



Металлургия и обогащение

УДК 661.424.4

ОЦЕНКА УПОРНОСТИ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ РУД НА ОСНОВЕ ИНТЕРПРЕТАЦИИ ДАННЫХ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Т.Н.АЛЕКСАНДРОВА¹, Г.ХАЙДЕ², А.В.АФАНАСОВА¹

¹ Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия

² Фрайбергская горная академия, Фрайберг, Германия

В статье приведены результаты исследования возможности оценивания упорности золотосодержащих руд с помощью данных термического анализа. В качестве объектов исследования использовались флотационные концентраты, полученные при обогащении дважды упорных сульфидных золотосодержащих руд. Данный тип руд осложнен тонкой вкрапленностью золота в сульфидные минералы, присутствием сорбционно активного рассеянного углеродистого вещества, находящегося в тесной ассоциации с сульфидами. Приведены результаты термогравиметрических и масс-спектрометрических исследований упорных золотосодержащих руд.

Полученные фрагменты для керогена C_1H_3^+ ($m/z = 15$), C_2H_5^+ ($m/z = 29$) и C_3H_7^+ ($m/z = 43$) свидетельствуют о наличии в исследуемых образцах различных типов углеродистого вещества. Обосновано, что степень сорбционной активности углеродистого вещества зависит от присутствия в руде керогенов и битуменов. Высокая сорбционная активность рассеянного углеродистого вещества существенно влияет на технологию переработки руд и концентратов как флотационными, так и пиро- и гидрометаллургическими методами.

Термогравиметрический и масс-спектрометрический анализы могут применяться для определения степени прегроббинга упорных золотосодержащих руд. Полученные результаты предопределяют направления создания новых методов и технологий в области обезуглероживания упорных золотосодержащих руд при комплексном освоении твердых полезных ископаемых в горнопромышленных районах России.

Ключевые слова: черные сланцы; пиролиз; кероген; битумен; золотосодержащая руда; сульфиды; высокая сорбционная активность; углеродистое вещество

Как цитировать эту статью: Александрова Т.Н. Оценка упорности золотосодержащих руд на основе интерпретации данных термического анализа / Т.Н.Александрова, Г.Хайде, А.В.Афанасова // Записки Горного института. 2019. Т. 235. С. 30-37. DOI: 10.31897/PMI.2019.1.30

Введение. В связи с истощением минерально-сырьевой базы золотосодержащих руд в настоящее время как в России, так и в мире возрастает доля руд «двойной упорности». К «дважды упорным» рудам принадлежат крупные месторождения золота черносланцевого и карлинского типов («Наталкинское», «Олимпиадинское», «Майское», «Бакырчик» и др.). Высокая перспективность углеродистых пород в качестве источника золота и платиноидов базируется на двух факторах: широкой распространенности черносланцевых толщ во многих регионах мира и большого количества аналитических данных о высоком содержании в них золота и платиноидов [1]. Переработка данного типа руд осложнена тонкой вкрапленностью благородных металлов в сульфидные минералы и присутствием активного рассеянного углеродистого вещества. Основным методом обогащения данного типа руд является флотация, вопрос интенсификации которой в настоящее время является чрезвычайно актуальным [11, 16, 18].

Высокая сорбционная активность углеродистого вещества оказывает существенное влияние на технологию переработки руд и концентратов как флотационными, так и пиро- и гидрометаллургическими методами [13]. В течение геологического времени не весь органический углерод осадочных пород превращался в углеводороды, составляющие основу нефти и газа [6]. Органический углерод может быть представлен керогеном – органическим веществом, нерастворимым в неполярных органических растворителях и в неокисляющих минеральных кислотах, и битуменом – растворимым органическим веществом. Золоторудные и золотосеребряные месторождения, в которых органическая составляющая в основном представлена углеродистым веществом, включают черные сланцы, руды и породы карлинского типа [2].

Степень сорбционной активности зависит от типа углеродистого вещества. В работе [9] экспериментально доказано, что гуминовая кислота при взаимодействии с цианидным комплексом золота снижает извлечение золота с 95 до 21 %. Эксперимент проводился на руде, не содержащей углеродистое вещество. В работах [5, 20], напротив, показано, что углистая составляющая месторождения Витватерсранд (ЮАР) представляет собой длинноцепочные углеводороды, которые не вступают во взаимодействие с цианидным комплексом, и органические кислоты, подобные гуминовым, которые могут образовывать комплексы с золотом.

Целью исследования является получение новых данных о составе органического вещества используя термогравиметрический и масс-спектрометрический анализы образцов золотосодержащих упорных руд для обоснования рациональных технологий переработки.

Материалы и методы. Месторождение «Бакырчик» расположено на северо-востоке Казахстана и занимает второе место по величине запасов золота. Среднее содержание золота в руде составляет 7,7 г/т. Руды данного месторождения относятся к дважды упорным сульфидным углеродистым рудам.

На основании анализа данных, представленных в работах, посвященных исследованию минерального состава руд месторождения «Бакырчик» [4, 7, 10, 14] были сделаны следующие выводы:

- распределение углеродистого вещества в главных рудных минералах носит вкрапленный характер;

- основными носителями и концентраторами золота являются пирит и арсенопирит.

Минеральный состав руд месторождения «Бакырчик» [8] следующий:

Минерал	Содержание, %	Минерал	Содержание, %
Кварц.....	52,65	Пирит.....	2,28
Слюды.....	3,47	Арсенопирит.....	1,81
Карбонаты.....	3,45	Барит, халькопирит, сфалерит, блеклые руды, антимонит, пирротин, галенит.....	0,11
Глинисто-серицитовый материал.....	23,03		
Углистое вещество.....	14,04		

Объектами исследования являлись концентраты, полученные после флотационного обогащения руды месторождения «Бакырчик». Результаты химического анализа образцов представлены в таблице.

Для исследования органической составляющей образцов был использован термический анализ (ТА). ТА представляет собой комплекс методов, в которых исследуются физические и химические свойства вещества в зависимости от температуры [12]. Если температурное воздействие на образец поддерживается постоянным в течение всего эксперимента, то речь идет об изотермическом ТА. Наиболее широко применяется термогравиметрический анализ (ТГ), при котором происходит непрерывная регистрация изменения массы в пробе во время нагрева. Однако в процессе разложения могут выделяться такие продукты, которые сложно интерпретировать с помощью ТГ. Выделяют два основных вида термогравиметрического анализа: статистический – изменение массы образца регистрируется при постоянной температуре, и динамический – изменение массы образца регистрируется с изменением температуры по заданному закону [22].

Результаты химического анализа флотационных концентратов

Концентрат	Au, г/т	S _{общ} , %	S _{сульф} , %	Fe _{общ} , %	As, %	Sb, %	C _{общ} , %	C _{орг} , %
№ 1	67,9	11,6	11,3	13,2	5,84	0,204	4,21	3,97
№ 2	74,10	20,10	19,90	17,60	7,53	0,56	4,92	4,50

Анализ был проведен с помощью системы SKIMMER с квадрупольным масс-спектрографом QMS403/5, совмещенным непосредственно с печью прибора STA 409CD – ДЕГАЗ (DEGAS) [21, 23]. Схема устройства представлена на рис.1.

Результаты и обсуждение. Термогравиметрическое и масс-спектрометрическое исследование флотационного концентрата № 1.

На рис.2 представлены результаты термогравиметрического исследования образца № 1 в атмосфере воздуха с шагом нагрева 5 °С/мин. Масса исходного образца 9,138 мг. На рис.3 и 4 приведены результаты масс-спектрометрического исследования образца. Кривая ТГ (в процентах) показывает изменение массы образца; кривая ДСК (в милли-

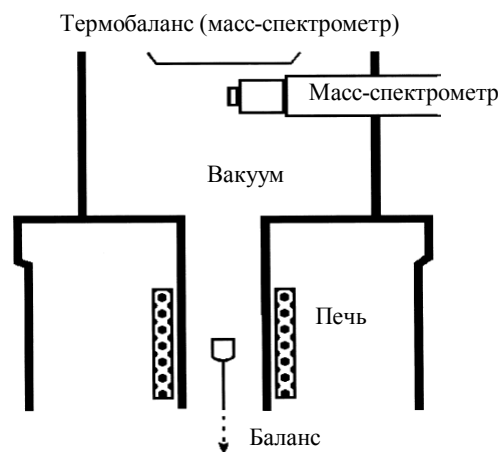


Рис.1. Оборудование для высоковакуумной дегазации [25]

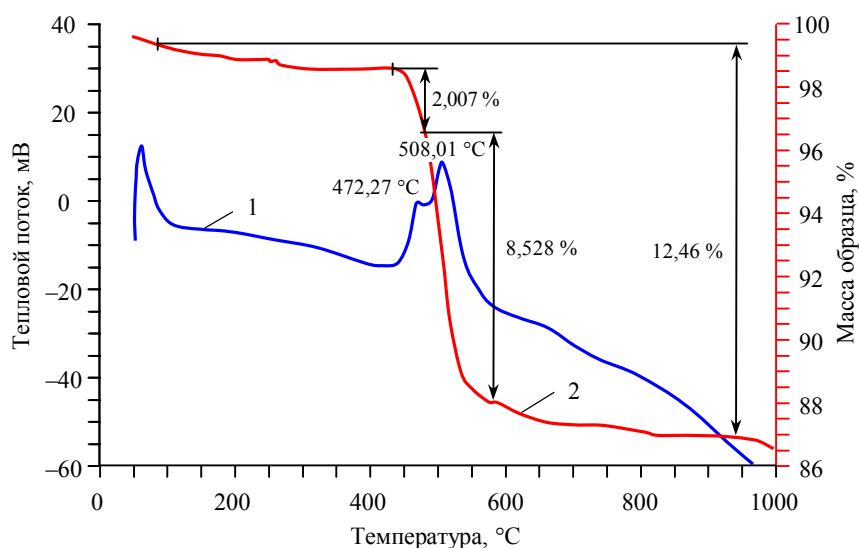


Рис.2. Термогравиметрические кривые для образца № 1 при скорости нагрева 5 °С/мин
1 – ДСК; 2 – ТГ

температурах 472,27 и 508,01 °С соответственно. Этот температурный диапазон сопровождается выделением значительного количества тепловой энергии. Потеря массы для двух интервалов составляет 2,007 и 8,528 % соответственно. Общая потеря массы для образца № 1 составляет 12,46 %.

Регистрация C^+ ($m/z = 12$), O^+ ($m/z = 16$) и CO_2^+ ($m/z = 44$) фрагментов с тремя пиками в интервале температур 400-650 °С может указывать на присутствие карбонатов в образце № 1. Был зарегистрирован один пик при высоких температурах (около 1100-1200 °С) для $m/z = 12$; 28; 44 (рис.3). Это может быть связано с окислением органического вещества, которое не подвергалось пиролизу на более низких температурных диапазонах [23].

На рис.4 представлена регистрация типичных для керогена фрагментов CH_3^+ ($m/z = 15$), $C_2H_5^+$ ($m/z = 29$) и $C_3H_7^+$ ($m/z = 43$). Для образца № 1 было зафиксировано два пика для фрагментов метил-, этил- и пропил-ионов. Один из пиков зарегистрирован в диапазоне температур от 100 до 300 °С, который типичен для пиролиза летучих свободных углеводородов (битуменов). Второй пик зарегистрирован в интервале температур между 300 и 600 °С, где имеет место пиролиз макромолекул керогена. Таким образом, можно предположить присутствие в образце № 1 растворимого углеродистого вещества – битумена, а также некоторого количества нерастворимого углеродистого вещества – керогена [19].

Термогравиметрическое и масс-спектрометрическое исследование флотационного концентрата № 2. На рис.5 представлены результаты термогравиметрического анализа образца № 2 в воздушной среде при скорости нагрева 5 °С/мин. Масса исходного образца 13,448 мг. На рис.6 и 7 приведены результаты масс-спектрометрического исследования образца № 2.

В диапазоне температур от 51 до 198 °С, потеря массы обусловлена испарением внешней и гигроскопической влаги [15]. Максимальная потеря массы образца наблюдается при температуре 60,6 °С – потеря массы на этом интервале составляет 1,9 %.

Аналогично, как и для образца № 1, при температуре свыше 423 °С начинается интенсивное окисление (см. рис.5). На термогравиметрической кривой этот процесс характеризуется тремя пиками при температурах 477,20; 504,31 и 525,26 °С соответственно. Этот температурный диапазон сопровождается выделением значительного количества тепловой энергии. Выброс энергии здесь обусловлен реакциями окисления большого количества органического вещества, предположительно углеродистой составляющей. В первом интервале потеря массы 5,159 %, что составляет 0,6938 мг. Во втором интервале потеря массы почти в 2 раза больше: 8,812 % и 1,185 мг соответственно. В диапазоне температур 515-595 °С потеря массы составляет 3,935 %.

вольтах) изменение энтальпии скорости теплового потока, характер реакции – экзо- или эндотермический (см. рис.2).

Потеря массы в интервале температур 51-451 °С связана с испарением внутренней и гигроскопической влаги. Максимальная потеря массы наблюдается при температуре 75,9 °С. Потеря массы на этом интервале составляет 1,1 %.

При нагревании образцов в воздушной среде, интенсивное окисление начинается при температуре выше 451 °С. На термогравиметрической кривой этот процесс характеризуется двумя пиками при

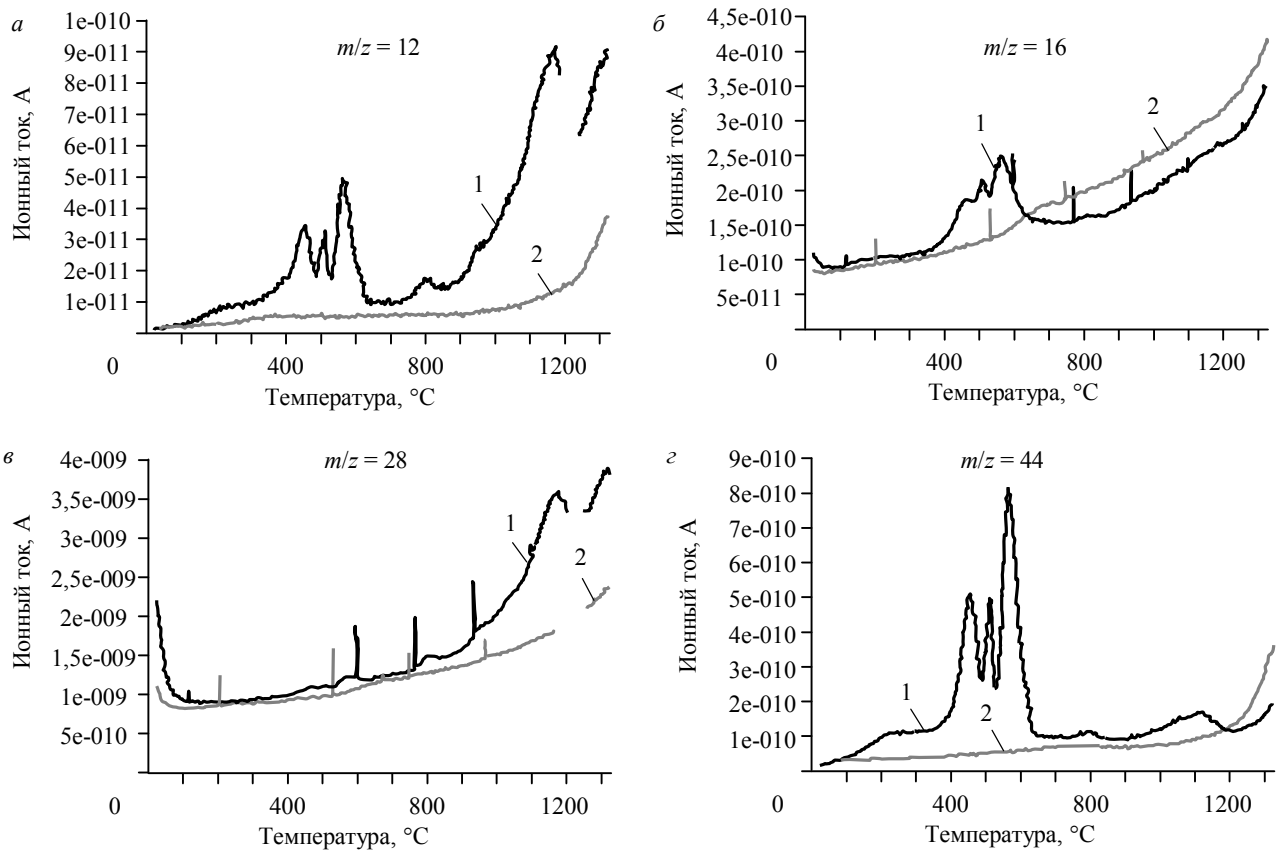


Рис.3. Регистрация C^+ (а), O^+ (б), CO^+ (в), CO_2^+ (г) фрагментов для образца № 1
1 – образец; 2 – пустое измерение

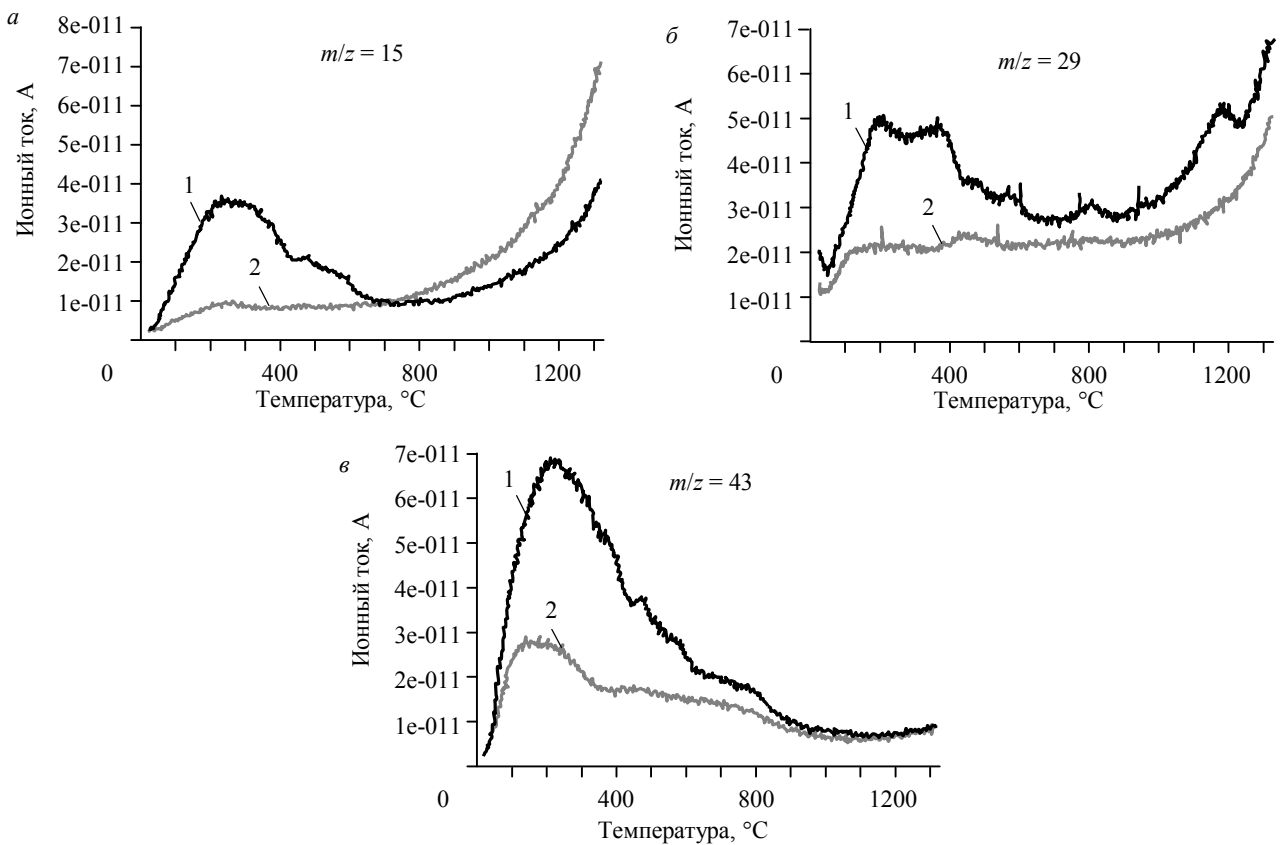


Рис.4. Регистрация CH_3^+ (а), $C_2H_5^+$ (б) и $C_3H_7^+$ (в) фрагментов для образца № 1
1 – образец; 2 – пустое измерение

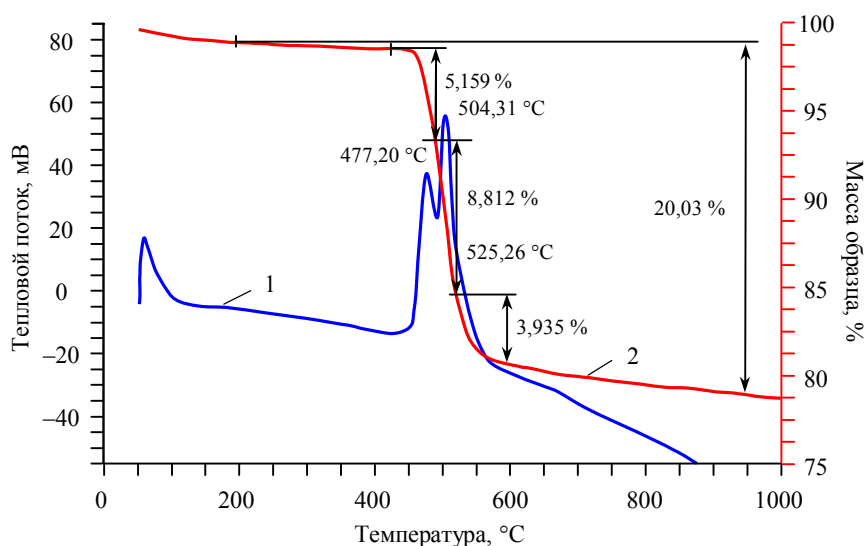


Рис.5. Термогравиметрические кривые для образца № 2 при скорости нагрева 5 °С/мин
1 – ДСК; 2 – ТГ

Сравнение рис.2 и 5 показало, что количество органического компонента в образце № 2 примерно в 2 раза больше, чем в образце № 1.

Потеря массы в диапазоне 595-998 °С составляет 1,7 %. Увеличение энергии связано с реакцией окисления сульфидов с выделением диоксида серы. Отметим, что количество серы в образце № 2 несколько выше, чем в образце № 1. Что также подтверждается данными химического анализа (см. таблицу).

Общая потеря массы для образца № 2 при скорости нагрева 5 °С/мин составляет 20,03 %.

Из рис.6 видно, что для образца № 2 был зарегистрирован сигнал – углерод иона (массовое число $m/z = 12$), имеющий два пика при температурах 450 и 600 °С. Аналогичные пики были зарегистрированы для массовых чисел $m/z = 16$; 28 и 44. На основании полученных данных о зарегистрированных сигналах можно сделать вывод о присутствии в образце № 2 карбонатов.

На рис.7 приведены типичные фрагменты для керогена CH_3^+ ($m/z = 15$), C_2H_5^+ ($m/z = 29$) и C_3H_7^+ ($m/z = 43$). Для образца № 2 были зарегистрированы три пика при температуре между 300 и 600 °С. В этом диапазоне происходит пиролиз макромолекул керогена [24].

Осадочные породы обычно содержат органическое вещество в двух различных формах – тонко рассеянное макромолекулярное вещество (кероген, нерастворимый в обычных органических растворителях) и свободные углеводороды (битумен, растворимый в обычных органических растворителях) (рис.8) [24]. При температурном воздействии битумен может перейти в нерастворимую форму (асфальтен) [23].

Извлечение золота для образца № 1 составило 46,4 % (высокая степень прегроббинга), а для образца № 2 – 88,90 % (низкая степень прегроббинга). Количество органического углерода в обоих образцах практически одинаковое (для образца № 1 – 4,21 %, для образца № 2 – 4,92 %), однако разница в извлечении золота довольно велика. В обоих образцах было зарегистрировано присутствие нерастворимого углеродистого вещества – керогена, тогда как для образца № 1 также было зарегистрировано присутствие растворимого углеродсодержащего вещества – битумена.

Упорные сульфидные золотосодержащие руды, для которых на основе интерпретации данных термического анализа было установлено наличие керогена и битумена, имеют низкие показатели извлекаемости золота, в то время как упорные руды, в составе которых присутствует только кероген, имеют высокие показатели извлекаемости золота. Следовательно, термогравиметрический и масс-спектрометрический анализы могут эффективно применяться для определения степени упорности золотосодержащих руд.

Заключение. В статье приведены результаты термогравиметрических и масс-спектрометрических исследований образцов флотационных концентратов «упорных» золотосодержащих руд. В образцах № 1 (высокая степень прегроббинга, извлечение золота составило 46,4 %) и № 2 (низкая степень прегроббинга, извлечение золота составило 88,9 %) было зарегистрировано присутствие нерастворимого углеродистого вещества – керогена, но и для образца № 1 также было зарегистрировано присутствие растворимого углеродсодержащего вещества – битумена.

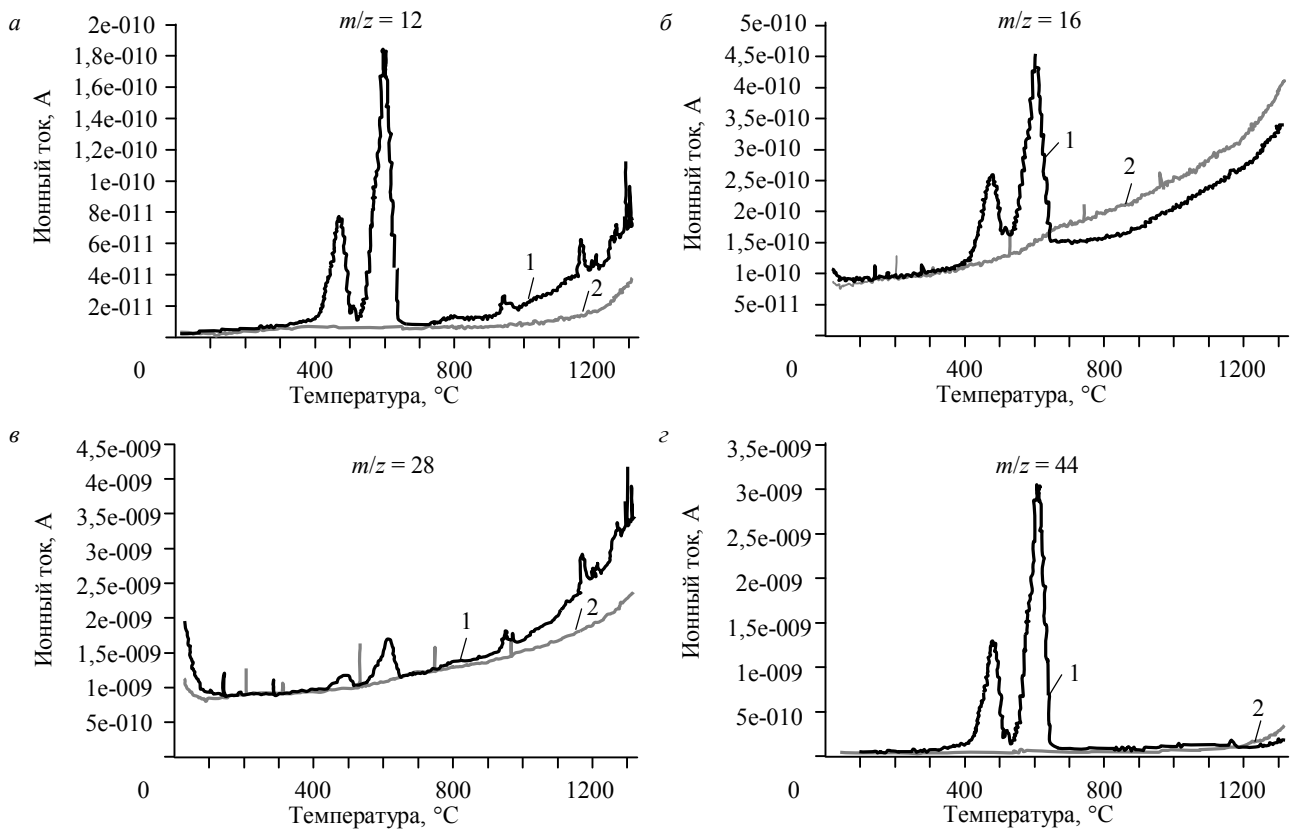


Рис.6. Регистрация C^+ (а), O^+ (б), CO^+ (в) и CO_2^+ (г) фрагментов для образца № 2
1 – образец; 2 – пустое измерение

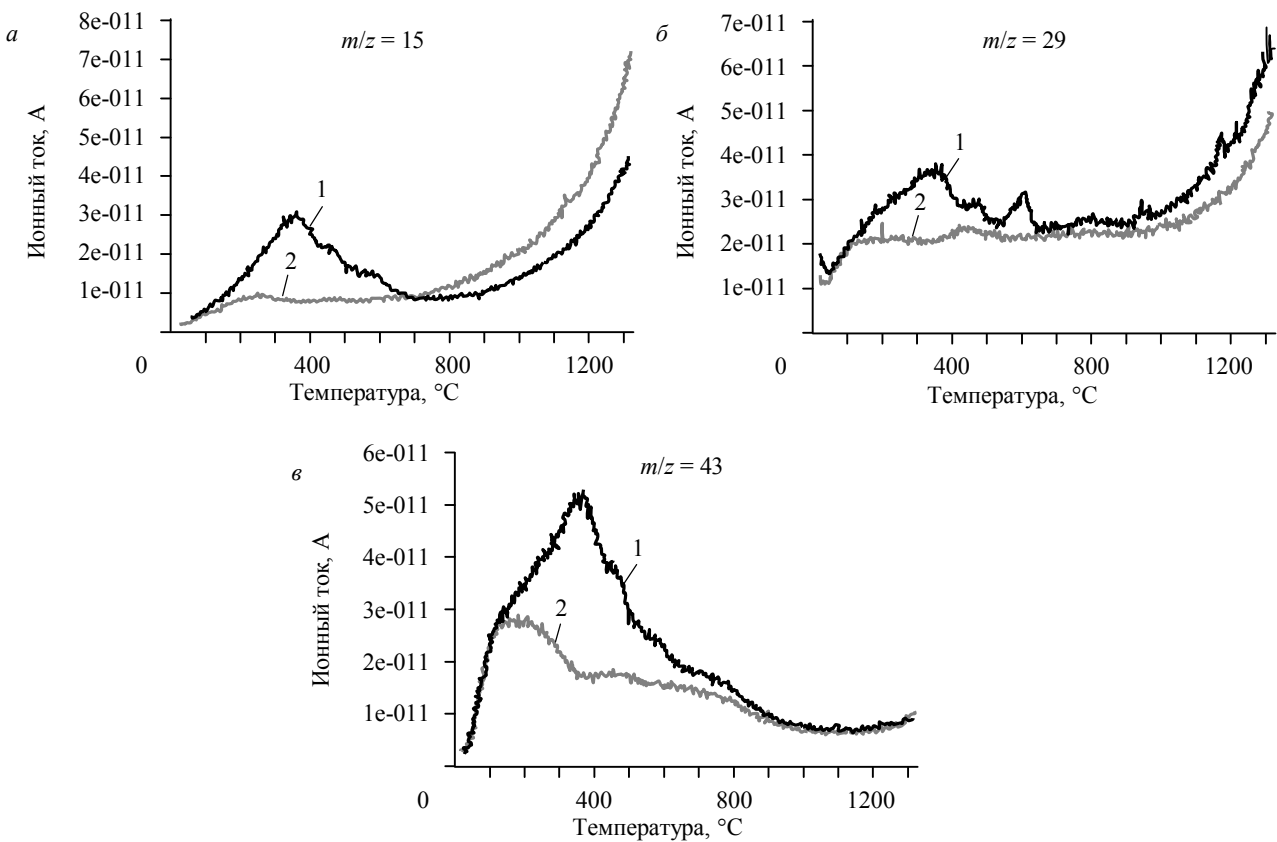


Рис.7. Регистрация CH_3^+ (а), $C_2H_5^+$ (б) и $C_3H_7^+$ (в) фрагментов для образца № 2
1 – образец; 2 – пустое измерение

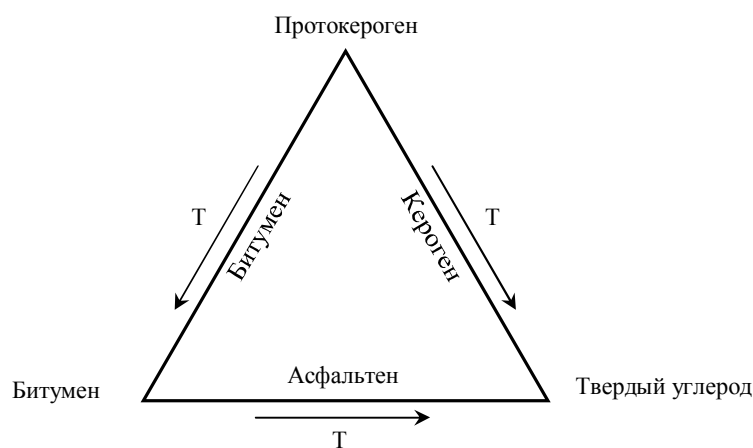


Рис.8. Связь между протокерогеном, керогеном и битуменом [17]

На основании систематизации результатов, полученных после интерпретации данных термического анализа флотационных концентратов с разной степенью извлекаемости золота, установлено, что наличие в руде битумена является дополнительным фактором упорности. Термогравиметрический и масс-спектроскопический анализы могут эффективно применяться для уточнения степени упорности золотосодержащих руд. Для золотосодержащих упорных руд, в которых присутствует не только кероген, но и битумен не-

обходимо применять дополнительные методы обработки для повышения извлекаемости золота, направленные на деструкцию металлоорганических соединений благородных металлов и снижение сорбционной активности органического углерода.

Благодарность. В работе принимал участие Aron Knoblich, M.Sc., TU Bergakademie Freiberg. Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ по ЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2014-2020 гг.», проект RFMEFI57417X0168.

ЛИТЕРАТУРА

1. Александрова Т.Н. Ключевые направления переработки углеродистых пород // Записки Горного института. 2016. Т. 220. С. 568-572. DOI 10.18454/PMI.2016.4.568
2. Александрова Т.Н. Проблемы извлечения золота из упорных руд юга Дальневосточного региона России и некоторые пути их решения / Т.Н.Александрова, М.А.Гурман, С.А.Кондратьев // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2011. № 5. С. 124-135.
3. Биогенно-седиментационные факторы рудообразования в неопротерозойских толщах Байкало-Патомского региона / В.К.Немеров, А.М.Станевич, Э.А.Развозжаева, А.Е.Будяк, Т.А.Корнилова // Геология и геофизика. 2010. Т. 51. № 5. С. 729-747.
4. Золоторудные пояса Казахстана / Х.А.Беспаяев, В.Н.Любецкий, Л.Д.Любецкая, Б.С.Ужженов // Известия НАН РК. Серия геологическая. 2008. Вып. 6(416). С. 39-48.
5. Зубков В.С. Геохимические процессы и полезные ископаемые // Вестник ГеоИГУ. 2000. Вып. 2. С. 74-93.
6. Комбинированные технологии обогащения труднообогатимых золотосодержащих руд якутского кластера / А.В.Александров, Т.Н.Александрова, Н.М.Литвинова, А.В.Рассказова // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2017. № S24. С. 40-49.
7. Крупные месторождения золота Казахстана: условия локализации, общие и специфические черты, отличия от мелких объектов / М.С.Рафаилович, В.Н.Любецкий, М.М.Старова, О.Г.Кошевой // Геология и разведка недр Казахстана. 1995. № 5. С. 40-46.
8. Малыгин А.А. Золоторудные пояса Восточного Казахстана и их прогнозная оценка / А.А.Малыгин, Б.А.Дьячков // Вестник Восточно-Казахстанского технического ун-та. 2000. № 3. С. 6-10.
9. Меретуков М.А. Золото и природное углеродное вещество. М.: Руда и металлы, 2007. 108 с.
10. Нарсеев В.А. О природе тонкодисперсного золота в пиритах и арсенопиритах золоторудных месторождений / В.А.Нарсеев, М.М.Старова // Минералогия и геохимия золота: Тезисы докладов. Владивосток: ДВНЦ АН СССР. 1974. С. 82-83.
11. Патент № 2339455 РФ. Способ извлечения ценных компонентов из золотосодержащих сульфидных руд / Т.Н.Александрова, Н.Г.Ятлукова, Н.М.Литвинова, Г.И.Бабенко, И.Я.Биллевиц. Заявл. 11.05.2007. Оpubл. 27.11.2008. Бюл. № 33.
12. Сазанов Ю.Н. Термический анализ органических соединений. Л.: Наука, 1991. 314 с.
13. Технологическая оценка упорных золотомышьяковых руд и концентратов / С.Н.Россовский, И.Д.Фридман, А.И.Никулин, Г.В.Седельникова; ВИМС. М., 1986. 73 с.
14. Текстуры и структуры рудопоявления золотомышьяковистого месторождения Бакырчик / З.К.Канаева, А.Т.Канаев, Н.Мухамбетов, Д.Бидайбеков // Bulletin d'EUROTALENT-FIDJIP. 2014. № 5. С. 45-49.
15. Földvári Mária. Handbook of the thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice // Occasional Papers of the Geological Institute of Hungary. 2011. Vol. 213. P. 180-186.



16. *Guay W.J.* The treatment of refractory gold ores containing carbonaceous material and sulfides // *Gold and Silver: Leaching, Recovery and Economics*. 1981. P. 17-22.
17. *Heide K.* The detection of an inorganic hydrocarbon formation in silicate melts by means of a direct-coupled-evolved-gas-analysis-system (DEGAS) / K.Heide, K.Gerth, E.Hartmann // *Thermochimica Acta*. 2000. Vol. 354. № 1-2. P. 165-172.
18. *Heide K.* Determination of volatiles in volcanic rocks and minerals with a Directly Coupled Evolved Gas Analyzing System (DEGAS). Part I: Interpretation of degassing profiles (DEGAS-profiles) of minerals and rocks on the basis of melting experiments / K.Heide, C.M.Schmidt // *Annals of Geophysics*. 2005. Vol. 48. № 4-5. P. 719-729.
19. Investigation of the carbonaceous component of gold-bearing ores by means of thermal analysis / T.N.Alexandrova, A.V.Afanasova, G.Heide, A.Noblich // *Innovation-Based Development of the Mineral Resources Sector: Challenges and Prospects: Proceedings of the 11th Russian-German Raw Materials Conference, November 7-8, 2018, Potsdam, Germany*. CRC Press, 2018. P. 459.
20. *Mossman D.J.* Carbonaceous substances in mineral deposits: implications for geochemical exploration // *Journal of Geochemical Exploration*. 1999. Vol. 66. № 1-2. P. 241-247.
21. *Osseo-Asare K.* Carbonaceous matter in goldores: isolation, characterization and adsorption behavior in aurocyanide solutions / K.Osseo-Asare, P.M.Afenya, G.M.K.Abotsi // *Precious metals: Mining, extraction and processing*, AIME, USA. 1984. P. 125-144.
22. *Radtke A.S.* Studies of hydrothermal golddeposition. Part I: Carlin gold deposit, nevada, therole of carbonaceous materials in gold deposition / A.S.Radtke, B.J.Scheiner // *Economic Geology*. 1970. Vol. 65. № 2. P. 87-102.
23. *Schmidt C.M.* Thermal analysis of hydrocarbons in Paleozoic black shales / C.M.Schmidt, K.Heide // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2001. Vol. 64. № 3. P. 1297-1302.
24. *Schmidt C.M.* DEGAS – Untersuchungen zur Verwitterung von Schwarzpeliten: Dissertation. Jena: Friedrich-Schiller-Universität; 2005. 188 p.
25. *Stelzner T.* Degassing behavior of optical glasses / T.Stelzner, K.Heide // *Glastechnische Berichte*. 1992. Vol. 65. № 5. P. 150-156.

Авторы: **Т.Н.Александрова**, д-р техн. наук, профессор, aleksandrovat10@gmail.com (Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия), **Г.Хайде**, доктор, профессор, gerhard.heide@tu-freiberg.de (Фрайбергская горная академия, Фрайберг, Германия), **А.В.Афанасова**, аспирант, afanasovaor-10@yandex.ru (Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия).

Статья поступила в редакцию 24.07.2018.

Статья принята к публикации 09.10.2018.