

Научная статья  
УДК 550.4:553+553.41  
DOI: 10.31857/S0869769824010109  
EDN: lecric

## Возможности извлечения стратегических металлов из техногенных образований юга Дальнего Востока России

В. П. Молчанов<sup>✉</sup>, А. А. Юдаков

*Владимир Петрович Молчанов*

кандидат геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник  
Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Владивосток, Россия  
vpmol@mail.ru  
<https://orcid.org/0000-0001-7206-356X>

*Александр Алексеевич Юдаков*

доктор технических наук, заместитель директора по научной работе  
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия  
etcih@mail.ru  
<https://orcid.org/0000-0003-4261-6615>

**Аннотация.** Представлены результаты исследования возможностей извлечения стратегических металлов (золота, платины, серебра, циркония, титана и т.д.) из техногенных россыпей и пород вскрыши угольных пластов юга Дальнего Востока России. Обосновывается необходимость применения методов гидрофторидного передела, гидрометаллургии, фторидного вскрытия для создания экологически безопасной ресурсосберегающей технологии обогащения техногенных образований. Полученные данные открывают новые возможности для переоценки перспектив минерально-сырьевой базы Приморья.

**Ключевые слова:** стратегические металлы, техногенные россыпи, породы вскрыши угольных пластов, технологии обогащения, гидрометаллургия, гидрофторидный передел, фторидное вскрытие, Приморье

**Для цитирования:** Молчанов В.П., Юдаков А.А. Возможности извлечения стратегических металлов из техногенных образований юга Дальнего Востока России // Вестн. ДВО РАН. 2024. № 1. С. 144–155. <http://dx.doi.org/10.31857/S0869769824010109>. EDN: lecric

**Финансирование.** Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект № 23-17-00093.

# Possibilities of extracting strategic metals from technogenic formations in the South of the Russian Far East

V.P. Molchanov, A.A. Yudakov

*Vladimir P. Molchanov*

Candidate of Sciences in Geology and Mineralogy, Leading Researcher  
Far Eastern Geological Institute, FEB RAS, Vladivostok, Russia  
vpmol@mail.ru  
<https://orcid.org/0000-0001-7206-356X>

*Alexander A. Yudakov*

Doctor of Sciences in Technology, Deputy Director for Research  
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia  
etcih@mail.ru  
<https://orcid.org/0000-0003-4261-6615>

**Abstract.** The results of a study of the possibilities of extracting strategic metals (gold, platinum, silver, zirconium, titanium, etc.) from man-made placers and coal seam stripping rocks in the south of the Russian Far East are presented. The necessity of using methods of hydrodifluoride conversion, hydrometallurgy, fluoride opening to create an environmentally safe resource-saving technology for the enrichment of technogenic formations is substantiated. The data obtained open up new opportunities for reevaluation of the prospects of the mineral resource base of Primorye.

**Keywords:** strategic metals, man-made placers, coal seam stripping rocks, enrichment technologies, hydrometallurgy, hydrodifluoride conversion, fluoride stripping, Primorye

**For citation:** Molchanov V.P., Yudakov A.A. Possibilities of extracting strategic metals from technogenic formations in the South of the Russian Far East. *Vestnik of the FEB RAS*. 2024;(1):144–155. (In Russ.). <http://dx.doi.org/10.31857/S0869769824010109>. EDN: lecric

**Funding.** The work was supported by the Russian Science Foundation, project No. 23-17-00093.

## Введение

Основополагающие принципы стратегии переработки техногенных образований должны быть общими для всех осваиваемых объектов и отвечать требованиям рационального комплексного освоения недр. Параметры освоения определяются не только степенью использования научно-технических достижений в области технологий обогащения, но и минералого-геохимическим изучением месторождений. В первую очередь это обусловлено необходимостью выявления специфики вещественного состава техногенного материала – стратегических металлов, критически важных для обеспечения экономической безопасности страны, а также высокотехнологичных отраслей промышленности. Так, интенсивная эксплуатация россыпных месторождений золота юга Дальнего Востока 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 весомые основания полагать, что золотой потенциал Приморья далеко не исчерпан.

Техногенные россыпи (отходы старой золотодобычи) расположены в достаточно населенных районах с развитой инфраструктурой. Известно, что разработка

россыпных месторождений обычно направлена на извлечение золота, минералов платиновой группы. При этом практически никогда не обращают внимания на наличие других полезных компонентов. Более того, от этих «лишних» минералов избавляются в процессе обогащения, причем нередко весьма затратными методами и с потерей до 10–20% основного компонента. Дело в том, что пески – продуктивный пласт россыпных месторождений, особенно в северных районах, обогащаются единственным методом: гравитационным, независимо от типов применяемого оборудования. При этом способе полезный компонент извлекается за счет его более высокой плотности по отношению к другим минералам россыпи. Но в россыпях золота присутствуют, и нередко в значительных концентрациях, иные полезные компоненты. Это минералы титана, циркония, тантала, ниобия и др. При практически всех способах гравитационного обогащения их тяжелые минералы попадают в концентрат обогатительного устройства (промывочного прибора, винтового сепаратора, дражных ковров, центробежного концентратора, отсадочной машины, концентрационного стола) вместе с золотом. Затем на шлихообогатительной фабрике начинается обогащение концентрата, как правило, теми же гравитационными методами для получения более или менее чистого золотого концентрата, пригодного для сдачи на аффинажный завод или для прямой плавки в полевых условиях на сплав Доре. От минералов вольфрама нередко избавляются кислотным выщелачиванием, от остальных – частично гравитацией, частично отдувкой. В результате такого обогащения теряется не только 100% присутствующих в концентрате полезных попутных компонентов (а их содержание составляет от десятков до сотен г/м<sup>3</sup>), но и часть извлеченного из недр основного полезного ископаемого. На многих мелких предприятиях схема обогащения концентратов первичного обогащения еще более упрощена, что приводит к потерям золота до 30% и более.

Все предложенные ранее технологические подходы для отделения золота от минералов циркония, тантала, ниобия и др. включают процессы либо вредные для здоровья людей и окружающей среды (амальгамация, цианирование), либо сложно реализуемые в полевых условиях добывающего предприятия (флотация и пенная сепарация). Таким образом, при разработке малоотходной технологии обогащения россыпей необходимо коренное изменение этой технологии в целом, а не только обогащения концентратов.

Другим потенциальным резервом БМ являются породы вскрыши угольных пластов. На современном этапе развития экономики России все большее внимание уделяется вопросам рационального использования природных ресурсов и охраны окружающей среды. Применительно к угольной промышленности актуальна утилизация техногенных отходов, в частности пород вскрыши угольных пластов, которые в значительной степени осложняют экологическую обстановку в районах отработки месторождений. При этом в них зачастую отмечается высокое содержание не только благородных металлов (золота, платины, серебра), но и других остродефицитных элементов, таких как цирконий, титан, никель, кобальт и т. д. Это позволяет рассматривать вскрышные породы в качестве потенциального источника полезных ископаемых. По основным техническим показателям (большие объемы, повышенные концентрации золота и других металлов) они вполне отвечают требованиям, предъявляемым к твердым полезным ископаемым на современном этапе. Извлечение полезных компонентов из пород вскрыши будет способствовать повышению рентабельности предприятий угольной промышленности, а также созданию малоотходных производств.

Основной проблемой утилизации углеродсодержащего техногенного сырья является отсутствие эффективной технологии его переработки. Работы в данной области ранее проводились, но не имели системного характера и не реализовыва-

лись в виде технологий обогащения. Главной помехой на пути разработки схемы извлечения полезных компонентов, в том числе и БМ, из указанного вида сырья служило присутствие углеродистого вещества.

Целью наших исследований явилось создание основ нетрадиционных экологически чистых способов вовлечения в промышленный оборот старых отвалов золотодобычи, а также пород вскрыши угольных месторождений Дальневосточного региона для их комплексного освоения, в том числе извлечения стратегических металлов.

### **Методы исследований**

Для решения поставленных задач потребовалось выполнить комплекс минералого-геохимических и изотопно-геохимических исследований. Анализ микроэлементного состава проб был выполнен на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) Agilent 7500c (Agilent Technologies, Япония), оборудованном распылителем Бабингтона, охлаждаемой распылительной камерой Скотта и заземленной горелкой Фассела. Использовались никелевые конусы сэмплера и скиммера. Определение петрогенных элементов проводили на атомно-эмиссионном с индуктивно связанной плазмой спектрометре iCAP 6500 Duo (ИСП-АЭС) (Thermo Scientific, США).

Для минералогических исследований применяли электронно-зондовой микроанализатор Jeol Superprobe JXA 8100 с системой INCA Energy 350 Oxford Instruments и электронный сканирующий микроскоп EVO-500XVP с системой INCA Energy 350 Oxford Instruments (Великобритания). Образцы для электронно-зондового микроанализа готовили в виде полированных шайб с запрессованными в них эпоксидной смолой минеральными зёрнами. Полученные искусственные монтировки предварительно изучали в отраженном свете оптического микроскопа. Далее на поверхности образцов в вакууме на установке CC7650 (Quorum Technologies Ltd., Великобритания) напыляли проводящий слой углерода толщиной до 20 нм для последующих аналитических исследований.

Содержание золота определяли методом инструментального нейтронно-активационного анализа (ИНАА) на разработанной в Институте химии ДВО РАН компактной установке с радионуклеидным источником возбуждений на основе Cf-252 [1].

Технологические исследования включали отбор на каждой из изученных россыпей несколько крупнообъемных проб (до 3 т) с последующим обогащением на гравитационной установке. Полученные концентраты посредством магнитной и электромагнитной сепарации были разделены на магнитную, электромагнитную и неэлектромагнитную фракции.

### **Объекты исследований**

**Техногенные россыпи.** В качестве эталонного объекта исследований избрана генетически единая рудно-россыпная система Криничного узла: золото-кварцевые жилы Криничного месторождения – аллювиальная россыпь р. Большая Рудневка – прибрежно-морская россыпь бухты Руднева Японского моря. Внимание к россыпепроявлениям узла привлечено их благоприятным географическим положением в густонаселенном прибрежном районе юга Приморского края (близ г. Находка) 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 гран-

диозны, 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. При этом 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 БМ объектов, терялись в отвальных хвостах обогащения. Известно, что многие россыпи региона являются комплексными, вмещаая, помимо золота, другие минералы, содержащие полезные компоненты (титаномагнетит), в том числе и связанное золото, заключенное внутри зерен этих минералов. При обработке россыпей такие полезные компоненты также перемещались в хвосты из-за несовершенства технологий обогащения металлоносных песков. В последнее десятилетие эксплуатации (до середины 90-х годов) окончательные доводочные операции осуществлялись на шлихообогатительных установках, где самородный металл извлекали с использованием концентрационных столов и, опять же, металлической ртути. Все это привело к образованию значительных скоплений отвальных хвостов золотодобычи объемами в многие тысячи кубических метров с высокими концентрациями ртути. Возникла проблема – могут ли эти отходы быть сырьем для промышленной деятельности либо только одним из существенных источников загрязнения окружающей среды.

Для выяснения этого потребовалось выполнить комплекс минералогических и технологических исследований. На техногенной и пляжной россыпях было отобрано несколько крупнообъемных проб. Вещественный состав извлеченных из них гравитационных концентратов 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 хрома. 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% от общей массы) при ведущей роли первого. Из рудных минералов преобладают сульфиды (в основном пирит, сфалерит, галенит), в меньших количествах присутствуют киноварь, минералы висмута, самородное золото и металлическая ртуть. Составные компоненты фракции можно подразделить на 2 группы. Первая из них включает Zr, Ti, Fe, содержание которых обычно не превышает 10 масс.%; во вторую входят Hg, Pb, Cu, Zn, W, Mn, Sc, концентрации которых меняются в пределах 0,01–1,0 масс.%. Нельзя не отметить высокий уровень накопления Hg (свыше 1000 г/т), во много раз превышающий ПДК (предельно допустимые концентрации).

Весьма высоки содержания ртути в почве и растениях, произрастающих на отвалах старой золотодобычи. Ртуть в гравитационном концентрате представлена мелкими серебристыми шариками жидкого металла, слабо растворимого в воде, но легко вступающего в реакцию с кислородом воздуха при повышении температур в летний период времени. Подвижность ртути и проницаемость ее паров, крайне токсичных для организма человека, общеизвестны. Присутствие значительных количеств одного из самых токсичных химических элементов – ртути – позволяет отнести отвалы старой золотодобычи к классу особо токсичных веществ. Поступая в окружающую среду в результате техногенного воздействия в количествах, превышающих естественный фон, ртуть резко обостряет экологическую обстановку. Большая часть металлической ртути обычно задерживается органическим веще-

ством верхних почвенных горизонтов. Но в пределах отвальных комплексов идет заражение ртутью подземных и поверхностных вод, почв, почвогрунтов, донных отложений и растительного покрова. При этом следует учитывать, что система почва–растение – основное звено пищевой цепи, в которой формируется поток минеральных компонентов, поглощаемых животными и человеком.

Вещественные характеристики черного шлиха из пляжной россыпи идентичны аналогам из старых отвалов.

Комплексному освоению техногенных россыпей может помочь малоотходная технология извлечения полезных компонентов с использованием методов гидродифторидной обработки, гидрометаллургии и фторидного вскрытия. В качестве исходных продуктов использовался шлиховой материал магнитной (титаномагнетит), электромагнитной (ильменит) и неэлектромагнитной (циркон, золото, металлическая ртуть) фракций гравитационных концентратов. В процессе переработки шлихового материала магнитной и электромагнитной фракций использовались приемы твердофазного вскрытия смесью гидродифторида и сульфата аммония [3], а БМ и циркониевый концентрат, в свою очередь, извлекались тиокарбамидно-тиоцианатными растворами [4] с применением приемов фторидного передела.

**Породы вскрыши угольных пластов.** В настоящее время вскрышные породы накапливаются в отвальных комплексах, занимающих большие площади. Основными поставщиками техногенного сырья в России являются разрезы Кузнецкого бассейна и Восточной Сибири. Это объясняется масштабами добычи углей, а по разрезам Кузнецкого бассейна частично и относительно высоким коэффициентом вскрыши (около 10 т на 1 т угля); в среднем по разрезам Восточной Сибири коэффициент вскрыши составляет 3,6 т.

Основная проблема утилизации углеродистого техногенного сырья заключается в отсутствии эффективных методов их промышленной переработки. Работы в этой области проводились и ранее, но не были системными и реализованными в виде технологий обогащения. Существенной помехой на пути разработки схемы извлечения полезных компонентов, включая драгоценные металлы, послужило присутствие глинистого и углеродистого вещества. В цели наших исследований входило создание экологически и экономически обоснованных методов промышленного освоения пород вскрыши угольных пластов юга Дальнего Востока России, в первую очередь извлечения песка и благородных металлов.

В качестве базового объекта исследования выбрано месторождение Павловского угля (центральная часть Приморского края), где годовой объем крыши угольных пластов достигает 18 млн м<sup>3</sup>. За многие годы эксплуатации объекта в отвальных комплексах скопились сотни миллионов кубических метров вскрышных пород. Эти техногенные отложения можно использовать прежде всего для получения высококачественного строительного песка. Для этого следует исключить воздействие вредных примесей – пыли, ила, глины и органики (в количествах более 7–8%).

По результатам технологических исследований установлено, что песчано-гравийная смесь (ПГС), являющаяся основой пород вскрыши, в водном потоке может быть доведена до товарной продукции, соответствующей ГОСТ 8735-96 «Песок для строительных работ». Среди других полезных компонентов следует прежде всего отметить золото и платиновые металлы [5]. Полученная геохимическая информация свидетельствует о резком повышении содержания БМ в техногенных образованиях, обогащаемых гидроокислами железа (в 10–100 раз по отношению к фону). Это указывает на преобладание сорбированных форм БМ и на возможности их эффективного извлечения методами гидрометаллургии.

Для решения проблемы утилизации отвальных комплексов были разработаны технологические схемы, предусматривающие применение методов гравитационного

обогащения ПГС на начальном этапе и гидрометаллургии – на конечном. На первом из них ПГС поступает на промывочный прибор, где они размываются с применением гидромонитора. После дезинтеграции в водной среде происходит мокрый рассев ПГС на надрешетный (+25 мм) и подрешетный продукты (–25 мм). Подрешетный продукт поступает на грохот, где товарная продукция классифицируется на галечник (–25,0 + 5,0 мм) и песок (–5,0 мм). Песок по пульповоду подается на спиральный классификатор<sup>1</sup>, в котором происходит разделение на фракции (–5,0 + 3,0) и (–3,0 + 1,0 мм), которые обезвоживаются в классификаторе и подаются на конвейер в качестве товарной продукции – песка, а фракция (–1,0 мм) попадает в пруд-отстойник.

Опробованием шлихового материала из бункера классификатора, где происходит первичное накопление тяжелой фракции, в нем установлено присутствие значительных концентраций золота (до 7,9 г/м<sup>3</sup>), в отличие от илов отстойника и отвальных хвостов (не более 0,08 г/м<sup>3</sup>). Это позволило использовать тяжелую фракцию шлихов из накопительного бункера, прошедшую стадию обогащения на концентрационном столе, в качестве исходного продукта для последующих минералогических и технологических исследований. Магнитная фракция концентратов практически полностью состоит из титаномагнетита. Основа электромагнитной фракции – ильменит. В состав неэлектромагнитной фракции входят циркон, эпидот, рутил, анатаз, гранат, пирит, киноварь, касситерит, самородные металлы (золото, платина, железо, медь) и интерметаллиды [6].

### **Результаты исследований и их обсуждение Техногенные россыпи**

**Гидродифторидное вскрытие.** В последние годы во всем мире, и особенно в России, резко возрос интерес к титаномагнетиту и ильмениту как важным промышленным источникам титана [7]. Титаномагнетит ( $n\text{FeTiO}_4 \cdot (1-n)\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) является основным рудным компонентом магнитной фракции, где отмечается в виде округлых зерен нарушенных октаэдров и остроугольных обломков и представляет собой твердый раствор с изоморфным вхождением титана в решетку магнетита. Ильменит ( $\text{FeTiO}_3$ ), составляющий основу электромагнитной фракции, образует зерна с хорошо выраженными кристаллографическими формами в виде пластинчатых гексагональных кристаллов.

Для разложения минерального сырья в промышленности обычно используются кислотные методы вскрытия проб в открытых сосудах или в автоклавах, а также сплавление со щелочными агентами и последующим выщелачиванием. Сравнительно недавно в процессе пробоподготовки начали применять такие реагенты, как фторид или гидродифторид аммония [8]. В отличие от кислотного вскрытия с помощью фтористоводородной кислоты, когда температура процесса ограничивается температурой кипения раствора, фторирование образцов сухими солями можно проводить при температурах 230–250 °С в открытых сосудах [8, 9], что позволяет значительно увеличить скорость и полноту фторирования. Процесс вскрытия осуществляется путем твердофазного взаимодействия фторида/гидродифторида аммония с минеральными компонентами. Профторированные продукты растворяют в азотной кислоте с последующим анализом полученных растворов инструментальными методами, например с использованием масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой [10]. В результате взаимодействия фторидов и минералов, входящих в состав горных пород, образуются ряд растворимых в воде

---

<sup>1</sup> Патент 35247 РФ. Спиральный классификатор / Шевцов А. Н., Юдаков А. А., Юдаков А. А.; заявл. 01.09.2003; опубл. 10.01.2004.

комплексных фтораммониевых соединений металлов (таких как железо, алюминий, титан, цирконий и др.) и кремния, а также практически нерастворимые фториды кальция, магния и редкоземельных элементов. В то же время, как показано в [11, 12], эти нерастворимые фториды могут быть переведены в растворимые сульфаты твердофазным взаимодействием с сульфатом аммония.

При взаимодействии с гидродифторидом аммония кислородсодержащие соединения переходных и многих непереходных элементов образуют фторо- или оксофторометаллаты аммония, которые в силу своих физико-химических свойств обеспечивают растворимость продуктов и позволяют при последующем выщелачивании продукта водой перейти основной части комплексных солей в раствор, что делает использование  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  весьма привлекательным для вскрытия минерального сырья [13].

При использовании смеси гидродифторида с сульфатом аммония происходит более полное вскрытие минерального сырья, если бы применялся только гидродифторид аммония. На первой стадии термической обработки (до 200 °С) при взаимодействии титансодержащего минерального сырья с  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  разрушается кристаллическая структура минералов с образованием фторидов металлов или их комплексных фтораммониевых соединений, а на второй (350 °С) происходит сульфатизация с образованием кислотно-растворимых сульфатов металлов. Эффект использования смеси  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  с  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  достигается благодаря тому, что  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  способен эффективно разрушать кристаллическую решетку минералов, в том числе силикатных, разрывая связи Si–O, но при этом могут возникать малорастворимые фториды некоторых элементов, а  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  превращает их в сульфаты.

Водное выщелачивание продукта взаимодействия титансодержащего минерального сырья со смесью  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  позволяет перевести в раствор практически весь титан в форме хорошо растворимых в воде двойных солей.

**Гидрометаллургия.** Особое внимание при технологических исследованиях уделялось методам гидрометаллургии, основанных на растворении полезных компонентов активными реагентами при контакте с выщелачивающими растворами. Обычно выщелачивание БМ осуществляется с помощью цианидов, что сопряжено со значительным ухудшением экологической обстановки [14]. Для их замены в процессе утилизации техногенных россыпей нами предлагается использовать тиокарбамидные растворы [4].

Возможность применения тиокарбамидов в качестве заменителей цианидных растворов для извлечения БМ, содержащихся в различных видах минерального сырья, неоднократно обсуждалась в литературе [15]. Использование тиокарбамидных растворов для растворения золота, по сравнению с цианидными, имеет несколько преимуществ [16]: снижение экологической нагрузки, увеличение скорости растворения золота в 10 раз, уменьшение коррозионного воздействия на аппаратуру, снижение влияния ионов-примесей. Вместе с тем существуют два ограничения, препятствующие широкому промышленному использованию процесса тиокарбамидного растворения золота: значительно более высокая цена тиокарбамида, чем цианида натрия, и существенные потери тиокарбамида на различных стадиях процесса. Последние связаны главным образом с операциями фильтрации и извлечения золота. На стадии фильтрации после выщелачивания часть маточного раствора, содержащего тиокарбамид, может теряться с влажным кеком; для избежания этих потерь необходима многократная промывка кека. На стадии извлечения золота из растворов выщелачивания в случае использования методов экстракции и сорбции золото может переходить в фазу сорбента и экстракта в виде тиокарбамидных комплексов [17], что также приводит к потерям. При применении электрохимического метода выделения БМ из растворов выщелачивания возможно анодное окисление

тиокарбамида. При цементации, если ее осуществляют при повышенных температурах, – разложение. Различные реагентные методы осаждения золота, равно как и цементация, приводят к загрязнению растворов выщелачивания. Это затрудняет их использование в обороте без дополнительных операций регенерации растворов, из-за чего также теряется этот ценный реагент.

Предложен процесс извлечения золота из тиокарбамидных растворов с использованием жидкостной экстракции как одного из способов снижения потерь тиокарбамида при переработке золотосодержащих концентратов. Кроме того, использование жидкостной экстракции на стадии извлечения золота и серебра из растворов выщелачивания позволяет селективно извлекать благородные металлы с дополнительным отделением от примесей. Единственная проблема, которая возникает в этом случае, – это вывод накапливающихся в обороте Fe, As, и Cu. Тем не менее, эта проблема разрешима, поскольку технология предусматривает полную нейтрализацию оборотных растворов известью после пяти–семи циклов выщелачивания для снижения общего солевого фона.

В качестве экстрагентов были использованы трибутилфосфат (ТБФ), дифенилтиомочевина (ДФТМ) и их смесь. Установлено, что образующиеся в процессе выщелачивания тиокарбамидные комплексы золота практически не экстрагируются индивидуальными экстрагентами и слабо – смесью ДФТМ с ТБФ. Вместе с тем золото извлекается ТБФ, а также смесью ДФТМ с ТБФ с высокими коэффициентами распределения при введении в тиокарбамидные растворы тиоцианат-ионов. При этом установлено, что появление последних в тиокарбамидных растворах не ухудшает показатели 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 потерь тиокарбамида.

Необходимо отметить, что при наличии в растворах выщелачивания ртути последняя почти полностью переходит в органическую фазу. В связи с этим нами предпринята попытка выделения из нее всех металлов фазы минуя стадию промывки. Проведенные исследования показали, что наиболее эффективно металлы из органической фазы осаждаются боргидридом натрия. Так, при обработке экстракта раствором, содержащим 0,5 моль/л  $\text{NaBH}_4$ , на границе раздела фаз появляется черный осадок. При этом экстрагент не разрушается и не теряет способности экстрагировать БМ. Отфильтрованный межфазный осадок после промывки концентрированной азотной кислотой подвергался окислительной плавке.

**Фторидное вскрытие.** Нерастворенный в результате гидрометаллургической переработки кек, концентрирующий значительные количества циркона, используется для получения товарных циркониевых продуктов. Среди известных способов переработки циркониевых концентратов предпочтение следует отдать способу фторидного вскрытия циркона, что предусматривает сухое фторирование концентрата бифторидом аммония с переводом в газовую фазу фторсиликата аммония. После удаления из продуктов фторирования кремния, образующегося аммиака и избытка фторирующего агента осуществляется возгонка тетрафторида циркония, из которого методом пирогидролиза получается товарный диоксид циркония моноклинной модификации с чистотой около 99,9%. Эта технологическая схема отличается от традиционной хлоридной меньшими энергозатратами и меньшими экологическими издержками. Кроме того, образование промежуточного продукта тетрафторида циркония позволяет получать высокочистые фтористые соединения циркония, используемые в волоконной оптике. В частности, ранее разработан способ отделения циркония от примесей, содержание которых во фторидах циркония

используемых для изготовления на их основе волокнистых светодиодов не должно превышать  $10^{-6}$ – $10^{-7}$  масс.%. Такая степень очистки тетрафторида циркония не достигается использованием методов дистилляции и сублимации [18, 19].

Разработанный способ отделения циркония от примесей, в частности от железа, основан на экстракции циркония из фторидных растворов раствором фторида триалкилбензиламмония с последующими промывками органической фазы и реэкстракцией раствором фтористоводородной кислоты и ее смесью с фторидом аммония. Способ хорошо сочетается с фторидным методом вскрытия циркониевого концентрата и позволяет снизить содержание примесей в получаемом тетрафториде циркония до требуемого уровня<sup>2</sup>.

## Породы вскрыши угольных пластов

Извлечение БМ из неэлектромагнитной фракции концентратов осуществляли с применением методов выщелачивания полезных компонентов растворами желтой кровяной соли (ферроцианида калия) в присутствии окислителя<sup>3</sup>. Преимущество использования желтой кровяной соли по сравнению с повсеместно принятыми растворами цианида натрия прежде всего заключается в нетоксичности предлагаемого реагента, что приводит к снижению экологической нагрузки на окружающую среду.

Проведенные нами исследования показали, что при выщелачивании золотосодержащих концентратов растворами желтой кровяной соли в присутствии окислителя в щелочной среде достигаются удовлетворительные показатели извлечения золота. Из растворов выщелачивания БМ наиболее целесообразно извлекать электроосаждением на волокнистые углеродные катоды. При этом удалось регенерировать часть ферроцианида калия, что снижает его удельный расход и удешевляет процесс.

Нерастворенный в результате гидрометаллургической переработки кек, концентрирующий значительные количества циркона, используется в качестве исходного сырья для извлечения товарных циркониевых продуктов. Среди известных способов получения циркониевых концентратов предпочтение следует отдать способу фторидного вскрытия циркона, предусматривающего сухое фторирование концентрата бифторидом аммония с переводом в газовую фазу с помощью фторсиликата аммония.

Для извлечения титана из материала магнитной и электромагнитной сепарации использованы приемы гидрофторидной технологии, изложенные выше.

## Заключение

Таким образом, проведенное исследование с применением комплекса методов гравитации, магнитной и электромагнитной сепарации, гидрометаллургии и фторидного вскрытия легло в основу ресурсосберегающей технологии утилизации техногенных россыпей и пород вскрыши угольных пластов юга Дальнего Востока России. Предложенные авторами физико-химические возможности извлечения стратегических металлов из техногенных образований Приморья позволяют расширить перспективы региона по укреплению минерально-сырьевой базы для дальнейшего повышения объемов их добычи с соблюдением принципов рационального природопользования и улучшения экологического состояния окружающей среды.

---

<sup>2</sup> Патент 2048559 РФ. Способ переработки циркониевого концентрата / Мельниченко Е.И., Эпов Д.Г., Гордиенко П.С., Школьник Э.Л., Нагорский Л.В., Козленко И.А., Бузник В.М.; заявл. 15.06.1993; опубл. 20.11.1995, Бюл. № 31.

<sup>3</sup> Патент 2401311 РФ. Способ извлечения золота из концентратов / Медков М.А., Молчанов В.П., Белобелецкая М.В., Стеблевская Н.И., Горячев Н.А., Харламова Л.Г.; заявл. 11.01.2009; опубл. 10.10.2010, Бюл. № 28.

## СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Ivannikov S.I., Markin N.S., Zhelezov V.V. Determination of uranium in solutions by the neutron activation analysis method with  $^{252}\text{Cf}$  radionuclide neutron source // *Nuclear Technology and Radiation Protection*. 2021. Vol. 36, N1. P. 12–17. <https://doi.org/10.2298/NTRP201217005I>.
2. Анерт Э.Э. Богатство недр Дальнего Востока. Хабаровск; Владивосток: Кн. дело, 1928. 923 с.
3. Медков М.А., Крысенко Г.Ф., Эпов Д.Г., Дмитриева Е.Э., Иванников С.И., Молчанов В.П. Разложение минерального сырья с использованием смеси гидрофторида и сульфата аммония // *Химическая технология*. 2022. № 10. С. 444–450. <https://doi.org/10.31044/1684-5811-2022-23-10-444-450>.
4. Молчанов В.П., Медков М.А., Хомич В.Г., Белобелецкая М.В. Исследование техногенных россыпей Приморья как источника доизвлечения благородных металлов // *Геохимия*. 2004. № 6. С. 684–688.
5. Середин В.В. Au–PGE-минерализация на территории Павловского бурогоугольного месторождения, Приморье // *Геология рудных месторождений*. 2004. № 1. С. 43–73.
6. Ханчук А.И., Молчанов В.П., Медков М.А., Юдаков А.А. Основы технологии извлечения полезных компонентов из пород вскрыши угольных пластов юга Дальнего Востока // *Докл. АН*. 2015. Т. 464, № 5. С. 574–577. <https://doi.org/10.7868/S0869565215290137>.
7. Быховский Л.З., Пахомов Ф.П., Турлова М.А. Минерально-сырьевая база и перспективы комплексного использования титаномагнетитовых и ильменитовых магматогенных месторождений России // *Горн. информ.-аналит. бюл.* 2008. № 1. С. 209–215.
8. Zhang W., Hu Z. Recent advances in sample preparation methods for elemental and isotopic analysis of geological samples // *Spectrochimica Acta Part B*. 2019. Vol. 160. 105690. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2019.105690>.
9. Карелин В.А., Карелин А.И. Фторидная технология переработки концентратов редких металлов. Томск: НТЛ, 2004. 221 с.
10. Андреев А.А. Фторидная технология получения пигментного диоксида титана // *Фторидные технологии*. Томск: Изд-во ТПУ, 2009. С. 27.
11. O'Hara M.J., Kellogg C.M., Parker C.M. et al. Decomposition of diverse solid inorganic matrices with molten ammonium bifluoride salt for constituent elemental analysis // *Chemical Geology*. 2017. Vol. 466. P. 341–351. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.06.023>.
12. Potts P.J., Webb P.C., Thompson M. Bias in the determination of Zr, Y and rare earth element concentrations in selected silicate rocks by ICP-MS when using some routine acid dissolution procedures: evidence from the GeoPT proficiency testing programme // *Geostand. Geoanal.* 2015. Vol. 39. P. 315–327. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2014.00305.x>.
13. Раков Э.Г. Фториды аммония. М.: ВИНТИ, 1988. 155 с.
14. Лодейщиков В.В. Возможности и перспективы промышленного использования нецианидных растворителей золота и серебра // *Горный журнал*. 2005. № 8. С. 80–84.
15. Меретуков М.А., Орлов А.М. *Металлургия благородных металлов. Зарубежный опыт*. М.: *Металлургия*, 1991. 415 с.
16. Лодейщиков В.В., Панченко А.Ф., Хмельницкая А.Д. Разработка технологии, добычи и переработки руд благородных и редких металлов. Иркутск, 1997. С. 102. (Тр. Иргиредмет; Вып. 31).
17. Медков М.А., Стеблевская Н.И., Славутская Е.В. Экстракция комплексов серебра с тиомочевинной из сульфатохлоридных растворов // *Журн. Неорганической химии*. 1993. Т. 38, № 3. С. 548–549.
18. Kobayashi K. Purification of raw materials for fluoride glass fibers by solvent extraction // *Materials Science Forum*. 1988. Vol. 32–33. P. 75–80.
19. Robinson M. Processing and purification techniques of heavy metal fluoride glass (HMFG) // *J. Cryst. Growth*. 1986. Vol. 75, N1. P. 184–194.

## REFERENCES

1. Ivannikov S.I., Markin N.S., Zhelezov V.V. Determination of uranium in solutions by the neutron activation analysis method with  $^{252}\text{Cf}$  radionuclide neutron source. *Nuclear Technology and Radiation Protection*. 2021;36(1):12–17. <https://doi.org/10.2298/NTRP201217005I>.
2. Anert E.E. Bogatstvo nedr Dal'nego Vostoka = [The wealth of the subsoil of the Far East]. Khabarovsk; Vladivostok: Knizhnoe delo; 1928. 923 p. (In Russ.).
3. Medkov M.A., Krysenko G.F., Epov D.G., Dmitrieva E.E., Ivannikov S.I., Molchanov V.P. Razlozhenie mineral'nogo syr'ya s ispol'zovaniem smesi gidrodflorida I su'fata ammoniya = [Decomposition of mineral raw materials using a mixture of hydrodifluoride and ammonium sulfate]. *Khimicheskaya tekhnologiya*. 2022;(10):444–450. (In Russ.).

4. Molchanov V.P., Medkov M. A., Khomich V.G., Belobeletskaya M. V. Issledovanie tekhnogennykh rosspei Primor'ya kak istochnika doizvlecheniya blagorodnykh metallov = [Investigation of technogenic placers of Primorye as a source of recovery of precious metals]. *Geochemistry*. 2004;(6):684–688. (In Russ.).
5. Seredin V. V. Au–PGE–mineralizatsiya na territorii Pavlovskogo burougol'nogo mestorozhdeniya Primor'ye = [Au–PGE–mineralization on the territory of the Pavlovsky brown coal deposit, Primorye]. *Geologiya rudnykh mestorozhdenii*. 2004;(1):43–73. (In Russ.).
6. Khanchuk A. I., Molchanov V.P., Medkov M. A., Yudakov A. A. Osnovy tekhnologii izvlecheniya poleznykh komponentov iz porod vskryshi ugol'nykh plastov yuga Dal'nego Vostoka = [Fundamentals of the technology for extracting useful components from overburden rocks of coal beds in the south Far East]. *Doklady Chemistry*. 2015;464(5):574–577. (In Russ.). DOI: 10.7868/S0869565215290137.
7. Bykhovskiy L.Z., Pakhomov F.P., Turlova M. A. Mineral'no-syr'evaya baza i perspektivy kompleksnogo ispol'zovaniya titanomagnetitovykh i il'menitovykh magmatogennykh mestorozhdenii Rossii = [Mineral resource base and prospects for the integrated use of titanomagnetite and ilmenite magmatogenic deposits of Russia]. *Mining information and Analytical Bulletin*. 2008;(1):209–215. (In Russ.).
8. Zhang W., Hu Z. Recent advances in sample preparation methods for elemental and isotopic analysis of geological samples *Spectrochimica Acta Part B*. 2019; 160:105690. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2019.105690>.
9. Karelin V. A., Karelin A. I. Ftoridnaya tekhnologiya pererabotki konsentratov redkikh metallov = [Fluoride technology of processing concentrates of rare metals]. Tomsk: Publishing house NTL; 2004. 221 p. (In Russ.).
10. Andreev A. A. Ftoridnaya tekhnologiya polucheniya pigmentnogo dioksida titana *Ftoridnye tekhnologii*. Tomsk: TPU Publishing House; 2009. S. 27. (In Russ.).
11. O'Hara M.J., Kellogg C.M., Parker C.M., Morrison S.S. et al. Decomposition of diverse solid inorganic matrices with molten ammonium bifluoride salt for constituent elemental analysis. *Chemical Geology*. 2017; 466:341–351. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.06.023>.
12. Potts P.J., Webb P.C., Thompson M. Bias in the determination of Zr, Y and rare earth element concentrations in selected silicate rocks by ICP-MS when using some routine acid dissolution procedures: evidence from the GeoPT proficiency testing programme. *Geostand. Geoanal.* 2015; 39:315–327. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2014.00305.x>.
13. Rakov E.G. Ftoridy ammoniya. Moscow: VINITI; 1988. 155 p. (In Russ.).
14. Lodeishchikov V. V. Vozmozhnosti i perspektivy promyshlennogo ispol'zovaniya netsianidnykh rastvoritelei zolota i serebra. *Mining journal*. 2005;(8):80–84. (In Russ.).
15. Meretukov M. A., Orlov A. M. Metallurgiya blagorodnykh metallov. Zarubezhnyi opyt = [Metallurgy of precious metals. Foreign experience]. Moscow: Metallurgy; 1991. 415 s. (In Russ.).
16. Lodeishchikov V. V., Panchenko A. F., Khmel'nitskaya A. D. Razrabotka tekhnologii, dobychi i pererabotki rud blagorodnykh i redkikh metallov = [Development of technology, extraction and processing of ores of precious and rare metals]. Irkutsk; 1997. 102 p. (In Russ.).
17. Medkov M. A., Steblevskaya N. I., Slavutskaya E. V. Ekhstraktsiya kompleksov serebra s tiomochevinoi iz sul'fatokhloridnykh rastvorov = [Extraction of silver complexes with thiourea from sulfate chloride solutions]. *Journal of Inorganic Chemistry*. 1993;38(3):548–549. (In Russ.).
18. Kobayashi K. Purification of raw materials for fluoride glass fibers by solvent extraction. *Materials Science Forum*. 1988;(32–33):75–80.
19. Robinson M. Processing and purification techniques of heavy metal fluoride glass (HMFG). *J. Cryst. Growth*. 1986;75(1):184–194.