

УДК 542.61

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗОЛОТА В ЗОЛОТВАЛАХ И ПОРОДАХ ВСКРЫШИ УГОЛЬНЫХ ПЛАСТОВ

***М. А. Медков¹, Д. Г. Эпов¹, Г. Ф. Крысенко¹, В. П. Молчанов², С. И. Иванников¹,
М. Г. Блохин²***

¹ *Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток*

² *Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, г. Владивосток*

E-mail: medkov@ich.dvo.ru

На юге Дальнего Востока открыт новый перспективный источник стратегических металлов (в том числе благородных) – породы вскрыши угольных пластов Павловского месторождения, расположенного в центральной части Приморского края. По основным техническим параметрам (большие объемы, промышленные содержания металлов) эти породы отвечают требованиям, предъявляемым к твердым полезным ископаемым на современном этапе. Показана возможность применения нейтронно-активационного анализа для определения золота в золотвалях и породах вскрыши угольных пластов. Разработана перспективная схема пробоподготовки для глубокой переработки и извлечения ценных компонентов из углеродсодержащего техногенного сырья.

Ключевые слова: породы вскрыши, благородные металлы, нейтронно-активационный анализ, подготовка проб к анализу.

На современном этапе развития экономики России все большее внимание уделяется вопросам рационального использования природных ресурсов и охраны окружающей среды. Применительно к угледобывающей промышленности эта задача может быть решена на основе утилизации техногенных отходов (в частности, золотвалов и пород вскрыши угольных пластов), которые сильно осложняют экологическую обстановку в районах отработки угольных месторождений. При этом в них зачастую отмечаются высокие содержания не только благородных металлов (золота, платины, серебра), но и других рудогенных элементов, например, редких земель, молибдена, никеля, кобальта. Отличительной чертой как пород вскрыши, так и золошлаковых отходов является повышенное содержание в них углерода, в последнем случае по причине недожога.

Основная проблема утилизации углеродсодержащего техногенного сырья – отсутствие эффективной технологии его переработки. Работы в данной области ранее проводились, но не имели системного характера и не реализовывались в виде технологий обогащения. Главными поме-

хами на пути разработки схемы извлечения полезных компонентов, в том числе благородных и редкоземельных металлов, из указанного вида сырья были присутствие глинистого и углеродистого веществ и отсутствие достоверных методов анализа для низких содержаний ценных компонентов.

При анализе образцов золотвалов и пород вскрыши угольных пластов на содержание благородных металлов (БМ) возникает ряд проблем, связанных не только с низкими содержаниями золота и металлов платиновой группы, но и влиянием на результаты анализа условий пробоподготовки (Ханчук и др., 2007, 2014, 2015). В работе Р. И. Конева с соавторами (2005) для определения золота в геологических образцах предложен метод инструментального нейтронно-активационного анализа с использованием калифорниевого источника нейтронов (НАА), чувствительность которого определяется только ядерно-физическими свойствами элементов.

Анализ золота из навесок до 300 г позволил повысить представительность пробы. Кроме того, в работе В. В. Иваненко с соавторами (1981) рассмотрено влияние крупности золота на результаты нейтронно-активационного определения. Существенное влияние размера частиц

золота наблюдается свыше 10 мкм или при концентрациях золота более 200 г/т. Это влияние связано с возникновением эффекта «самоэкранирования», когда часть нейтронного потока поглощается поверхностными слоями и в результате уменьшается активация внутренних слоев. При анализе проб мелкодисперсного золота с концентрацией менее 200 г/т этот эффект незначителен. Однако имеются другие факторы, которые могут оказать влияние на погрешности определения золота. В породах, содержащих изучаемые объекты, содержится большое количество углерода, который является эффективным замедлителем нейтронов благодаря высокому сечению рассеяния (Кустов, 1984), поэтому углерод в породе теоретически может оказывать влияние на результаты нейтронно-активационного анализа. Для проверки этого предположения с помощью нейтронно-активационного анализа определяли золото в образцах с изменяющейся концентрацией углерода. Определение золота проводили из навесок до 300 г. Влияние углерода на результаты нейтронно-активационного определения золота в ходе эксперимента выявлено не было (Железнов и др., 2011). Эти данные подтверждены экспериментами по измерению нейтронных потоков. Для исследуемых образцов при общей загружаемой массе около 3 кг влияние углерода на нейтронные потоки и результаты НАА золота в пределах статистической погрешности так же не было выявлено. Таким образом, метод НАА, на наш взгляд, самый надежный для исследования распределения золота в процессе переработки золоотвалов и пород вскрыши угольных пластов.

Другой, не менее важной задачей при определении золота в указанном техногенном сырье является снижение порога обнаружения золота без его потерь путем удаления мешающих примесей, т. е. путем сброса матрицы пустой породы. Ранее мы показали (Железнов и др., 2012), что обработка сырья гидрофторидом аммония позволяет сконцентрировать золото в 10–12 раз и таким образом снизить порог обнаружения.

Схема переработки гидрофторидом аммония основана на физико-химических свойствах фторометаллатов аммония (Патент..., 1998; Раков, 1988), которые образуются при вскрытии техногенных отходов, а затем разделяются за счёт различной летучести или растворимости. Золото и другие благородные металлы с гидрофторидом аммония не взаимодействуют.

Алюмосиликаты природного происхождения можно разложить фтористоводородной кислотой, а условия их взаимодействия с гидрофторидом аммония зависят от их структуры. В частности, слоистые, ленточные, цепочечные, островные силикаты и гидрослюда, имеющие сложный химический состав, реагируют с NH_4HF_2 уже при шихтовании. Гексафторосиликат аммония

$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ – легколетучее соединение и при нагревании до 300–350°C переходит в газовую фазу, а при охлаждении сублимирует при температуре 200°C. Гексафтороалюминат аммония $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ и фтораммониевые комплексы железа, образующиеся при фторировании, растворяются в воде и могут быть удалены выщелачиванием. В нерастворимом остатке присутствуют фториды кальция, частично не перешедшие в раствор фториды железа, алюминия и концентрируются золото и металлы платиновой группы.

В качестве объекта исследования была выбрана представительная (массой 300 г) проба пород вскрыши Павловского угольного месторождения. Нейтронно-активационный анализ, предел обнаружения которого для золота составляет ~1,5 г/т, не указывает на присутствие в исследуемых образцах исходной породы золота.

Для подтверждения отсутствия заметных потерь золота при химической обработке пробы методика удаления мешающих анализу золота примесей была проверена на пробе пород вскрыши Павловского угольного месторождения. На пробу предварительно наносили определенную массу мелкодисперсного золота.

Образец пробы массой 300 г, содержащий 1,72 г/т золота, облучали тепловыми и резонансными нейтронами на установке НАА. В результате гамма-спектрометрического анализа активированного образца, выполненного на спектрометре со сцинтилляционным детектором, золото не обнаружено. Этот же образец смешивали с 800 г гидрофторида аммония (отношение бифторида к массе образца 2,7:1) и полученную смесь нагревали при 200°C в течение 1 ч. Далее повышали температуру до 750°C. После фторирования образца для удаления основной массы железа и алюминия его выщелачивали водой. Отфильтрованный и высушенный остаток облучали тепловыми и резонансными нейтронами на установке НАА. В результате гамма-спектрометрического анализа активированного образца, выполненного на спектрометре со сцинтилляционным детектором, найденное содержание золота 1,7 г/т в пересчете на исходную массу образца. Экспериментально методом введено – найдено установлено, что золото в процессе фторирования не теряется.

Таким образом, выполнены эксперименты по нейтрализации примесей углеродистого и глинистого вещества отходов угледобычи при определении концентрации золота нейтронно-активационным методом анализа. Достигнуто заметное снижение его порога чувствительности. Применение разработанной схемы пробоподготовки открывает широкие перспективы для глубокой переработки и извлечения ценных компонентов из углеродсодержащего техногенного сырья.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ, проект № 14-17-00420.

ЛИТЕРАТУРА

- Железнов В. В., Эпов Д. Г., Крысенко Г. Ф. и др.* Определение золота в присутствии мешающих элементов методом нейтронно-активационного анализа // Хим. технология. – 2012. – Т. 13, № 1. – С. 49–53.
- Железнов В. В., Кустов В. Н., Юдаков А. А. и др.* Особенности нейтронно-активационного определения золота в пробах с различным минеральным составом // Хим. технология. – 2011. – Т. 12, № 10. – С. 634–637.
- Иваненко В. В., Кустов В. Н., Железнов В. В.* Установка и метод нейтронно-активационного анализа на основе калифорния-252 // Изотопы в СССР. – 1981. – Т. 60. – С. 3–9.
- Конев Р. И., Турасебеков А. Х., Игнатилов Е. Н.* Проблемы переработки минерального сырья // Материалы республ. науч.-практ. семинара. – Ташкент, 2005. – С. 73–76.
- Кустов В. Н.* Исследование и разработка метода нейтронно-активационного анализа золотосодержащих руд и других объектов Дальневосточного региона с использованием радионуклидных источников нейтронов : автореф. дис. ... канд. геол.-минер. наук. – Ташкент, 1984. – 20 с.
- Патент № 2120487*, Российская Федерация, МКИ⁶ С22 В 11/00. Способ переработки золотосодержащего сырья / Е. И. Мельниченко, В. И. Моисеенко, В. И. Сергиенко, Д. Г. Эпов, В. С. Римкевич, Г. Ф. Крысенко. Бюл. изобретений; опубл. 20.10.1998.
- Раков Э. Г.* Фториды аммония. Неорганическая химия. Т. 15. (Итоги науки и техники. ВИНТИ АН СССР). – М., 1988. – 154 с.
- Ханчук А. И., Плюснина Л. П., Молчанов В. П. и др.* Благородные металлы в высокоуглеродистых метаморфических породах Ханкайского террейна, Приморье // Тихоокеан. геология. – 2007. – Т. 26, № 1. – С. 70–80.
- Ханчук А. И., Медков М. А., Молчанов В. П. и др.* Разработка подходов к созданию аналитических методов и технологии извлечения полезных компонентов из графитоносных пород // Хим. технология. – 2014. – № 6. – С. 378–384.
- Ханчук А. И., Молчанов В. П., Медков М. А. и др.* Распределение редкоземельных элементов в процессе обработки высокоуглеродистых пород гидрофторидом аммония // ДАН. – 2015. – Т. 460, № 3. – С. 1–4.

Поступила в редакцию 27.01.2015 г.

THE USE OF THE NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS FOR THE DETERMINATION OF GOLD IN ASH DUMPS AND OVERBURDEN COAL BEDS

M. A. Medkov, D. G. Epov, G. F. Krysenko, V. P. Molchanov, S. I. Ivannikov, M. G. Blokhin

In the south of the Far East, a promising new source of strategic metals, including precious, has been discovered – overburden coal seams at the Pavlovsk Deposit, located in the central part of Primorsky Krai. By the main technical parameters (large volumes, industrial metal grade), these rocks meet the current requirements for solid minerals. The paper shows the possibility of applying the neutron activation analysis for the determination of gold in ash dumps and overburden coal seams. The perspective scheme of sample preparation for deep processing and extraction of valuable components from man-made carbon materials has been developed.

Key words: overburden, precious metals, neutron activation analysis, sample preparation.