

УДК 546.59

Пути переработки графитоносных пород Приморья

А. И. Ханчук¹, В. П. Молчанов¹, М. А. Медков², Г. Ф. Крысенко², Д. Г. Эпов², С. А. Сарин²

¹ Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Владивосток

² Институт химии ДВО РАН, Владивосток

E-mail: medkov@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 20.06.2008 г.

Приведены результаты исследований минералогических и геохимических характеристик месторождений графита юга Дальнего Востока России, которые указывают на их значительный благороднометалльный потенциал. Впервые разработана методика извлечения золота из высокоуглеродистых пород. Предложенные подходы переработки минерального сырья призваны способствовать скорейшему промышленному освоению этих объектов.

С расширением минерально-сырьевого потенциала благородных металлов Дальнего Востока России важнейшее значение приобретает поиск новых нетрадиционных источников полезных ископаемых. К их числу относятся металлоносные высокоуглеродистые метаморфические породы северной части Ханкайского террейна. В качестве уникальных аккумуляторов золота и металлов платиновой группы (МПГ) здесь выступают графитовые руды месторождений Тамгинско-Тургеневской группы [1]. Эти месторождения располагают значительными запасами чешуйчатого кристаллического графита. Уникальные свойства кристаллического графита (огнеупорность, электро-теплопроводность, устойчивость к воздействию многих реагентов, высокая смачивающая и кроющая способность и др.) обусловили многоотраслевое использование этого вида твердого минерального сырья. Потребность России в сырье составляет 40...42 тыс. т в год, а объем годовой добычи в 2005 г. достиг лишь 7,2 тыс. т [2]. Дефицит графита покрывается за счет импорта.

Основные запасы кристаллического графита страны сосредоточены в месторождениях Дальнего Востока, в частности, объектах Тамгинско-Тургеневской группы. Запасы их достаточны как для удовлетворения внутренних нужд, так и экспорта. Однако графитовые залежи не разрабатываются по причине плохой обогатимости руд Тургеневского месторождения. Освоение приморских графитовых объектов может начаться только после создания экологически чистой малоотходной технологии переработки минерального сырья с максимально полным извлечением полезных компонентов, в первую очередь графита, золота и МПГ.

Проявления графитовой минерализации на юге Дальнего Востока сосредоточены в пределах полосы, вытянутой в субмеридиональном направлении почти на 100 км при ширине 3...5 км. Наиболее крупные объекты этой площади — Тамгинское (центральная часть), Тургеневское и Иннокентьевское (южный фланг) месторождения. Каменный материал для исследования отобран из обнажений горных пород на северо-западе Тургеневского месторождения.

В строении изученного разреза пород уссурийской свиты принимают участие переслаивающиеся биотит-полевошпат-графитовые, гранат-биотит-полевошпат-графитовые и биотит-мусковит-полевошпат-графитовые сланцы со скарноидами и интрузиями биотитовых и лейкократовых гранито-гнейсов. Наряду с ними отмечаются маломощные (до 1 м) дайки лампрофиров. В табл. 1 приведены химические составы основных типов пород разреза. Кроме того, эти породы изучены на содержание Au, Ag, и МПГ. В целом, концентрации благородных металлов варьируют в широком диапазоне, г/т: 0,02...3,57 для Au; 0,2...4,4 для Ag; 0,04...3,56 для Pt; 0,02...0,55 для Pd; 0,002...0,055 для Ir; 0,01...0,09 для Os; 0,01...0,2 для Ru; 0,001...0,74 для Rh [3]. В одной из проб графитовой руды содержание Au достигает 50 г/т.

Графит в породах присутствует как в дисперсном состоянии, так и в виде мономинеральных прожилков и гнезд. Особенно обильная графитизация развита по плоскостям трещиноватости гранито-гнейсов. Графит в этих прожилках присутствует в виде чешуек от 1 до 5 мм. При изучении микроструктуры графита на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) выявлено его глобулярное строение. Отсутствие проявлений аморфного углерода объясняется высокой степенью метаморфизма изученных пород [4].

Самородное золото чаще всего приурочено к графитовым прожилкам и скарновым породам [5]. В графитовой руде преобладают микроскопические (70...100 мкм) золотины пластинчатых и сфероидных очертаний. Как показал анализ СЭМ сфероидной частицы, содержащей микровключе-

ние чешуйчатого графита, золото характеризуется весьма высокими значениями пробности — концентрация Au меняется от 93,3 до 97,9 % (мас.), Ag — от 2,1 до 3,5. В других точках съемки той же частицы Ag отсутствует, а примесь Cu составляет 2,1...6,2 % (мас.). Наряду с этим отмечены участки золотины со 100 % содержанием Au. Неоднородность состава золота в пределах одной частицы является следствием его кристаллизации из газовой фазы [6]. Анализ состава графита, включенного в сфероид, подтверждает это предположение. В графите при содержании C — 67...71,6 % (мас.) присутствуют следующие примеси, % (мас.): O — 27,4...28,4; Cl — 0,25...2,5; K — 0,2...1,7; Si — 0,3...0,8; Al — 0,3...0,5; Au — 0,5...2,1, что допускает присутствие в составе газовой эманации углеводородов, окиси и диоксида углерода и хлоридной компоненты, участвующих в газовом транспорте металлов.

Скарновое золото по своим характеристикам (морфологии, гранулометрии и химическому составу) заметно отличается от своих аналогов из графитоносных прожилков. Так, скарновому золоту более всего присущи комковидно-губчатые формы. Размеры золотинок достигают 1,0 мм. Существенно меняется их химизм — доля Ag увеличивается

Таблица 1. Химический состав пород в пробах, используемых в технологическом эксперименте по концентрированию золота

Компоненты	Состав (% (мас.)) для различных проб				
	MT-04/50	MT-04/34	MT-03/1a	MT-03/3	MT-04/29
SiO ₂	70,82	50,52	38,61	38,56	43,07
TiO ₂	0,22	1,23	0,02	0,32	0,39
Al ₂ O ₃	12,61	13,99	20,19	8,95	5,56
Fe ₂ O ₃	0,32	0,69	0,69	2,18	0,36
FeO	0,26	7,08	0,64	0,85	3,97
MnO	0,02	0,13	0,02	0,06	0,13
MgO	0,32	8,86	0,56	2,16	1,53
CaO	3,04	9,96	4,12	2,51	25,24
Na ₂ O	0,95	1,84	2,18	1,83	0,49
K ₂ O	7,9	3,02	2,92	1,58	0,15
P ₂ O ₅	—	0,62	—	Сл.	0,43
H ₂ O ⁻	0,1	Сл.	0,2	5,97	Сл.
H ₂ O ⁺	0,98	1,15	2,16	—	3,98
C	2,08	0,53	27,41	34,57	13,95
Cr ₂ O ₃	—	0,3	—	—	0,26
Сумма	99,62	99,65	99,72	99,54	99,51

Примечание. 04/50 — графитизированный лейкокрастовый гранито-гнейс; 04/34 — лампрофир; 03/1a — графитовый метасоматит по биотитовому гранито-гнейсу; 03/3 — биотит-полевовольфрамовый сланец; 04/29 — кварц-карбонат-графитовый метасоматит; анализы выполнены в ДВГИ ДВО РАН.

Таблица 2. Результаты экспериментальной флотации крупнообъемных проб

№ пробы	τ, мин	Продукт	Выход, %	Содержание Au, г/т	Извлечение Au, %
MT-04/34	20	Пенный	20,8	6,68	92,6
	20	Камерный	79,2	0,14	7,4
	20	Исходный	100	1,5	100
MT-04/34a	20	Пенный	36,1	4,32	69,9
	20	Камерный	63,9	1,05	30,1
	20	Исходный	100	2,23	100
MT-04/34a	30	Пенный	52,0	3,7	87,3
	30	Камерный	48	0,064	13,7
	30	Исходный	100	2,23	100
MT-04/29	10	Пенный	11,5	3,1	23,8
	10	Камерный	88,5	1,29	76,2
	10	Исходный	100	1,5	100
MT-04/50	30	Пенный	50,4	12,1	11,1
	30	Камерный	49,6	98,6	88,9
	30	Исходный	100	55,0	100

Примечание. Содержание Au определено методом нейтронно-активационного анализа с калифорниевым источником; анализы выполнены в ИХ ДВО РАН.

до 15 % (мас.), соответственно уменьшается пробность. Изучение скарновых золотинок методами СЭМ выявило присутствие на их поверхности наноразмерных углеродистых трубчатых образований. Длина их достигает 40 мкм, диаметр — 4...5 мкм.

Присутствие помимо золота других самородных металлов (железа, алюминия, меди и др.) свидетельствует о низкой активности серы на первой стадии минералообразования и, видимо, с этим связано слабое развитие процессов сульфидизации в пределах Тургеневского и Тамгинского месторождений. Высокий восстановительный потенциал и низкая активность серы в процессе углеродизации и газотранспортных реакций, осуществляющих эмиссию металлов из флюидно-магматического глубинного очага, обусловили отсутствие собственных минеральных форм МПГ в породах Тургеневского месторождения.

Конечной целью исследований является разработка схемы извлечения полезных компонентов из графитовой руды. Первым шагом в этом направлении было изучение распределения золота в процессе предварительного обогатительного передела, а также на различных стадиях пиро-гидрометаллургических процессов. В качестве объектов исследования избраны представительные пробы наиболее распространенных типов пород, характеризующиеся промышленными концентрациями благородных металлов (табл. 2).

Первоначально изученные образцы измельчали до крупности $-0,044$ мм, а затем флотировали на лабораторной флотомашине в одну стадию в течение 10...30 мин, без перемешки и контрольной флотации. При этом в качестве вспенивателя использовалось сосновое масло, а в качестве собирателя — длинноцепочечный амин.

При флотации пробы МТ-04/50 основная масса золота концентрировалась в камерном продукте (~90 %), а при флотации пробы МТ-04/34 — переходила в пенный продукт. После магнитной и электромагнитной сепарации хвостов флотации пробы МТ-04/50 выделена неэлектромагнитная фракция с содержанием Au 235,6 г/т. В исходной пробе концентрация Au составляла 55 г/т, в хвостах флотации — 98,6. При флотации в тех же условиях пробы МТ-04/34а основная масса золота перешла в пенный продукт. Получен флотационный концентрат с содержанием золота 6,2 г/т (табл. 3).

Извлечение золота из концентратов, содержащих значительные количества углерода, представляет собой, как известно, довольно трудную задачу. Углеродсодержащие золотые концентраты относятся к упорным видам сырья, в частности, из-за больших потерь реагентов, например, цианистого натрия и золота, обусловленных сорбцией последних. Сорбция золота из цианистых растворов на различных углеродных материалах изучена достаточно полно [7]. Как правило, для десорбции золота используют кислые растворы тиомочевины. В то же время кислые растворы тиомочевины предложено использовать для выщелачивания золота непосредственно из концентратов [7]. Для того чтобы оценить потери золота и тиомочевины при выщелачивании графитсодержащих концентратов, были предприняты исследования модельных систем. С этой целью в графитсодержащие образцы с высоким содержанием углерода (МТ-03/03) вводилось дополнительное количество золота в виде золотоносных концентратов. Смесь из 50 г графитсодержащей породы и 50 г золотоносного

концентрата с содержанием золота 868 г/т выщелачивали раствором, содержащим 100 г/л тиомочевины, 10 г/л серной кислоты, 20 г/л персульфата аммония при комнатной температуре в течение 5 ч при $T : Ж = 1 : 3$. Кек дважды промывали: первый раз исходным раствором тиомочевины, а второй раз — водой при $T : Ж = 1 : 1$. Как показали проведенные исследования, потерь золота и тиомочевины при выщелачивании указанной смеси не наблюдалось. Следовательно, кислые растворы тиомочевины предпочтительнее цианистых растворов для выщелачивания золота из концентратов с высоким содержанием углерода.

Представляло интерес методом фторирования сконцентрировать металл из проб с малым его содержанием. В частности, известно, что при фторировании гидрофторидом аммония некоторых видов минерального сырья часть элементов, входящих в состав минералов, удается перевести либо в возгоны, либо в растворимое состояние. Флотационный концентрат пробы МТ-04/34а с содержанием Au 6,2 г/т подвергали фторированию гидрофторидом аммония при нагревании на воздухе со скоростью 2 град/мин до 600 °С. В результате этой операции в возгон перешли фтористый аммоний и гексафторосиликат аммония. Остаток подвергали выщелачиванию водой. Из пульпы путем декантации выделен осадок, выход которого составил 16,5 %. Содержание Au в осадке — 38 г/т.

Одновременно была предпринята попытка удаления углерода из графитоносного сырья вместе с кремнием в процессе фторирования. Бифторид аммония при нагревании разлагается при ~230 °С. До достижения этой температуры успевает профторироваться кремний, но не углерод. С целью повышения температуры фторирования в шихту добавляли оксид трехвалентного железа. Количества вводимых в шихту последнего и бифторида аммония в каждом отдельном случае брали из расчета 150 % от теоретически необходимого для перевода всего кремния в гексафторосиликат аммония и для достижения соотношения фтор : углерод = 4 : 1. При фторировании этой шихты происходит образование фторфerrата аммония, который разлагаясь при температуре выше 400 °С, успевает профторировать углерод (графит). После такой обработки образца с содержанием углерода ~30 % на дифрактограмме остатка отсутствовали линии графита. В нелетучем остатке присутствовали главным образом две фазы — гематит и трифторид железа. Таким образом, в случае необходимости графит может быть удален из концентрата в голове процесса.

Для скорейшего освоения Тургеневского и Тамгинского месторождений графита необходимо осуществить комплекс исследований по созданию малоотходной технологии переработки минераль-

Таблица 3. Результаты выщелачивания пробы МТ-03/03 раствором тиомочевины

Исходный материал	Концентрация Au в растворе выщелачивания, г/л	Извлечение Au в раствор, %	Концентрация тиомочевины в растворе выщелачивания, г/л
50 г пробы + 50 г золотоносного концентрата	0,098	89,9	49,47
100 г золотоносного концентрата	0,194	89,2	49,5

ного сырья. Предложенные подходы переработки графитовой руды могут способствовать решению этой проблемы.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ханчук А. И., Плюснина Л. П., Молчанов В. П. Первые данные о золото-платиноидном оруденении в углеродистых породах Ханкайского массива и прогноз крупного месторождения благородных металлов в Приморском крае // ДАН. 2004. Т. 397. № 4. С. 524—529.
2. Тимесков В. А., Кузнецов О. Б., Кузнецова В. Г. Перспективы расширения и освоения минерально-сырьевой базы кристаллического

графита // Промышленные минералы и научно-технический прогресс М.: ГЕОС, 2007. С. 98—100.

3. Ханчук А. И., Плюснина Л. П., Молчанов В. П. и др. Благородные металлы в высокоуглеродистых метаморфических породах Ханкайского террейна. Приморье // Тихоокеанская геология, Т. 26. № 1. 2007. С. 70—80.
4. Мишкин М. А., Ханчук А. И., Журавлев Д. З. и др. Первые данные о Sm—Nd систематике метаморфических пород Ханкайского массива // ДАН. 2000. Т. 374. № 6. С. 813—815.
5. Ханчук А. И., Молчанов В. П., Медведев Е. И. и др. Микропарагенезисы золота и углеродистого вещества в графитоносных породах Тургеневского месторождения (Приморье) // Наногеохимия золота. Владивосток: Дальнаука, 2008. С. 33—36.
6. Падлефет Р. Химия золота. М.: Мир, 1982. 264 с.
7. Меретуков М. А., Орлов А. М. Металлургия благородных металлов. Зарубежный опыт. М.: Металлургия, 1991. 415 с.

ТЕХНОЛОГИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ

УДК 615.322:547.9:615.779

Новый стоматологический растительный препарат местного действия

М. А. Хахулина, О. В. Нестерова, А. А. Маркарян, В. Ю. Решетняк

Московская медицинская академия им. И. М. Сеченова

E-mail: naniram@mail.ru

Поступила в редакцию 03.12.2007 г.

Растительные экстракты всегда привлекали внимание исследователей в качестве эффективных и безопасных субстанций для получения лекарственных средств. За последнее время интерес к изучению натуральных растительных экстрактов возрос благодаря антиоксидантным свойствам, которые проявляют многие из них, особенно экстракт семян винограда, содержащий полифенольные соединения. Использование экстракта семян винограда в качестве активной субстанции при разработке средства профилактики и лечения заболеваний полости рта является новым. Подобранные концентрации всех компонентов экспериментальным путем обеспечили гелю необходимую консистенцию, а самое главное — антиоксидантное и антимикробное действие. Разработанный состав имеет приятные органолептические свойства и может быть рекомендован для использования.

Введение

Воспалительные процессы слизистой оболочки полости рта и тканей пародонта являются широко распространенной патологией среди стоматологических заболеваний. Лечение их является одной из сложных, а потому и актуальных проблем современной стоматологии, что требует расширения ассортимента препаратов.

Наибольший интерес в настоящее время вызывают стоматологические гели. Предпочтение к гелям связано с несколькими причинами — возможностью совмещения в одном составе веществ, не образующих химических соединений между собой, наличием приятных органолептических и дезодорирующих свойств, мягкой консистенции, обеспечивающей равномерное распределение и хорошую адгезивную способность слизистой полости рта. К тому же, гель — удобная лекарственная форма для профессионального и самостоятельного использования [1].

Помимо синтетических компонентов, во многих препаратах для лечения и профилактики заболеваний пародонта присутствуют экстракты, вытяжки, настойки, полученные из лекарственного растительного сырья и обладающие разносторонним спектром фармакологического действия.

Применение растительных средств в стоматологии неслучайно, так как к настоящему времени значительно возросла частота аллергических реакций на синтетические препараты. В отличие от них