

ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ И ФОРМ НАХОЖДЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ-МИКРОПРИМЕСЕЙ В ОТХОДАХ ПЕРЕРАБОТКИ КАЛИЙНО-МАГНИЕВЫХ РУД И ПРОДУКТАХ ИХ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ

А.Ф. Сметанников, О.В. Коротченкова, Д.В. Оносов, Е.Ф. Оносова
Горный институт УрО РАН, г. Пермь

Аннотация: Рассматриваются особенности состава, распределения и форм нахождения элементов микропримесей в глинисто-солевых отходах (шламах) после переработки К-Mg руд и продуктах их преобразования после высокотемпературного обжига.

Ключевые слова: сильвиниты, шламы, огарки, интерметаллиды, высокотемпературный обжиг, обогашение, нерастворимый остаток, органические соединения, комплексные удобрения, сульфиды, благородные металлы.

Введение

В исходных рудах элементы микропримеси формируют минеральные фазы (халькофильные элементы), реже монометалльные или интерметаллидные образования (Sn, Au), неомогенные фазы (Mo, Co, Sn, Sb, Te) или сорбируются матричными минералами (U, Th, Ra). Благородные металлы присутствуют в виде органических соединений. Золото сконцентрировано в пигменте сильвина, а Pd, Pt, Ag, связаны с сульфатами кальция и сконцентрированы в нерастворимом в воде остатке (Н.О.) соляных пород. Размеры минеральных фаз (образований) составляют от 50 нм до 5 мкм.

Высокотемпературный обжиг приводит к преобразованию этих соединений, формируя интерметаллидные обособления Pd, Pt, Ag, Cu, Sn, Pb. Размеры обособлений составляют от 50 до 500 мкм. Формируется новая минеральная матрица, главным минералом которой является пироксен. В исходных соляных породах главными минералами являются сульфаты кальция, доломит, полевой шпат, кварц.

Результаты исследований

К-Mg руды (сильвиниты, карналлиты) включают растворимую составляющую и нерастворимый в воде остаток (Н. О.). В составе растворимой составляющей KCl, NaCl, MgCl₂, а также CaSO₄, содержание которого варьирует от 2 до 3%. После переработки сильвинитовых руд содержание его в шламах достигает 5-6%. В галитовых отходах содержание CaSO₄ достигает 2-3% (табл. 1).

Таблица 1

Состав высушенных шламов и галитовых отходов

Проба	Массовая доля, %						
	Н.О.	KCl	NaCl	MgCl ₂	CaSO ₄	H ₂ O кр.	H ₂ O гиг.
Шламы	39,48	24,35	26,23	0,95	5,54	1,08	2,62
Гал. отходы	2,0	1,13	94,1	0,084	2,35	0,1	0,09

Анализ сухого остатка (РКФА) показал, что CaSO₄ представлен ангидритом.

Очевидно, что здесь мы имеем дело с особой растворимой формой сульфатов кальция, который считается ограниченно растворимым. В Н.О. сульфаты кальция представлены гипсом и ангидритом.

С растворимой частью соляных пород связаны щелочные, щелочноземельные, рассеянные элементы и, частично тяжелые металлы [1]. Было прослежено распределение Sn в циклах переработки карналлитовой руды. Наиболее высокое содержание зафиксировано в товарной руде – 0,01% (методом РСА). В обогащенном (искусственном) карналлите его содержание составило 0,02%. Считается, что это содержание является минимально промышленным.

Искусственный карналлит является сырьем для магниевой промышленности. Анализ шлаков магниевоего производства (основной состав – брусит) не выявил наличия Sn.

Анализ промышленного продукта (металлического магния) также не выявил содержания Sn. Скорее всего Sn, присутствует в форме хлоридов и при переработке в процессе электролиза уходит в отходы аспирации.

В составе Н.О. минералы: сульфаты кальция (гипс, ангидрит), кварц, доломит, полевой шпат и в меньшей степени хлорит, монтмориллонит, пирит, гематит.

Элементы микропримеси: щелочные (Li, Rb, Cz), щелочно-земельные (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra), радиоактивные элементы (U, Th, Ra), благородные металлы (Au, Pd, Pt, Ag), тяжелые металлы Cr, Mn, Fe, Cd, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Mo, Co, Sn, Sb, Te, W, Hg, Ti, Pb, В.

Щелочные элементы (Li, Rb, Cz) связаны с соляными минералами.

Щелочноземельные элементы: 1) Mg – карналлит (основной минерал карналлитовых руд; 2) Ca – гипс, ангидрит (основной минерал Н.О. и компонент солевого состава К-Мg руд); 3) Sr и В – минералы барит и стронциобарит (рис. 6, 9). Такие элементы, как Be и Ra, связаны в виде примесей в солевой составляющей К-Мg руд.

Редкие земли связаны в так называемых негомогенных фазах, по стехиометрии близких к монациту и ксенотиму. Размер таких выделений составляет 50-100 нм.

Благородные металлы Au, Pd, Pt, Ag по приуроченности к компонентам соляных пород делятся на две группы.

Au сконцентрировано в гематит-доломитовом пигменте сильвина и представлено интерметаллидными обособлениями состава Au, Ag, Cu размером до 50 нм (рис. 10). Отмечены обособления самородного золота размером до 30 мкм. Часть золота связана с так называемыми карбонильными комплексами. Были проанализированы продукты переработки сильвинитовых руд флотационным и галургическим способами. При флотационном способе передела К-Мg руд золото «уходит» в промпродукт (флотационный хлоркалий) и флотационные шламы не содержат Au. В галургических шламах присутствует весь спектр благородных металлов, а в промпродукте (галургический хлоркалий) его нет.

Металлы платиновой группы (МПП) и серебра сконцентрированы в межзерновом Н.О. и присутствуют во всех типах шламов. Особенностью формы нахождения МПП является их связь с сульфатами Ca в составе Н.О. и нахождение в форме органических соединений, связанных в легких нефтяных битумоидах (ХБ и СББ-битумоиды).

Металлы Cr, Mn, Fe, Cd, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Mo, Co, Sn, Sb, Te, W, Hg, Ti, Pb, В связаны в основном с Н.О. сильвинитов и формируют обособления размером от 100 нм до 1-5 мкм, по составу это интерметаллиды, самородные металлы (рис. 7, 14).

Минералы барит, стронциобарит диагностируются по стехиометрическим соотношениям компонентов (рис. 6, 9, 13). Состав обособлений тяжелых металлов это в первую очередь сульфиды Cu, Zn, Pb, Fe, Sb, Ni, оксиды Fe (рис. 1, 2, 4, 8, 15). Такие элементы как W, Sn образуют выделения чистых металлов. Олово может формировать силикат Sn – стокезит (рис. 11). Цирконий присутствует в виде циркона (рис. 12, 17).

Золото связано в Н.О. сильвина [2], либо в форме интерметаллидов Au, Cu, Ag (рис. 10) и примесей в сульфидах и сульфатах (рис. 1, 3, 5, 10, 15). Большая часть Au связана с

карбонильными комплексами. Металлы платиновой группы (Pd, Pt) и Ag связаны в межзерновом Н.О. и при переработке руд концентрируются в шламах. Радиоактивные элементы (U, Th, Ra) связаны в основном с Н.О. и сорбционно концентрируются в сульфатах кальция и органическом веществе. Часть из них входит в минералы редкоземельных элементов – монацит и ксенотим [2, 3, 4].

Ниже показаны примеры, описанных выше соединений. На рисунках 1-18 приведены электронные фото конкретного выделения и его микрозондовый анализ.



Fe-27,47
S-67,35
Au-0,36
Pt-0,07 Пирит
с Au и Pt
Рис. 1.



SiO₂-5,81
Fe₂O₃-35,07
Al₂O₃-1,99
K₂O-12,51
Гематит
(чешуйка)
Рис. 2.



Fe₂O₃-39,12
SO₃-10,43
Au₂O₃-0,08
Сульфат Fe?
Рис. 3.



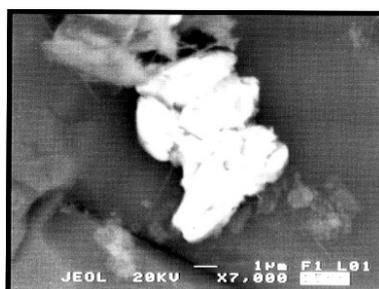
Fe-45,39
S-45,26
Пирротин
Рис. 4.



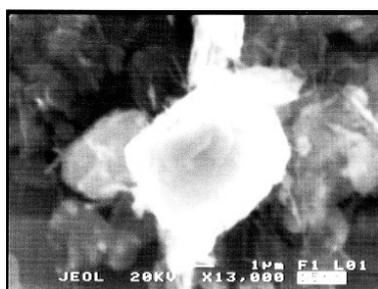
Fe₂O₃-40,27
SO₃-47,44
Au₂O₃-1,19
PtO₂-0,54
Сульфат Fe с Au
и Pt
Рис. 5.



Fe₂O₃-9,28
BaO-17,29
SO₃-8,79
Fe – барит
Рис. 6.



Ni – 86,7
Ni-металл
Рис. 7.



S-51,89
Fe-23,34
Cu-20,85
Халькопирит
Рис. 8.



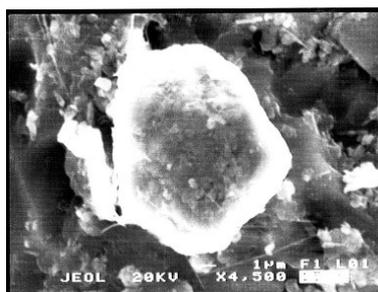
BaO-48,93
SO₃-33,24
SrO-6,0
Fe₂O₃-1,29
Стронцибарит
Рис. 9.



Au-70,7
Ag-6,3
Cu-24,3
Интерметаллид -
Au, Ag, Cu
Рис. 10.



SnO₂-71,7
SiO₂-25,53
CaO-3,1
Стокезит
Рис. 11.



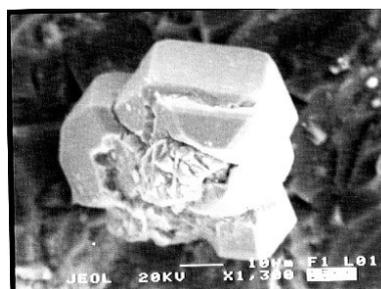
ZrO₂ -51,6
SiO₂ - 48,4
Циркон
Рис. 12.



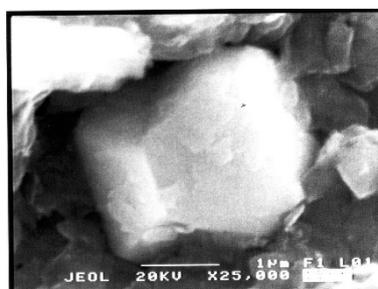
BaO-55,46
SO₃-37,47
SrO-3,73
Fe₂O₃-5,27
Барит
Рис. 13.



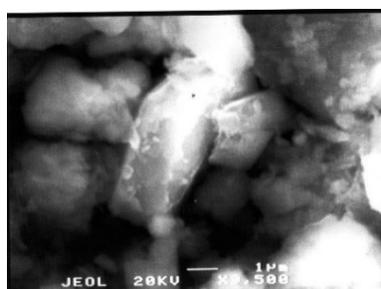
Sn - 89,83
Sn - металл
Рис. 14.



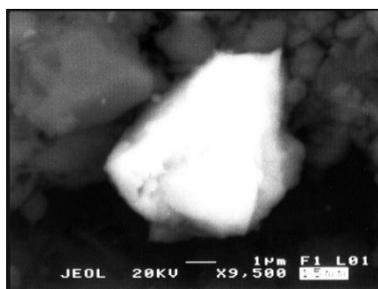
Fe-31,78
S-67,11
Au-0,34
Пирит
Au-
содержащий
Рис. 15.



Cu-20,68
Fe-20,44
S-40,11
Нукундамит ?
(Cu₇FeS₈)
Рис. 16.



SiO₂-36,63
ZrO₂-51,80
HfO₂-0,92
Циркон
Рис. 17.



SrO-51,19
BaO-6,54
SO₃-41,98
Целестин
Ba-содержащий
Рис. 18.

Выстраивается следующая последовательность форм нахождения: минералы, интерметаллиды, «самородные» металлы, негомогенные фазы вещества. Минералами наиболее уверенно могут быть названы пирит, халькопирит, пирротин, гематит и некоторые другие, имеющие четкие кристаллографические очертания. Минералы циркон и некоторые другие отнесены к минералам на основании стехиометрических соотношений компонентов и не имеют четких кристаллографических очертаний.

Большая группа соединений халькофильных элементов вкупе с тяжелыми металлами и некоторыми элементами (щелочноземельными) формируют обособления, представляющие собой «фазу» однородного «облика», не имеющую признаков кристаллографических очертаний, и по стехиометрическому соотношению компонентов не могут быть отнесены к какому либо минеральному виду. Эта достаточно большая группа соединений отнесена к «негомогенным» фазам.

Ранее [5] было обнаружено обособление Au (золотина) размером около 40 мкм с четкой морфологией без признаков окатанности. При обогащении галургических шла-

мов [Матюшов и др.] были получены концентраты с размером золотин 5-40 мкм. И окатанность золотин этими исследователями трактовалась как признак их привнесенного происхождения. Наши данные [6] свидетельствует против этого мнения, т.к. при прохождении шлама в аппаратно-технологической цепочке и в силу его абразивных свойств золотины окатываются. В то время как находки золотин в пигменте сильвина без признаков внешнего воздействия свидетельствуют о его происхождении «in situ». По нашему мнению, в процессе диа- и катагенетического преобразования соляных пород происходит процесс консолидации (собирающей кристаллизации) вещества пигмента (доломит, гематит) и аккумуляции золота в виде обособлений, представляющих «гомологический ряд» от интерметаллидных обособлений размером 50-100 нм до золотин размером 50-40 мкм. Находки интерметаллидных обособлений и самородных обособлений размером от 5 до 40 мкм могут свидетельствовать о созревании самородного золота от интерметаллидного обособления (50 нм) до обособления самородного золота (5-40 мкм) (рис. 1, 5, 10).

Шламы подвергались переработке методом высокотемпературного обжига с целью извлечения из них благородных металлов и использования (утилизации) вторичных отходов в качестве комплексных удобрений пролонгированного действия. Комплексность трактовалась как, в первую очередь, питательное воздействие на растения, которое обуславливалось присутствием калиевого полевого шпата (КПШ) и вторичного сульфата калия – сингенита.

Мелиорирующие свойства обеспечивались остаточными количествами гипса и ангидрита и доломита, но в основном новообразованным Fe-Mg-пироксеном.

Иначе говоря, после высокотемпературного обжига меняется матричная минеральная база. В таблице 2 показана трансформация матричного минерального состава.

Таблица 2

Минеральный состав продуктов переработки шламов, %

Кварц	КПШ	Гипс	Ангидрит	Доломит	Гематит	Хлорит	Цеолит	Галит	Сильвин	Пироксен
Исходные шламы										
7	27	3	24	3	1	2	3	15	16	
Огарок										
6	20		21		3	1		4	2	43

Продукт обжига – огарок. В огарке отсутствуют минералы халькофильных элементов и их негомогенные фазы. Благородные металлы (Pd, Pt, Ag) в исходном шламе присутствовали в виде органических соединений. В огарке сформировались обособления, представленные сростанием интерметаллидных фаз состава Pd, Pt, Ag, Sn, Cu, Pb, составляющих техногенную минеральную ассоциацию. Причем размеры таких обособлений колеблются от 50 до 500 мкм. Другие халькофильные элементы, в частности Bi, Sb, не участвуют в сростаниях как отдельная фаза, но часто образуют примеси (химические) в сростаниях интерметаллидных фаз Pd, Pt, Ag, Sn, Cu, Pb.

Редкоземельные элементы TRU TRCe формируют монацит и ксенотим.

Обособления интерметаллидов представлены сростаниями отдельных фаз: 1) Pd, Pt, Ag; 2) Pd, Sn, Cu; 3) Pd, Pt, Ag, Sn, Cu, Pb; 4) Sn; 5) Cu. Характерно, что в указанных фазах есть и незначительные примеси других элементов [7, 8].

Предлагаемая характеристика преобразования шламов иллюстрируется примерами препаратов, приготовленных из конечных продуктов преобразованных шламов (рис. 19-26).

Элемент	Содержание, отн. %	
G1	G2	
O	19,2	15,88
Pd	18,8	55,18
Pt	0,89	1,86
Ag	-	-
Sn	50,96	24,53
Pb	1,07	-
Cu	7,34	2,15
Σ	98,26	99,6

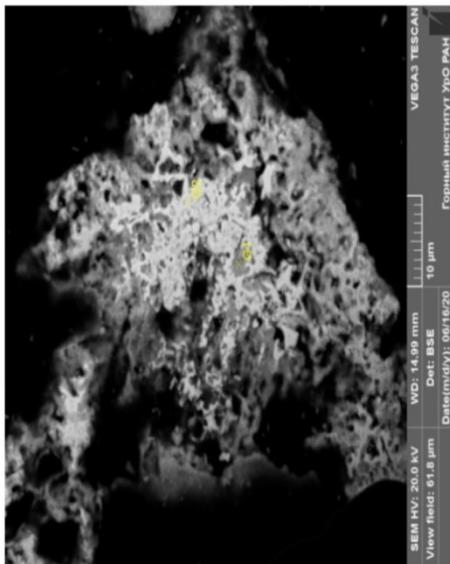
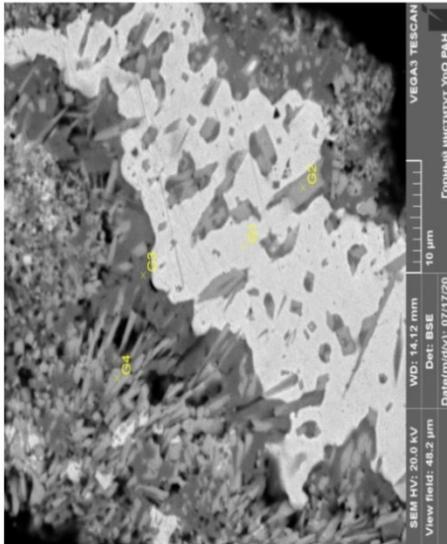


Рис. 19. Срастание двух фаз G1 (Pd, Pt, Cu) с преобладанием Sn и G2 (Pd, Pt, Sn, Cu) с преобладанием Pd



Элемент	Содержание, отн. %			
	G1	G2	G3	G4
O	1,53	22,2	9,71	22,95
Pd	57,77	-	-	-
Pt	2,8	-	-	-
Ag	21,4	-	1,72	-
Sn	-	74,3	4,60	65,03
Pb	5,83	-	-	-
Cu	10,66	3,5	83,96	11,7
Σ	100	100	100	100

Рис. 20. Обособление состоит из четырех фаз, расположенных концентрически зонально:

Фаза G1 (Pd, Pt, Ag, Pb, Cu); G2 (Sn, Cu); G3 (Ag, Sn, Cu), медь); G4 (Sn, Cu)

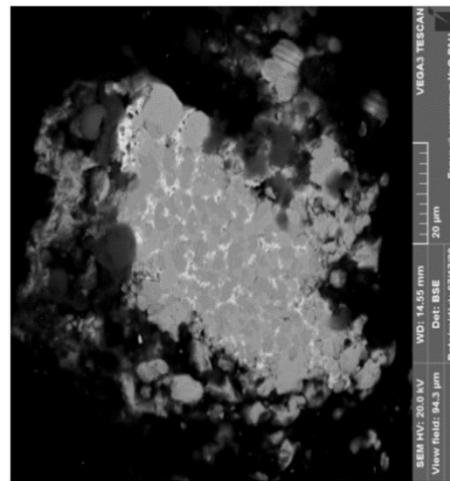


Рис. 21. (обзор)

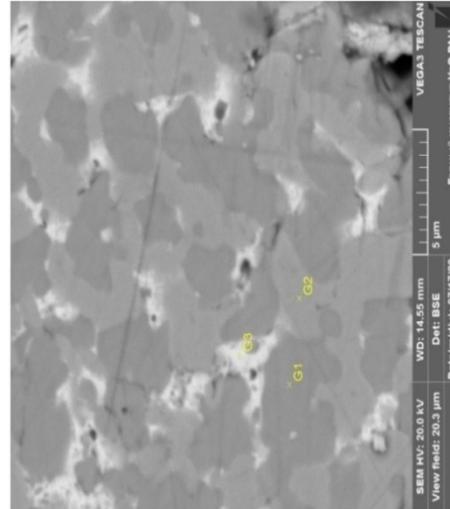


Рис. 22. (деталь)

Элемент	Содержание, отн. %		
	G1	G2	G3
O	-	1,73	1,92-
Pd	19,13	-	-
Pt	0,95	-	-
Ag	1,61	69,19	--
Sn	54,91	24,98	7
Pb	-	-	89,57
Cu	23,4	1,09	1,51
Σ	100	100	100

Элемент	Содержание, отн. %
G1	G2
O	9,51
Pd	5,03
Pt	13,45
Ag	12,65
Sn	-
Pb	-
Cu	64,8
As	10,62
Sb	1,48
Σ	73,9
	8,58
	100

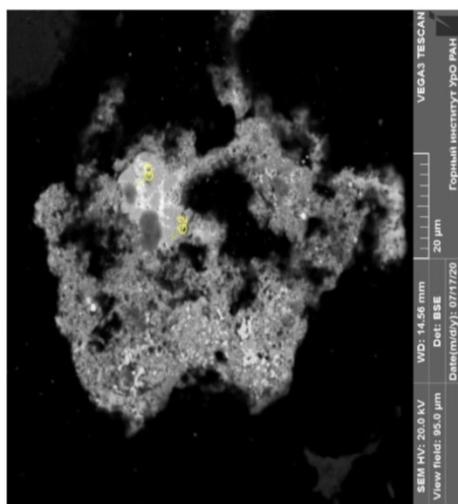


Рис. 23

Элемент	Содержание, отн. %	
G1	G2	G3+G4
O	-	6,8
Pd	14,28	5,8
Pt	6,74	-
Ag	3,37	84,32
Sn	-	-
Pb	-	3,84
Cu	75,6	6
Σ	100	100
		89,07
		95,84

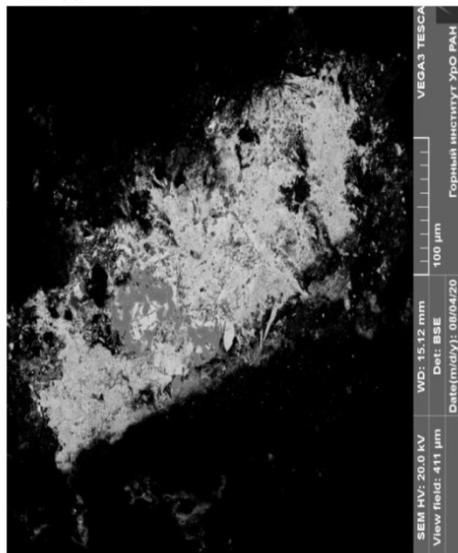


Рис. 24

Элемент	Содержание, отн. %
G1	G2
O	19,2
Pd	18,8
Pt	0,89
Ag	-
Sn	50,96
Pb	1,07
Cu	7,34
Σ	98,26
	24,53
	2,15
	99,6

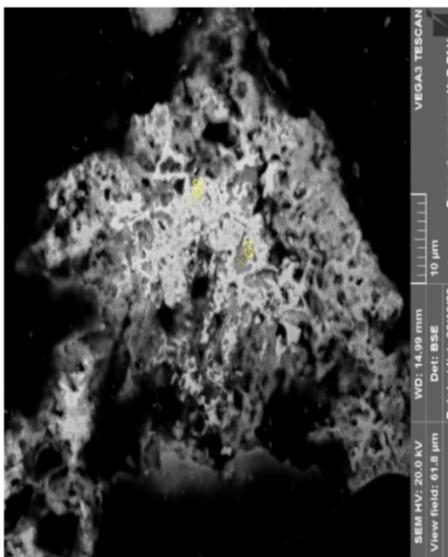


Рис. 25

Элемент	Содержание, отн. %			
G1	G2	G3	G4	
O	20,07	19,36	8,47	11,34
Pd	2,43	13,69	-	-
Pt	-	1,14	-	-
Ag	2,03	1,26	-	64,06
Sn	30,4	42,19	6,73	22,23
Pb	-	-	84,2	-
Cu	44,91	21,88	0,6	2,37
Σ	99,71	96,52	100	100

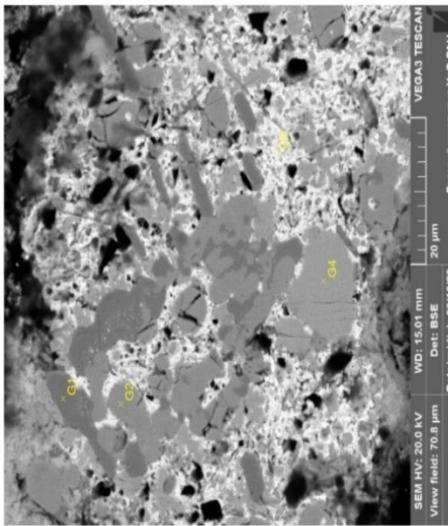


Рис. 26

Обсуждение результатов

Описанные выше изменения в составе и форме нахождения элементов микропримесей мотивированы (обоснованы) особенностями состава обжигаемого материала, в составе которого 15-30% соляных минералов (остаточных хлоридов).

Механизм формирования интерметаллидных обособлений выглядит следующим образом. Остаточные хлориды, содержащиеся в шламе Cu, Sn, Pb после обогащения, а именно галит и сильвин, имеют температуру плавления: галита – 804°C, сильвина – 790°C, а в результате обжига гранулята при температуре от 800 до 850°C происходит образование хлоридного расплава, в котором содержащиеся в сырье (шламе) органические соединения благородных металлов и сульфиды халькофильных элементов отжигаются. В хлоридном расплаве «свободные» благородные металлы Pd, Pt, Ag и халькофильные элементы Cu, Sn, Pb аккумулируются и формируют индивидуализированные обособления, представляющие собой многофазные срастания интерметаллидов Pd, Pt, Ag, совместно с Cu, Sn, Pb образуя техногенную минеральную ассоциацию. При этом обособления интерметаллидов большей частью не связаны с матричными минералами ввиду того, что хлоридный расплав заполняет интерстиции (межзерновое пространство) между матричными минералами огарка, и халькофильные элементы из отожженных сульфидов и благородные металлы из отожженной органики «мигрируют» в эти интерстиции и формируют совместные обособления размером от 30 до 500 мкм. Обособления интерметаллидов Pd, Pt, Ag и халькофильных элементов (Cu, Sn, Pb) после остывания огарка не связаны с матричными минералами.

Указанный интервал означает, что процесс преобразования органических соединений палладия, платины, серебра и отжиг сульфидов начинается с температуры 800°C. И с этого же температурного порога начинается формирование обособлений интерметаллидов, представленных многофазными срастаниями интерметаллидов палладия, платины и серебра в ассоциации с оловом, медью и свинцом.

До этого температурного порога (800°C) обжиг при температуре от 600 до 800°C инициировал только твердофазное преобразование органических соединений палладия, платины и серебра и сульфидов с формированием кислоторастворимых соединений этих элементов [9]. С другой стороны, известно изобретение, где обжиг (шламов) проводится при температуре 900°C и выше [10], что приводит к разрушению основного количества хлоридов и невозможности формирования расплава.

Таким образом, экспериментальным путем установлено, что только в интервале температур 800-850°C возможно формирование хлоридного расплава и преобразование органических соединений палладия, платины, серебра и отжиг сульфидов с формированием интерметаллидных многофазных срастаний палладия, платины, серебра и халькофильных элементов.

Выводы

Элементы микропримеси в исходных соляных породах распределены в двух носителях: хлоридной составляющей, объем которой 92-98% (сильвинита), и Н.О., объем которого, соответственно, 2-8%. Количество микропримесей в собственно сильвините и в межзерновом Н.О. отличается незначительно, т.к. невысокое содержание примесей в сильвине сравнимо с количеством примесей в Н.О. межзернового, поскольку количество хлоридной составляющей превышает количество межзернового Н.О. сильвинита в 20-30 раз. Носителями элементов-

микропримесей в пигменте сильвина являются гематит, составляющий до 80% пигмента, а в межзерновом Н.О. сульфаты кальция вместе с органическим веществом.

В исходных шламах элементы микропримеси представлены интерметаллидами, монometаллами и негомогенными фазами размером от 100 нм до 5 мкм. Исключение составляют халькофильные элементы, формирующие сульфиды, реже силикаты. Это связано с тем, что количество халькофильных элементов на 3-5 порядков превышает количество других тяжелых металлов, TR и др.

В обожженных шламах (огарках) после отжига сульфидов все халькофильные элементы в ассоциации с благородными металлами формируют обособления интерметаллидных сростаний. Все TR и тяжелые металлы также формируют интерметаллидные обособления.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и образования РФ в рамках соглашения по государственному заданию № 075-03-2021-374 от «29» декабря 2020 г. (рег. номер 122012000400-0)

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Сметанников А.Ф., Кудряшов А.И. Элементы-примеси пород соляной толщи Верхнекамского месторождения // Проблемы горного недроведения и системологии: материалы науч. сес. ГИ УрО РАН. – Пермь, 1999. – С. 41-44.
2. Сметанников А.Ф., Шанина С.Н. Благородные металлы в солях Верхнекамского месторождения // Зап. Рос. минералог. о-ва. – 2006. – № 3. – С. 61-65.
3. Сметанников А.Ф. Минералогия солей и благородных металлов Верхнекамского месторождения: автореф. дис. ... д.г-м.н. 25.00.05 / Сметанников Андрей Филиппович. – Сыктывкар, 2012. – 40 с.
4. Сметанников А.Ф., Филиппов В.Н. Некоторые особенности минерального состава соляных пород и продуктов их переработки (на примере Верхнекамского месторождения солей) // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении: сб. науч. ст. / ПГУ, ГИ УрО РАН. – Пермь, 2010. – С. 99-113. – (Науч. чтения памяти П.Н. Чирвинского; Вып. 13).
5. Сметанников А.Ф., Филиппов В.Н., Янулова Л.А. Минеральный состав пигмента сильвинов Верхнекамского месторождения солей // Геология и полезные ископаемые Западного Урала. Материалы региональной научно-практической конференции. – Пермь, 2000. – С. 71-72.
6. Сметанников А.Ф., Кудряшов А.И. Содержание и распределение Au, Ag, и Pt-металлов в сильвините Верхнекамского месторождения // Геохимия. – 1995. - № 9. - С. 1348-1531.
7. Способ извлечения палладия, платины, серебра из отходов переработки калийно-магниевого руд: пат. 2770546 Рос. Федерация: МПК С22В 11/06 (2006.01) / Сметанников А.Ф., Оносов Д.В., Оносова Е.Ф., Сметанников А.Ф.; заявитель и патентообладатель ООО «Горно-технологическая корпорация Западный Урал». – № 2021116441; заявл. 07.06.21; опубл. 18.04.22, Бюл. № 11. –
8. Сметанников А.Ф., Коротченкова О. В., Оносов Д.В., Оносова Е.Ф. О формах нахождения Au, Ag, Pd, Pt в отходах переработки K-Mg руд // Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии: Рос. конф. с междунар. участием. – Сыктывкар, 2022. – С. 93-94. – (Юшкинские чтения – 2022).
9. Способ извлечения благородных металлов: пат. 2291907 Рос. Федерация: МПК⁷ С 22 В 11/00, С 1 / Синегрибов В.А., Сметанников А.Ф., Юдина Т.Б., Новиков П.Ю., Логвиненко И.А., Красноштейн А.Е.; патентообладатель ЗАО «Уралкалий-Технология». – 2006100779/02; заявл. 10.01.06; опубл. 20.01.07, Бюл. № 2. –
10. Способ извлечения благородных металлов: пат. № 2386710 Рос. Федерация: МПК С 22 В 11/00 (2006.01) / Синегрибов В.А., Сметанников А.Ф., Юдина Т.Б., Новиков П.Ю., Логвиненко И.А., Красноштейн А.Е.; патентообладатель ЗАО «Уралкалий-Технология». – № 2008138812/02. заявл. 29.09.2008; опубл. 20.04.2010. –