельнице. Обработанный при температуре 750 °С порошок не спекается, и после трех часов реакции удается получить полностью металлизированное железо. Из полученного порошка путем холодного прессования при удельном давлении 7 т/см² и спекании в вакууме при температуре 1150 °С изготавливались образцы. Исследование металлографических шлифов спекшегося материала под микроскопом показывает четко дифференцируемую структуру сплава из двух фаз: железа, содержащего титан, и фазы, образованной оксидами титана, ванадия, алюминия, магния и других элементов (рис. 1б).

Полученные результаты свидетельствуют о сложном характере физико-химических превращений при восстановительном отжиге концентрата и термообработке спрессованного изделия.

Для извлечения БМ из неэлектромагнитной фракции, включающей основную массу золота и металлической ртути, применялись гидрометаллургические методы, основанные на выщелачивании сырья кислыми тиокарбамидными растворами с последующим извлечением БМ методом жидкостной экстракции. В качестве экстрагентов использовались трибутилфосфат (ТБФ), дифенилтиомочевина (ДФТМ) и их смесь [5]. Установлено, что образующиеся в процессе выщелачивания сырья тиокарбамидные комплексы золота практически не экстрагируются индивидуальными экстрагентами и слабо экстрагируются смесью ДФТМ и ТБФ. Вместе с тем золото экстрагируется смесью ДФТМ с ТБФ с высокими коэффициентами распределения при введении в тиокарбамидные растворы тиоцианид-ионов. Установлено, что введение тиоцианата натрия в тиокарбамидные растворы не ухудшает показателей извлечения золота на стадии выщелачивания и, что особенно важно, экстракция не сопровождается переходом в органическую фазу тиокарбамида, поскольку золото экстрагируется в форме тиоцианатных комплексов. Таким образом, использование жидкостной экстракции на стадии извлечения золота из растворов выщелачивания позволяет избежать потери тиокарбамида. В качестве экстрагентов в работе используются выпускаемые в промышленных масштабах и сравнительно недорогие трибутилфосфат и дифенилтиомочевина.

Технологическая схема извлечения золота включает следующие операции:

- демеркуризация;
- выщелачивание сырья оборотным тиокарбамидно-тиоцианатным раствором;
- фильтрация и промывка кека;
- экстракция золота смесью ТБФ и ДФТМ из растворов выщелачивания, объединенных с растворами промывок;
- рекстракция золота;
- окислительная плавка.

Сквозное извлечение золота из техногенного сырья по указанной схеме составляет 89-90%. Следов ртути в отходах вторичной переработки не обнаружено.

Таким образом, в результате проведенных работ разработаны основы оригинальной малоотходной технологии извлечения полезных компонентов из россыпного материала с использованием комплекса методов гравитации, магнитной и электромагнитной сепарации, пиро- и гидрометаллургии с соблюдением принципов рационального природопользования и улучшения экологического состоя-

ния окружающей среды. Применение этой схемы утилизации техногенных и шельфовых россыпей позволит:

1) доизвлечь драгоценные металлы (Au, Ag) и провести демеркуризацию техногенных россыпей методом жидкостной экстракции из тиокарбамидных растворов выщелачивания. Это не только благотворно скажется на уровне добычи драгоценных металлов в крае, но и заметно снизит степень загрязнения окружающей среды;

2) получить сырье для нетрадиционных при золотодобыче отраслей промышленности (порошковой металлургии, титанового производства).

Предложенный способ переработки титаномагнетитовых песков позволяет получать высоколегированные порошки железа различной дисперсности, обладающие высокой сыпучестью и имеющие подходящую для дальнейших переделов структуру, что особенно актуально в связи с возрастающим дефицитом эффективных инструментальных материалов.

Одним из путей решения этой проблемы является создание композиционных материалов на базе титаномагнетитового концентрата, в частности таких, в которых связующей фазой является железо, а остальные компоненты представлены оксидами, карбидами и карбонитридами других металлов.

Такой материал обладает высокой гомогенностью структуры, однородностью свойств, равномерной усадкой, точным воспроизведением заданной конфигурации, по износостойкости способен конкурировать с абразивными материалами типа карбидосталей. По теплофизическим свойствам материал сопоставим с жаростойкими сплавами ферритного состава. К его достоинствам следует отнести и сочетание высокой температуры плавления с малым коэффициентом термического расширения, а также высокую коррозионную устойчивость. Предложенный технологический процесс переработки титаномагнетита позволяет создать композиционные инструментальные материалы с высокими физико-механическими характеристиками, используя дешевую и доступную сырьевую базу природнолегированные титаномагнетитовые пески шельфовой области Японского моря;

3) использовать отходы переработки техногенных и пляжных россыпей (галечник, песок) в дорожном и гражданском строительстве.

Применение этой малоотходной технологии обогащения позволит впервые вовлечь в промышленный оборот без нанесения существенного урона экологической обстановке многочисленные техногенные и пляжные россыпи юга Дальнего Востока.

ПРИМЕЧАНИЯ

1. Работа выполнена при финансовой поддержке грантов ДВО РАН: проекты №№ 15-ИН-07, 06-3-А-08-325, № 06-1-ОХН-134, № 06-III-В-08-363.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шельфовая область Японского моря. Геология и минерагения / Под ред. В.И. Ушакова. — С-Пб.: Изд-во ВНИИ Океанология, 2005.
2. *Анерт Э.Э.* Богатство недр Дальнего Востока. — Хабаровск, Владивосток: «Книжное дело», 1928.
3. *Молчанов В.П.* Перспективы комплексного использования отходов отработки золо-

тоносных россыпей Приморья // Вестник ДВО РАН. — 1999. — № 3. — С. 107-112.

4. Петровская М.В. Самородное золото. — М.: Наука, 1973.

5. Молчанов В.П., Медков М.А., Хомич В.Г., Белобелецкая М.В. Исследования техногенных россыпей Приморья как источника доизвлечения благородных металлов // Геохимия. — 2004. — № 6. — С. 684-688.

6. Хабиров В.В., Забельский В.К., Воробьев А.Е. Прогрессивные технологии добычи и переработки золотосодержащего сырья / Под ред. Н.П. Лаверова. — М.: Недра, 1994.

ECOLOGY AND COMPLEX DEVELOPMENT OF TECHNOGENIC AND BEACH LOOSES OF PRECIOUS METALS OF SEASIDE

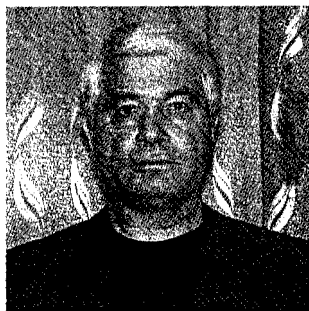
V.P. Molchanov, M.A. Medkov,

Institute Geological DVO of the Russian Academy of Science
100 years to Vladivostok st., 159, 690022 Vladivostok-22, Russia

A.A. Yudakov

Institute of Chemistry DVO of the Russian Academy of Science
100 years to Vladivostok st., 159, 690022 Vladivostok-22, Russia

This article devoted to research of nonconventional ecologically pure ways of involving in an industrial turn of technogenic placers and beach formations of a shelf zone of the south of the Far East for their complex development.



Молчанов Владимир Петрович, кандидат геолого-минералогических наук, Дальневосточный геологический институт РАН, старший научный сотрудник лаборатории металлогении благородных металлов.

Медков Михаил Азарьевич, доктор химических наук, Дальневосточный геологический институт РАН.



Юдаков Александр Алексеевич, доктор технических наук института химии ДВО РАН, является автором 120 научных работ (в том числе трех монографий), 14 патентов и изобретений.

