

УДК 622.7

**БЛАГОРОДНЫЕ И РЕДКИЕ МЕТАЛЛЫ В КАУСТОБИЛИТАХ
И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ИЗВЛЕЧЕНИЯ**

**Т. Н. Александрова¹, А. В. Александров²,
Н. В. Николаева¹, А. О. Ромашев¹**

¹*Национальный минерально-сырьевой университет “Горный”,
E-mail: alexandrovat10@gmail.com,
В.О., 21 линия, 2, 199106, г. Санкт-Петербург, Россия*
²*Институт горного дела ДВО РАН, E-mail: igdalex@rambler.ru,
ул. Тургенева, 51, 680000 г. Хабаровск, Россия*

Рассмотрена возможность извлечения благородных и редких металлов из каустобилитов (сланцы, природные битумы и др.). Представлены результаты минералого-технологических исследований проб, анализ которых показывает повышенное содержание ценных микроэлементов в некоторых объектах. Все исследуемые объекты содержат углерод различной степени метаморфизма. В зависимости от типа сырья, исследования выполнялись по трем направлениям: стадийное диагностическое сорбционное выщелачивание, флотационное обогащение с предварительным измельчением пробы в среде аминокислотной кислоты и магнитное обогащение. Проведенные исследования рассеянного углеродистого вещества из каустобилитов позволяют предположить, что концентраторами металлов являются асфальтеновые фракции битумоидов. Результаты исследований показали перспективность вовлечения в переработку нетрадиционного углеродсодержащего сырья для извлечения редких и благородных металлов.

Каустобилиты, углеродистое вещество, сорбционное выщелачивание, флотация, магнитное обогащение, стратегические металлы

Постепенное истощение запасов разрабатываемых месторождений вынуждает горноперерабатывающие предприятия обратить внимание на поиск и разработку технологий извлечения полезных ископаемых из нетрадиционных источников [1–3]. В качестве такого сырья могут использоваться каустобилиты (сланцы, природные битумы и др.) некоторых месторождений, которые следует рассматривать в качестве новой промышленной базы потенциально ценных микроэлементов [4].

Рост интереса к данному виду сырья впервые отмечен в 60-е годы прошлого века, но в то время сланцы рассматривались только как перспективный источник золота, содержание которого в черных сланцах могло составлять несколько граммов в 1 т породы. [5]. Многочисленные исследования показывают, что практически во всех месторождениях черносланцевой формации в качестве сопутствующих имеются металлы платиновой группы (платина, палладий, иридий, осмий, рутений и родий) в концентрациях 1–8 г/т и более, которые рентабельны для промышлен-

ной добычи, главным образом попутно с золотом [6]. Помимо источника благороднометалльного сырья, черносланцевые формации рассматриваются как перспективное сырье для извлечения рения, минерально-сырьевая база которого в России представлена несколькими месторождениями. Однако разрабатывается только Сорское, где рений связан с молибденитом и при обогащении полностью уходит в хвосты.

Несмотря на сравнительно значительные запасы ценных редких металлов степень изученности каустобилитов, по оценкам экспертов, пока фрагментарна [7]. В связи с этим основной целью данной работы являлось минералого-технологическое исследование каустобилитов для обоснования возможности и методов извлечения ценных компонентов.

Для классификации микроэлементов (МЭ) в сланцах использован термин “типоморфные ассоциации МЭ”, которым описываются совокупности элементов. Концентрация последних в полезных ископаемых, продуктах их добычи или обогащения (гравитация, флотация и др.) либо выше фоновых значений (средних содержаний в полезных ископаемых), либо равна или выше содержаний, представляющих интерес для производства их товарных соединений из рудного сырья [4, 5]. Различают природные Q_p и технологические Q_t ассоциации элементов, т. е. в исходных рудах и в продуктах их переработки. В работе [5] предложено называть элементы “типоморфными”, если их содержание в золе углеродистых пород выше кларков в осадочных породах. Этот термин использован в настоящей работе и для классификации МЭ в сланцах. Основные металлы, отнесенные к числу стратегических, представлены в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1. 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 данным, опубликованным в [8].

Ванадий (V) и никель (Ni) были в числе первых металлов, обнаруженных в битуминозных сланцах и тяжелых нефтях, видимо в связи с их повышенными концентрациями по сравнению с другими металлами. Концентрации этих металлов в нефти отдельных месторождений столь значительны, что оказываются вполне сопоставимыми с содержаниями металлов в рудах, а получение ванадия из нефти вполне рентабельно и экономически обосновано [9].

По экспертной оценке, мировые потенциальные ресурсы ванадия в тяжелой нефти и битумах составляют примерно 125 млн т, а извлекаемые попутно с нефтью — около 20 млн т [10]. Некоторые ведущие страны предпочитают использовать ванадий, извлеченный из тяжелых нефтей и битумов, в инновационных технологиях (около 8–10 % от объема общемирового производства ванадия) [11–13]. Канада и Япония полностью получают ванадий из тяжелой нефти. В США удельный вес извлечения ванадия из нефти превышает 80 % [10, 14].

Объекты и методы исследования. Основные объекты исследования — представительные пробы графитизированных сланцев (ГС) и диктионемовых сланцев (ДС), а также битуминозные сланцы Ярегского месторождения нефти (БС).

Подготовка технологических проб к обогащению включала операции дробления, сокращения и отбора навесок для технологических исследований и различных анализов. Эксперименты по гравитационному обогащению выполняли на серийном лабораторном оборудовании: концентрационном столе СКЛ-2, центробежный концентратор Knelson; по флотационному обогащению —

на флотационной машине Laarmann Flotation Bench Test Machine; магнитную сепарацию — на лабораторном сепараторе ЭВС 10/5. Флотационное извлечение графитосодержащих продуктов проводили с использованием длинноцепочных аминов, керосина, кремнефтористого натрия и соснового масла в различных рН-средах.

Анализ продуктов обогащения осуществляли атомно-абсорбционным, рентгенофлуоресцентным методом, масс-спектрометрическим методом с индуктивно-связанной плазмой, а также инструментальным нейтронным активационным анализом (INAA) на базе Петербургского университета ядерной физики (ПИЯФ). Для минералого-петрографических исследований использовали оптические методы и электронно-микроскопические с рентгеноспектральным микроанализом (РЭМ-РСМА).

Для обработки экспериментальных данных применяли многофакторный дисперсионный анализ и Newman-Keuls test, цель которых — выявление наличия или отсутствия различий между наблюдаемыми данными (вариационными рядами) и статистически значимых различий между ними.

Высокоуглеродистые породы подвергали флотационному обогащению по схеме, показанной на рис. 1. Исходную руду измельчали в шаровой мельнице в среде аминокислотной кислоты (АУК), далее измельченный материал подвергали классификации для выделения класса крупности $-0.074+0$ мм. Опыты по флотации проводили в слабощелочной среде со следующими реагентами: депрессор — жидкое стекло 200 г/т, вспениватель — сосновое масло 40 г/т. В качестве собирателя служил реагент Aerophine 3418 компании Cytec, содержащий более 95 % диизобутилдитиофосфината натрия, молекула которого включает электронодонорные атомы серы и фосфора, что предопределяет его склонность к комплексообразованию, а достаточно длинные алкильные радикалы обеспечивают собирательную активность.

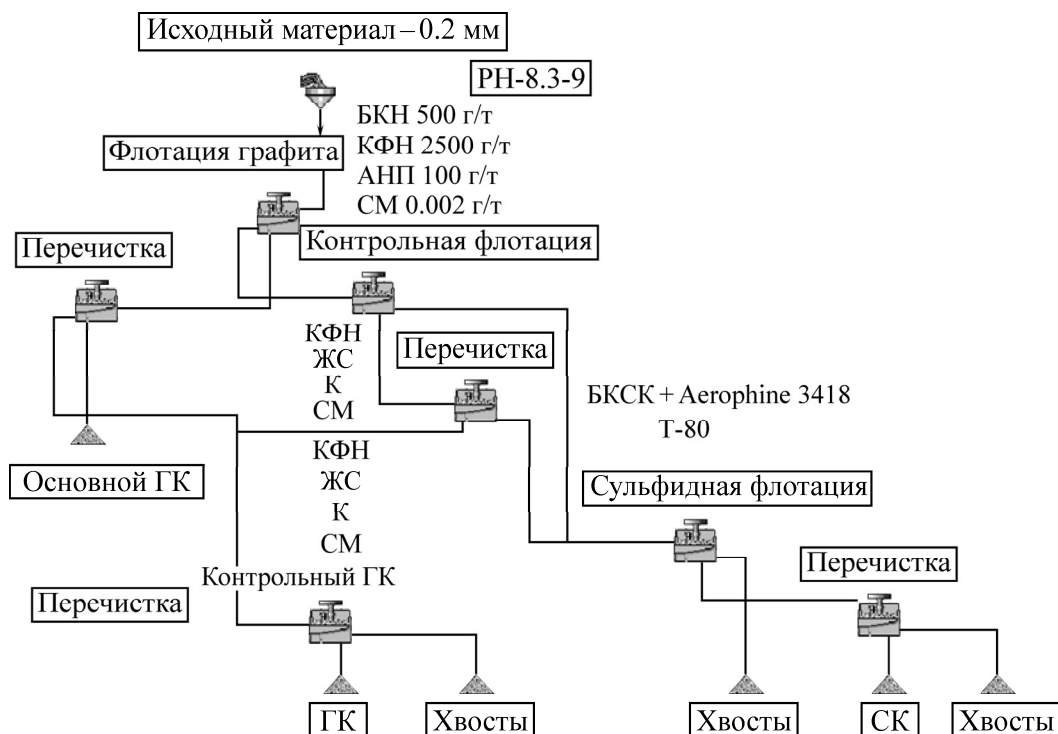


Рис. 1. Схема флотационного обогащения высокоуглеродистых пород: БКН — NaHCO_3 ; КФН — Na_2SiF_6 ; АНП — собиратель на основе нитропарафинов; Aerophine 3418 — собиратель; СМ — сосновое масло; К — керосин; БКСК — бутиловый ксантогенат калия; ГК — графитовый концентрат; СК — сульфидный концентрат

Схему сорбционного выщелачивания реализовывали постадийно (рис. 2). На 1-й стадии 100 г сланца (тонкоизмельченного однородного гранулометрического состава) подвергали водной экстракции (Т : Ж = 1 : 1, продолжительность 2 ч). Далее определяли массу остатка и контролировали pH водного экстракта; фильтрат смешивали с измельченным активированным углем. На 2-й стадии проводили экстракцию 1 н. соляной кислотой (Т : Ж = 1 : 1, продолжительность 2 ч). Из фильтрата осаждали карбонаты и сульфаты взаимодействием с хлоридом бария. Фильтрат сорбировали активным углем, высушенный остаток взвешивали и анализировали.

На 3-й стадии сухой остаток экстрагировали в течение 2 ч 1 н. гидроксидом натрия. Затем осуществляли центрифугирование фильтрата для отделения гуминовых кислот. Жидкую фазу подвергали сорбции активированным углем и определяли массу остатка. На 4-й стадии анализа остаток обрабатывали окислителем 1 н. бихроматом калия в течение 2 ч. На последней 5-й стадии остаток экстрагировали ацетоном с целью извлечения битуминозных компонентов (Т : Ж = 1 : 1, время 3–3.5 ч). Фильтрат центрифугировали, а силикатно-графитовый остаток анализировали на содержание микроэлементов.

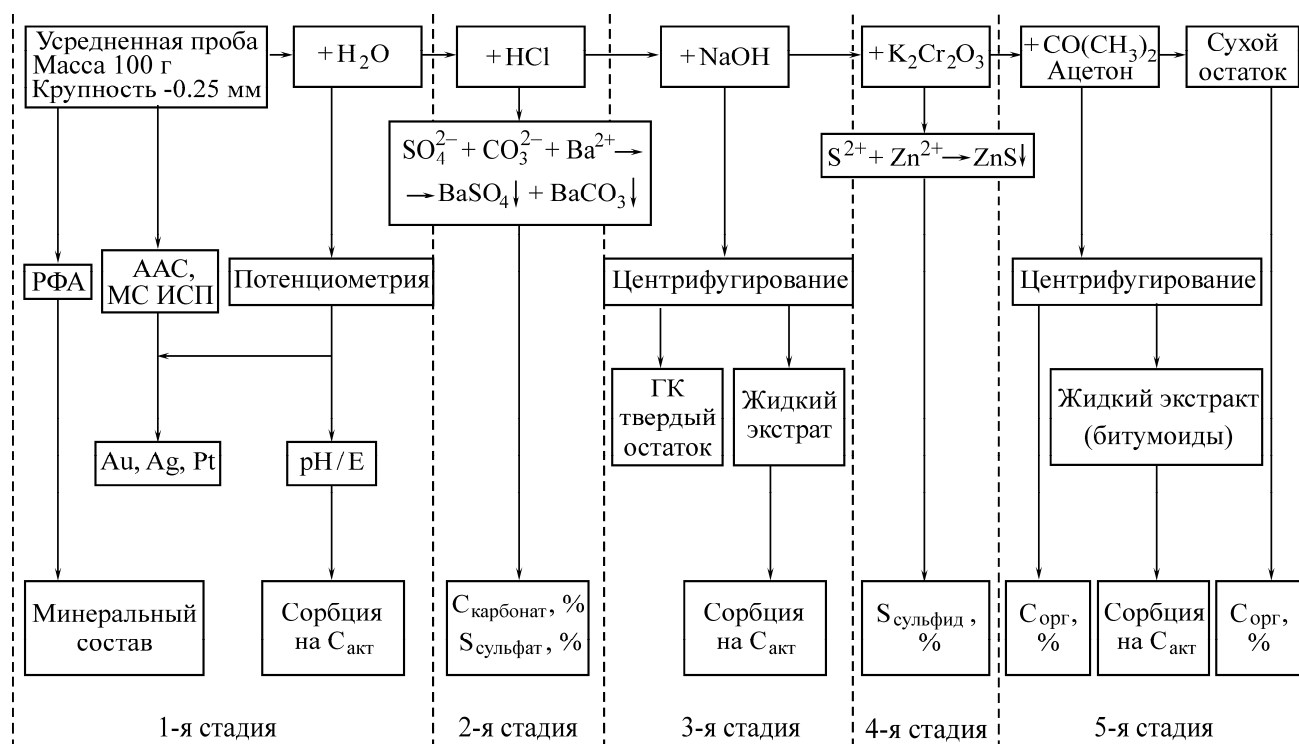


Рис. 2. Схема сорбционного выщелачивания исследуемых образцов: РФА — рентгенофлуоресцентный анализ; ААС — атомно-адсорбционный; МС ИСП — масс-спектрометрия с индукционно-связанной плазмой

Результаты минералогических исследований показали, что в мусковит–графит–кварцевых и кварц–графитовых сланцах наблюдаются послойные мусковит–кварцевые и кварцевые метасоматиты с редкой сульфидной вкрапленностью, замещенной лимонитом, а также послойными прожилками белого и серого сливного и блочного кварца, сахарного кварца, образующего гнезда и линзы в послойных прожилках и тонкие секущие прожилки в сланцах. Сульфидная вкрапленность также замещена лимонитом (проба ГС).

Пробы битуминозных сланцев Ярегского месторождения нефти (БС) характеризуются высокой степенью сланцеватости и выраженными зонами пиритизации (рис. 3, табл. 2) и битуминизации (рис. 3, табл. 3).

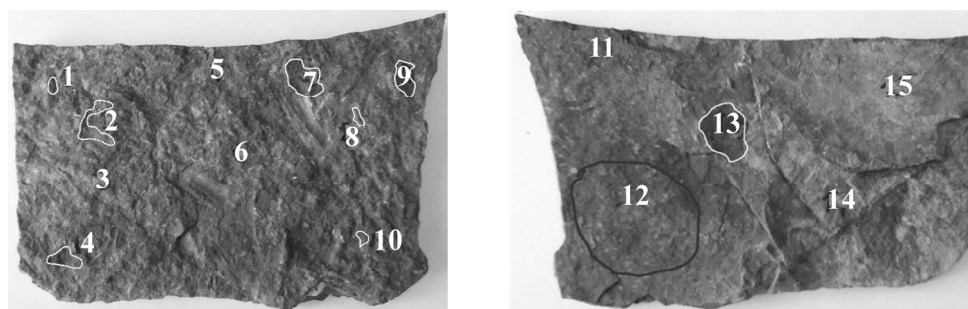


Рис. 3. Фотография битуминозных сланцев

ТАБЛИЦА 2. Результаты элементного анализа в точках пиритизации БС

Номер точки	Содержание элементов, г/т															
	Cr	Mn	Fe	Co	Zn	As	Se	Rb	Sr	Zr	Mo	Ag	Cd	Sb	Ba	W
2	—	220	40081	—	194	43	—	—	182	13	7	—	—	—	—	61
4	—	—	75760	—	1017	86	52	—	236	15	64	4	9	31	78	83
6	—	242	46703	—	481	43	—	10	181	12	27	—	4	13	—	79
7	—	337	31014	—	181	32	—	—	192	14	9	—	4	10	—	77
9	—	—	87320	769	1092	105	—	—	163	15	63	4	4	27	—	92
8	40	868	21874	—	158	—	—	—	184	17	7	—	—	—	62	54
10	—	179	43058	—	210	47	—	—	181	23	11	—	7	—	—	59

ТАБЛИЦА 3. Результаты элементного анализа в точках битуминизации БС

Номер точки	Содержание элементов, г/т												
	Cr	Mn	Fe	Ni	Zn	As	Rb	Sr	Zr	Mo	Cd	Sb	W
1	36	236	13328	—	209	—	12	248	17	—	—	11	58
3	44	452	9503	—	135	—	—	299	9	6	—	—	63
5	—	628	14377	—	130	27	—	203	12	7	—	—	67

Диктионемовые сланцы отличаются повышенным содержанием рения, урана, молибдена, ванадия и ряда других распространенных тяжелых 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.

Сравнительный анализ содержания микроэлементов приведен в табл. 4. Результаты исследований стадийной экстракции (на примере графитизированных сланцев) представлены на рис. 4–6. Анализ данных показывает, что доля карбонатных пород и сульфидной серы незначительна 0.18–0.46%. Основная часть (95–96%) остается в силикатно-графитовом остатке. При экстракции ГС в экстракте 2-й стадии (солянокислом) фиксируется повышенное содержание золота. При выщелачивании сланцев в экстрактах стадий 1–4 фиксируются благородные и редкие металлы, что свидетельствует о наличии подвижных форм данных металлов.

ТАБЛИЦА 4. Среднее содержание микроэлементов в исследуемых объектах и каустобилитах некоторых месторождений

Месторождение	Содержание МЭ, г/т													
	Природная ассоциация элементов Q_n													
	V	Mo	Ni	Cr	Co	Cu	Sr	Zr	Pb	Ba	Zn	Ti	Mn	
Глинистые породы (кларк)	73.4	1.13	45.5	56.5	10.2	32	278	112,6	11.3	452	45,4	2250	481	
Маарду, диоктономовые (Эстония)	470 6.4	84 74.34	—	65 1.15	12 1.18	—	—	—	—	330 0.73	—	5400 2.4	—	
Туровское (Белоруссия)	5-500 0.07-6.81	1-10 0.85-8.85	5-50 0.11-1.1	5-500 0.09-8.85	0.49-4.9	5-50 0.16-1.6	10-500 0.04-1.8	5-50 0.04-0.4	5-100 0.4-8.8	5-500 0.01-1.1	—	—	100-5·10 ³ 0.21-10.4	
Менилиговые (Карпаты)	—	—	50 1.1	—	1500 147.1	200 6.3	100 0.36	500 4.4	20 1.8	50 0.11	170 3.8	300 0.13	10 0.02	
Грин Ривер (США)	80-110 1.1-1.5	27 23.89	24-70 0.53-1.54	170 3.01	—	44 1.38	580-760 2.1-2.73	33 0.29	27-100 2.4-8.85	300 0.66	70 1.54	1200 0.53	420 0.87	
Шунгит (Россия)	200-880 2.73-11.99	7-300 6.19-265.5	15-220 0.33-4.84	<0.1-130 0.002-2.3	5-9 0.5-0.9	100-1900 3.13-59.38	<0.1 <0.0004	29-31 0.26-0.28	44 3.89	320-370 0.71-0.82	<0.1-217 <0.002-4.8	1350-1360 0.6-0.604	50-54 0.1-0.11	
Сухой Лог СЛг-1 (ГСО № 8550-04)	1.22 0.02	0.0095 0.0084	0.50 0.01	1.16 0.02	0.20 0.019	0.39 0.012	1.42 0.005	1.76 0.016	0.149 0.013	3.76 0.008	0.97 0.02	—	—	
Кимканская толща (ГС)	—	5-50 4.43-44.3	10-103 0.22-2.26	59-319 1.04-5.65	100-400 9.8-39.2	10-328 0.31-10.25	32-86 0.12-0.31	110-442 0.98-3.93	75-160 6.64-14.16	320-1734 0.71-3.84	54-328 1.19-7.23	2030-4624 0.9-2.1	43-832 0.09-1.73	
Сутырская толща	—	2-20 1.77-17.7	—	92-223 1.63-3.95	670 65.69	20-195 0.63-6.1	74-111 0.27-0.4	180-222 1.6-1.97	10-52 0.89-4.6	1200-1700 2.66-3.76	90-280 1.98-6.17	2360-3313 1.05-1.47	590-813 1.23-1.69	
Диоктономовые сланцы (Ленинградская область (ДС))	—	214-239 189.4-211.5	—	77-91 1.36-1.61	—	260-370 8.13-11.56	198-228 0.71-0.82	172-226 1.53-2.01	46-83 4.07-7.35	382-419 0.85-0.93	—	1517-1721 0.67-0.77	134-179 0.28-0.37	
Ярегское месторождение (даманские сланцы (БС))	100-420 1.36-5.72	6-64 5.3-56.6	144 3.16	36-82 0.64-1.45	769 75.39	—	163-346 0.59-1.24	9-37 0.08-0.33	—	62-78 0.14-0.17	144-1092 3.17-24.05	18 0.008	73-868 0.15-1.81	

Примечание. $Q_n = Q_i/Q_k$, где Q_i — содержание МЭ, г/т; Q_k — содержание элемента в кларке.

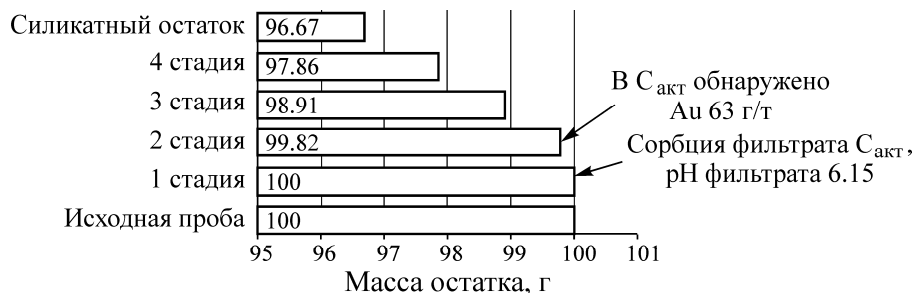


Рис. 4. Диаграмма масс — остатков при исследовании ГС

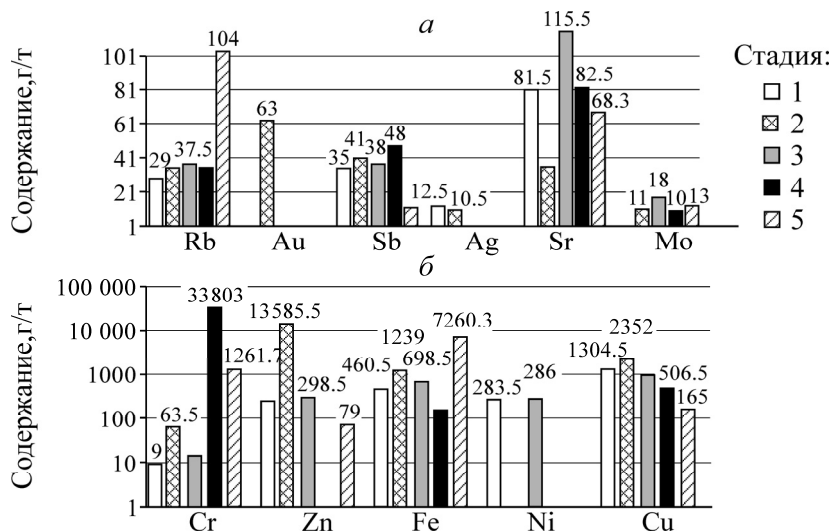


Рис. 5. Содержание некоторых МЭ по данным рентгенофлуоресцентного анализа ГС

Результаты флотационных исследований, где варьируемые факторы — время измельчения X_1 (5–10 мин) и расход собирателя X_2 (100–200 г/т), а критерий оптимизации — содержание ценных компонентов в концентрате, показывают наличие в концентратах повышенного содержания рения, молибдена, рубидия и др. Статистический анализ выполнялся методом факторного анализа.

На рис. 6 представлена графическая визуализация функции зависимости содержания Mo и Rb от технологических параметров флотации (времени измельчения в среде аминокислотной кислоты (АУК) и расхода собирателя). Доказана принципиальная возможность флотационного обогащения диктионемовых сланцев для извлечения стратегических металлов. Полученные результаты свидетельствуют о важности дальнейшего совершенствования методов и технологий обогащения данного вида сырья [15, 16].

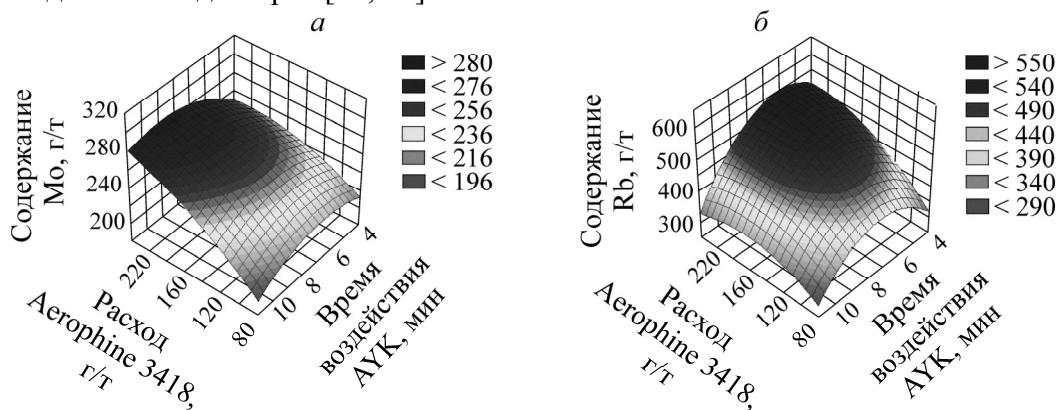


Рис. 6. Зависимость содержания Mo (а) и Rb (б) в концентрате от параметров эксперимента

Анализ статистических критериев показал, что элементы Pt, Zn, Zr, As, Sn, Rb, Ag, Sr, Mo, Pb, расположенные в порядке убывания корреляционной связи, — типоморфные как в самородном состоянии, так и в виде интерметаллических соединений для флотационных графитовых концентратов. Микрофотографии некоторых МЭ в продуктах обогащения приведены на рис. 7.

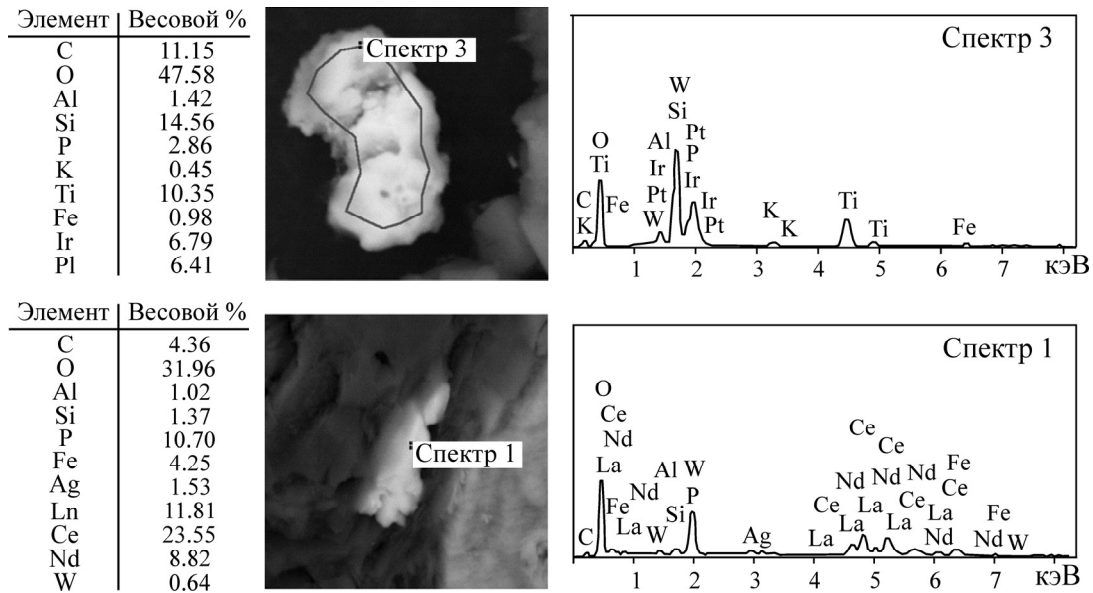


Рис. 7. Микроэлементы во флотационном графитовом концентрате (проба ГС) [9]

Результаты магнитного обогащения пробы БС выявили наличие в магнитной фракции титана, ванадия, галлия, рубидия, стронция и др. (выход магнитной фракции от 4 до 10 %) (рис. 8). В немагнитном продукте концентрируются углеродистые включения, которые подвергаются дальнейшему флотационному обогащению.

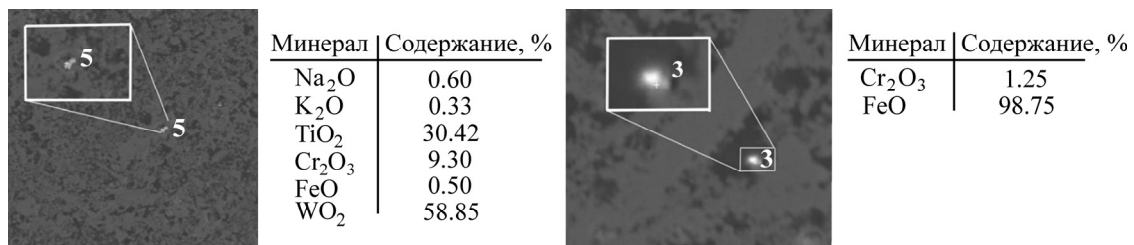


Рис. 8. Микроэлементы в магнитной фракции (проба БС)

ВЫВОДЫ

На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что изученные породы — потенциальные источники благородно-редкометального оруднения, не вовлеченного в промышленное освоение в настоящее время. Установлено, что в исследуемых объектах благородные и редкие металлы находятся как в самородном виде, так и в виде металлоорганических соединений с углеродистым веществом. Все исследуемые объекты содержат углерод различной степени метаморфизма. Результаты исследований рассеянного углеродистого вещества (битумоиды, керогены) из углеродистых сланцев позволяют предположить, что концентраторами металлов служат асфальтеновые фракции битумоидов. Перспективными методами извлечения металлов из них представляются экстракционно-сорбционные технологии. Ценные микроэлементы в самородном виде могут быть извлечены с использованием традиционных методов обогащения (флотационного и магнитного).

Полученные результаты являются основой для создания новых методов и технологий обогащения углеродистого сырья при комплексном освоении твердых полезных ископаемых в горнопромышленных и нефтепромысловых районах России.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Чантурия В. А.** Современные проблемы обогащения минерального сырья в России // ФТПРПИ. — 1999. — № 3.
2. **Мамаев Ю. А., Александрова Т. Н., Литвинова Н. М.** К вопросу извлечения золота из упорных руд // ФТПРПИ. — 2009. — № 2.
3. **Александрова Т. Н., Гурман М. А., Кондратьев С. А.** Проблемы извлечения золота из упорных руд юга Дальневосточного региона России и некоторые пути их решения // ФТПРПИ. — 2011. — № 5.
4. **Шпирт М. Я., Рашевский В. В.** Микроэлементы горючих ископаемых. — Т. 5. Кн. 4. — М.: Кучково поле, 2010.
5. **Сазонов В. Н., Коротеев В. А., Огородников В. Н., Поленов Ю. А., Великанов А. Я.** Золото в “черных сланцах” Урала // Литосфера. — 2011. — № 4.
6. **Буряк В. А., Михайлов Б. К., Цымбалюк Н. В.** Генезис, закономерности размещения и перспективы золото- и платиноносности черносланцевых толщ // Руды и металлы. — 2002. — № 6.
7. **Ханчук А. И., Диденко А. Н., Рассказов И. Ю., Бердников Н. В., Александрова Т. Н.** Графитовые сланцы как перспективный источник благородных металлов на Дальнем Востоке России // Вестн. ДВО РАН. — 2010. — № 3.
8. **Якуцени С. П.** Распространенность углеводородного сырья, обогащенного тяжелыми элементами-примесями. Оценка экологических рисков. — СПб.: Недра, 2005.
9. **Суханов А. А., Петрова Ю. Э.** Ресурсная база попутных компонентов тяжелых нефтей России // Нефтегазовая геология. Теория и практика. — 2008. — Т. 3. — № 2. URL: http://www.ngtp.ru/rub/9/23_2008.pdf (дата обращения: 12.12.2011).
10. **Искрицкая Н. И., Макаревич В. Н., Богословский С. А.** Освоение ресурсного потенциала тяжелых нефтей Российской Федерации // Инновации и технологии в разведке, добыче и переработке нефти и газа: материалы Междунар. науч.-практ. конф., посвящ. 60-летию ОАО “Татнефть”. — Казань: Изд-во “Фэн” АН РТ, 2010.
11. **Gouzhy Ye.** Recovery of vanadium from LD-slag, a state of the art report, Report JK 88031, 2006-04-05, www.jernkontoret.se.
12. **Talwani M.** The orinoco heavy oil belt in venezuela (or heavy oil to the rescue?), http://cohesion.rice.edu/naturalsciences/earthscience/research.cfm?doc_id=2819 (дата обращения: 25.09.2015).
13. **Raja B. V.** Vanadium market in the world, Steelworld, 2007, No. 13 (2).
14. U.S. Geological Survey, Mineral commodity summaries, 2015.
15. **Александрова Т. Н., Ромашев А. О., Янсон У. М.** Исследование возможности извлечения редких элементов из черносланцевых пород // ГИАБ. — 2015. — № 4.
16. **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, No. 5.

Поступила в редакцию 5/IX 2015