



УГЛЕРОДИСТЫЕ СЛАНЦЫ БУРЕИНСКОГО МАССИВА КАК ВОЗМОЖНЫЙ ИСТОЧНИК РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

В составе верхнеятыгранской подсвиты Мельгинского прогиба (рифей) выделены две разновидности углеродистых сланцев – графитистые и графитовые. Для графитовых сланцев характерны высокие (600 г/т и более) содержания редкоземельных элементов (РЗЭ), особенно в зонах дробления и гидротермальной проработки, для графитистых – меньшие (150–300 г/т). Носителем редкоземельной минерализации в графитистых сланцах является преимущественно детритный монацит, в составе которого преобладают лёгкие и средние РЗЭ. В графитовых сланцах основной концентратор РЗЭ – редкоземельный фосфат (ксенотим), образовавшийся в процессе литогенеза осадков. Выяснено, что применение пиро-гидрометаллургических методов на стадии первичного обогащения графитовых сланцев позволяет концентрировать редкоземельные элементы в 10 раз и более.

Ключевые слова: верхнеятыгранская подсвита, Мельгинский прогиб, углеродистые сланцы, редкоземельные элементы, гидрофторид аммония, ионные солевые расплавы.

Редкоземельные элементы – одни из наиболее дефицитных стратегических металлов, необходимых экономикам развитых стран. 95% рынка добычи и переработки РЗЭ занимает Китай, в то время как на долю России приходится <2%. Эксплуатируется одно Ловозерское месторождение лопаритовых руд на Кольском полуострове – источник цериевых лантаноидов. Авторами при изучении венд-верхнепротерозойских углеродистых сланцев нятыгранской (Мельгинский прогиб) и мурандавской (Кимканский прогиб) свит Буреинского массива обнаружены разновидности сланцев с содержанием РЗЭ+У 600 г/т и более [7], что превосходит таковое в рудах промышленных апатитовых месторождений Кольского полуострова. Наиболее полно описаны углеродистые сланцы верхнеятыгранской подсвиты. Цель исследований – определение основных характеристик редкоземельной минерализации в сланцах верхнеятыгранской подсвиты Мельгинского прогиба, выявление возможностей её концентрирования и извлечения. Это может привести к открытию нового типа оруденения, способного образовывать крупномасштабные месторождения РЗЭ в углеродистых метаосадочных породах, широко распространённых на Дальнем Востоке России.

Проанализированы пробы углеродистых сланцев верхнеятыгранской подсвиты, отобранные сотрудниками Мельгинской партии ОАО «Дальгеофизика» в ходе геологического доизучения листа М-52-ХII. В них методами РФА (прибор S4 Pioneer, Bruker, Германия), ICP-MS (прибор E-9000, PerkinElmer SCIEX, США) и электронной сканирующей микроскопии (микроскоп VEGA 3

Черепанов Александр Андреевич

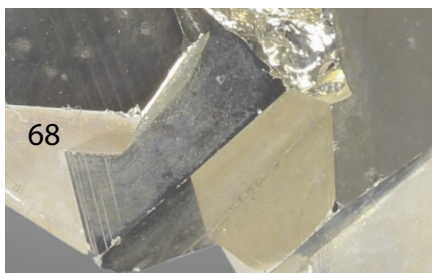
кандидат геолого-минералогических наук
старший научный сотрудник
alekscherepanov@yandex.ru

ФГБУН Институт
Тектоники и Геофизики
им. Ю.А.Косыгина ДВО РАН,
г. Хабаровск

Гостищев Виктор Владимирович

кандидат технических наук
старший научный сотрудник
v.gostichev@mail.ru

ФГБУН Институт Материаловедения
Хабаровского научного центра ДВО РАН,
г. Хабаровск



LMH, TESCAN, Чехия с энергодисперсионным спектрометром X-max 80, OXFORD Instruments, Великобритания) установлены содержания главных породообразующих оксидов, редких, редкоземельных и рассеянных элементов, благородных металлов, а также изучены формы выделения и состав носителей минерализации. Изотопная систематика органического углерода исследована в лаборатории стабильных изотопов Дальневосточного геологического института ДВО РАН, г. Владивосток (прибор Thermo Finnigan MAT 253, Thermo Electron Corporation, Германия), его концентрация – по методу Тюрина в лаборатории гидроэкологии и биогеохимии Института водных и экологических проблем ДВО РАН, г. Хабаровск.

Геологическое строение. Мельгинский прогиб расположен в пределах Туранского блока Буреинского массива и прослеживается в виде узкой полосы северо-восточного простирания длиной >100 км (рис. 1). Он представляет собой сложно построенный грабен или авлакоген в виде цепочки тектонических блоков и провесов рифей-палеозойских пород среди позднепалеозойских гранитоидов [1, 2]. Фундамент прогиба представлен гнейсами, амфиболитами и кварцитами урильской свиты (верхний архей), метаморфизованными в условиях амфиболитовой фации с развитием анатектоидных и метасоматических гранитов. В основании прогиба залегают отложения нятыгранской свиты, которая рядом исследователей параллелизуется с союзненской свитой Буреинского массива. Возраст пород свиты дискуссионен. Немногочисленные его определения U-Pb и Pb-Pb изохронными методами дают значения от 720–780 до 1050 млн лет (средний – поздний рифей, по В.Н.Арапову, 2016 г.). По литологическим признакам свита подразделяется на нижне- и верхненятыгранскую подсвиты. В состав нижне-нятыгранской входят слюдяно-кварцевые, кварц-полевошпатовые, слюдяно-полевошпато-кварцевые сланцы, а также редкие пласты амфиболовых сланцев, слюдистых кварцитов и мраморов. Верхне-нятыгранская подсвита сложена слюдяно-кварцевыми, кварц-графитовыми и сульфид-графитовыми сланцами, кварцитами, известняками. Выше по разрезу залегает туранская толща рифейских вулканогенно-осадочных пород. Для её основания характерны метапесчаники, филлиты, металипариты и их туфы, линзы кварцитов, мраморизованных известняков. Их перекрывает тол-

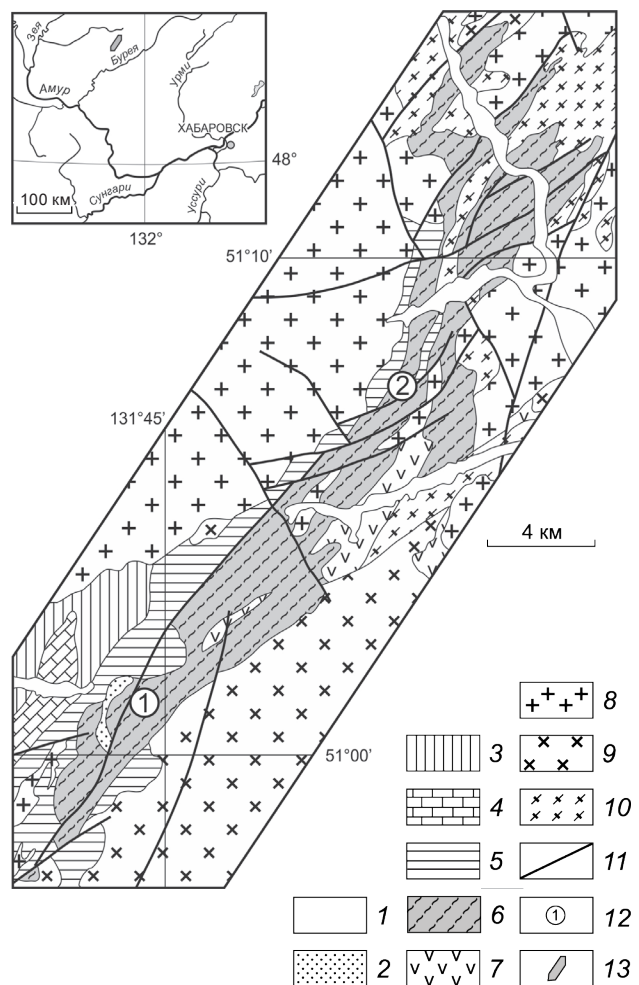


Рис. 1. ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА РАСПОЛОЖЕНИЯ НЯТЫГРАНСКОЙ СВИТЫ СРЕДИ ОБРАЗОВАНИЙ МЕЛЬГИНСКОГО ПРОГИБА ПО ГДП-200 ЛИСТА М-52-ХІІ (МЕЛЬГИНСКАЯ ПЛОЩАДЬ), 2014 г., с упрощениями:

1 – четвертичные отложения; 2 – девонская толща песчаников; 3 – нижнекембрийские аллювиальная (песчаники, конгломераты, гравелиты, известняки) и чергиленская (глинистые сланцы, песчаники с прослоями известняков, конгломератов, гравелитов) свиты нерасчленённые; 4 – вендские известняки и доломиты мельгинской свиты; 5 – рифейские метакогломераты, метапесчаники, метатUFFы, метариолиты; 6 – нижнепротерозойские сланцы нятыгранской свиты; 7 – раннемеловые субвулканические диорит-порфириды, дайки базальтов, долеритов, андезитов; 8 – средне-позднекаменноугольный Тырмо-Буреинский комплекс габбро-гранодиорит-гранитовый; 9 – ордовикские граниты Суларинского комплекса; 10 – раннепротерозойский Нятыгранский комплекс габбро-гранодиорит-гранитовый; 11 – разломы; 12 – участки опробования (1 – Пихтовый, 2 – Талибджанский); 13 – район работ на врезке

ща, сложенная андезитами, базальтами и их туфами, туфоконгломератами, туфоалевролитами.

Наиболее ранние магматические образования на территории Мельгинского прогиба – рифейские интрузии Нятыгранского габбро-гранодиорит-гранитного комплекса. В палеозое сформировались интрузии Суларинского гранит-гранодиоритового (ордовик) и Тирмо-Буреинского габбро-гранодиорит-гранитного (средний – поздний карбон) комплексов. Завершается магматический цикл внедрением раннемеловых интрузий диоритовых порфиритов.

Отложения прогиба с северо-запада и юго-востока ограничены Чергиленским и Талибджанским разломами. Породы в пределах разломов интенсивно рассланцованы, к ним приурочены многочисленные дайки основного и кислого составов. Особенностью разрывной тектоники является широкое развитие левосдвиговых и взросо-сдвиговых дислокаций.

Породы нятыгранской свиты интенсивно смяты в складки и метаморфизованы в условиях зеленосланцевой, а вблизи интрузий – эпидот-амфиболовой фации. Для образований свиты характерно чередование антиклиналей и синклиналей с амплитудой 1–3 км, осложнённых складками с амплитудой 0,1–0,2 км и 2–11 м. Складки обычно тесно сжатые, часто изоклинные, наклонные и опрокинутые преимущественно в северо-западном направлении. Мощность свиты в изученном районе >1700 м.

В пределах Мельгинского прогиба известны многочисленные проявления редких металлов, редких земель, урана. Их углублённое изучение ([1, 2, 8], Ю.П.Змиевский, 1982 г., В.В.Баранский, 2006 г. и др.) способствовало открытию месторождений и проявлений меди, полиметаллов, золота, платиноидов и других полезных ископаемых.

Углеродистые породы верхненятыгранской подсвиты. Изучены бороздовые пробы углеродистых сланцев данной подсвиты с участков Пихтовый и Талибджанский. Породы залегают в виде пластов мощностью от долей до 200 м и протяжённостью от 0,2 до 4 км. К верхам подсвиты размеры и число пластов углеродистых сланцев уменьшаются. По содержанию углерода среди них можно условно выделить графитистые ($C_{орг.} < 5\%$) и графитовые ($C_{орг.} > 5\%$) разновидности [7]. Графит в сланцах присутствует в виде мелких чешуек, пылеобразных скоплений или скрытокристалли-

ческой массы. Изотопный состав углерода варьирует от -22,2 до -27,6‰, $\delta^{13}C_{VPDB}$ с преобладанием значений от -26 до -27‰, что свидетельствует в пользу его биогенной природы.

Графитистые сланцы распространены преимущественно на участке Талибджанский. Это тёмно-серые отчётливо сланцеватые тонкозернистые породы с шелковистым блеском и микроплойчатостью на поверхностях сланцеватости. Сложены тонкозернистой (0,05–0,15 мм) кварц (40–50%)-биотит(20–35%)-мусковитовой(10–20%) массой с пылевидным органическим материалом, хлоритом, серицитом, редкими зёрнами граната, турмалина, альбита. Нередки частично огранённые зёрна пирита размером ~10 мкм. В ряде образцов графитистые сланцы несут признаки наложенного метаморфизма и окварцевания. Это выражается в уменьшении степени сланцеватости, порода становится более массивной, укрупняются зёрна минералов, увеличивается количество микропрожилков кварца, ориентированных в разных направлениях и смятых в складки поздней генерации. Местами зёрна кварца укрупняются, образуя желваки и линзочки. Тонкодисперсный углеродистый материал преобразуется в уверенно диагностируемые зёрна и лейсты графита. Сульфиды также перекристаллизуются и укрупняются. Общее содержание $C_{орг.}$ в графитистых сланцах колеблется от 2 до 5%.

Графитовые сланцы, преобладающие преимущественно на участке Пихтовый, представляют собой тёмно-серые до чёрных мелкозернистые породы, умеренно сланцеватые с редкими прожилками кварца, секущими сланцеватость. Состоят из кварца (30–50%), слюд (мусковит, биотит, серицит до 35% суммарно), альбита (10–20%), графита. Графит образует мелкие чешуйки, пылеобразные скопления или скрытокристаллическую массу. Содержание $C_{орг.}$ обычно 5–12%, в отдельных пробах достигает 50–80%. Из рудных наиболее часто встречаются сульфиды (пирит, пирротин).

Графитовые и сульфид-графитовые сланцы образуют пласты в слюдяно-кварцевых и кварцево-графитовых (графитистых по нашей терминологии) сланцах на разных стратиграфических уровнях (Ю.П.Змиевский, 1982 г.).

Формирование сланцев происходило в условиях активной континентальной окраины. Область отложения осадков, давших начало графитистым

1. СРЕДНИЕ СОДЕРЖАНИЯ РЗЭ+У В УГЛЕРОДИСТЫХ СЛАНЦАХ НЯТЫГРАНСКОЙ СВИТЫ, г/т

Элементы	Графитистые сланцы (19 проб)	Графитовые сланцы (17 проб)	Графитовые сланцы из зоны дробления и гидротермальной проработки (7 проб)
Y	19,84	68,97	136,18
La	47,91	49,28	83,24
Ce	103,51	100,52	168,57
Pr	11,75	13,12	21,63
Nd	45,28	54,46	90,48
Sm	8,74	11,59	18,81
Eu	1,61	2,35	3,90
Gd	8,50	13,88	24,62
Tb	0,99	1,90	3,31
Dy	4,78	10,96	19,83
Ho	0,79	2,23	3,99
Er	2,18	6,63	12,14
Tm	0,28	0,92	1,60
Yb	1,84	5,85	10,24
Lu	0,26	0,91	1,57
Сумма	258,26	343,57	600,14

сланцам, была приближена к континенту и находилась под значительным влиянием терригенного сноса из областей островодужного вулканизма. В образовании протолита графитовых сланцев большое значение имели процессы пелагического осадконакопления [7].

По данным ICP-MS анализа в графитистых сланцах содержание редких земель и иттрия составляет 120–300 г/т при преобладающей роли Ce и La, в графитовых – 150–900 г/т с обогащением лёгкими РЗЭ и У. В последних выделяются пробы с повышенным количеством РЗЭ (330–900 г/т) при значительно увеличенной доле иттрия. Усреднённые содержания РЗЭ+У приведены в табл. 1.

Графитистые сланцы относительно стандарта NASC обогащены лёгкими и средними РЗЭ, обеднены тяжёлыми, в то время как содержания всех РЗЭ в графитовых сланцах обычно ниже стандарта (рис. 2). Исключение – образцы графитовых сланцев, отобранные в зоне дробления и гидротермальной проработки пород, концентрации РЗЭ и У в которых резко повышены (см. рис. 2, б). Минеральными носителями РЗЭ в сланцах являются редкоземельные фосфаты (ксенотим?) и мо-

нацит (рис. 3). Ксенотим характерен для графитовых сланцев, а монацит – для графитистых. Редкоземельные фосфаты образуют мелкие зёрна, часто ассоциированные в агрегаты размером до 100 мкм и более. Монацит встречается преимущественно в виде отдельных зёрен, часто сохраняющих элементы первичной огранки.

По имеющимся данным, можно говорить о двух разновидностях редкоземельной минерализации в сланцах. Первая («иттриевая»), развитая в основном в графитовых сланцах, характеризуется преобладанием среди минералов-носителей РЗЭ иттриевых фосфатов диагенетической природы. Вторая («лантан-цериевая») типична для графитистых сланцев и отличается присутствием кластогенного монацита.

Повышенное содержание РЗЭ (до 900 г/т) связано с зонами дробления и гидротермальной проработки. Сланцы в них брекчированы, лимо-

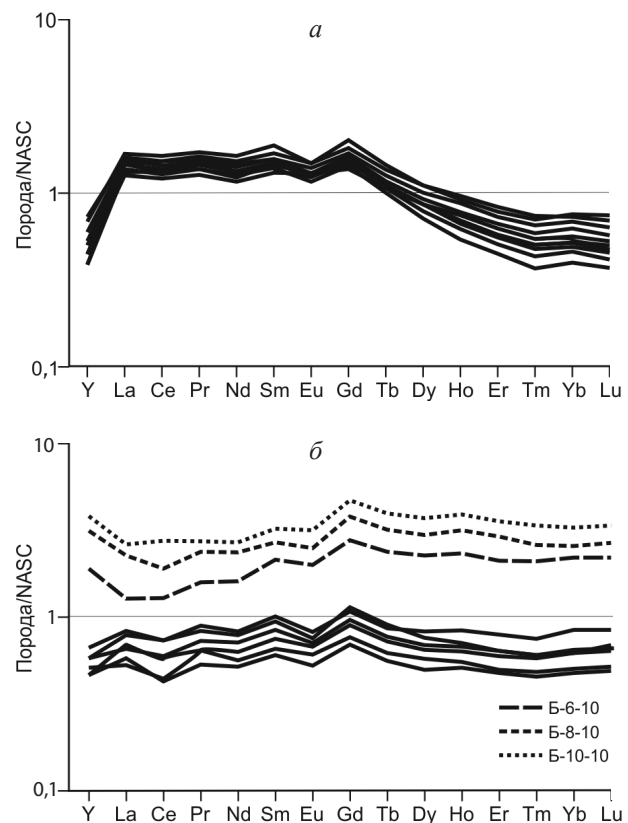


Рис. 2. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ГРАФИТИСТЫХ (а) И ГРАФИТОВЫХ (б) СЛАНЦАХ ВЕРХНЕНЯТЫГРАНСКОЙ ПОДСВИТЫ:

пунктир – сланцы из зоны дробления и гидротермальной проработки

нитизированы, обогащены Mn, Cu, Ni, U. Содержание последнего достигает 100 г/т и более.

Высокие содержания РЗЭ установлены также в углеродистых сланцах мурандавской свиты, распространённой в пределах Кимканского прогиба Буреинского массива. Эта свита, по мнению авторов, – стратиграфический аналог нятыгранской. В зонах брекчирования и гидротермальной проработки графитовых сланцев мурандавской свиты количество РЗЭ+У достигает 680 г/т и более, в них также повышены концентрации U (до 120–150 г/т), Mn, Ni, Cu, V. Кроме того, в составе пород мурандавской свиты встречаются фосфорит-доломитовые брекчии, формирующие небольшие проявления (Тигровая Падь, Гремячинское, Бурунбавское, Ромашка и др.) с повышенным содержанием урана. Содержание P_2O_5 не превышает 3–4%. Представляется необходимым проверить фосфориты на наличие редкоземельных элементов.

Применение гидрофторида аммония для концентрирования редких земель. Существующие в настоящее время технологии переработки минерального сырья пригодны для определённых типов руд с жёсткими требованиями по качеству их обогащения и в экологическом плане обладают рядом недостатков. Однако в большинстве случаев имеющееся минеральное сырьё – комплексное и нетрадиционное, более сложное по составу. Некомплексное использование полезных ископаемых приводит к значительному количеству промышленных отходов, отрицательно воздействующих на окружающую среду.

Употребление кристаллического фторирующего реагента гидрофторида аммония в технологиях химических производств весьма перспективно для комплексной переработки минеральных веществ и может стать универсальным в отношении многих видов редкометалльного сырья [3–5].

Гидрофторид аммония NH_4HF_2 – кристаллическое вещество с высокой химической активностью и комплексом благоприятных в технологическом плане физико-химических свойств: температура плавления 126,2°C, температура кипения 238°C (кипение сопровождается разложением на NH_3 и HF), хорошая растворимость в воде (434 г/л) [4].

Физико-химической основой процесса фторирования гидрофторидом аммония является то, что кислородсодержащие соединения переходных и многих непереходных элементов при вза-

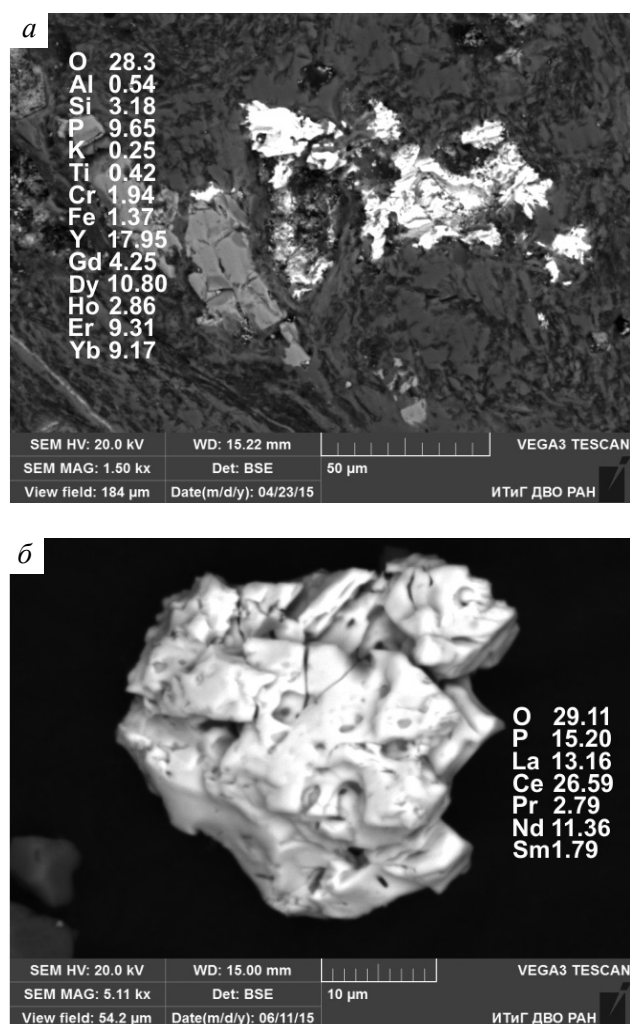


Рис. 3. МИКРОВКЛЮЧЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНОГО ФОСФАТА (ксенотима?) (а) и МОНАЦИТА (б) В УГЛЕРОДИСТЫХ СЛАНЦАХ ВЕРХНЕНЯТЫГРАНСКОЙ ПОДСВИТЫ И ИХ СОСТАВ, масс. %

имодействии с ним образуют очень удобные для переработки фторо- или оксофторометаллаты аммония, которые в силу своих физико-химических свойств обеспечивают растворимость продуктов и возможность разделения смесей путём возгонки. Большое достоинство этих комплексных солей – селективная склонность к сублимации или к термической диссоциации до нелетучих фторидов, что гарантирует глубокое разделение компонентов, а ступенчатое отщепление паров NH_4F позволяет собирать десублимат последнего и использовать его по замкнутому циклу. Метод активно разрабатывается в ФГБУН Институте Химии ДВО РАН М.А.Медковым с коллегами

[3–5]. Процесс протекает при низких температурах и даёт возможность извлекать все ценные компоненты в виде конечных оксидов или промежуточных простых и комплексных фторидов.

В результате обработки гидрофторидом аммония высокоуглеродистых сланцев Тургеневского проявления графита (Приморье) упомянутым авторам удалось сконцентрировать РЗЭ более чем на два порядка [6]. Дальнейшее извлечение РЗЭ возможно при использовании жидкостной экстракции с предварительным переводением РЗЭ в азотнокислый раствор. Предложена принципиальная схема переработки графитовых сланцев (рис. 4) с получением попутного концентрата, обогащённого графитом, золотом и платиной.

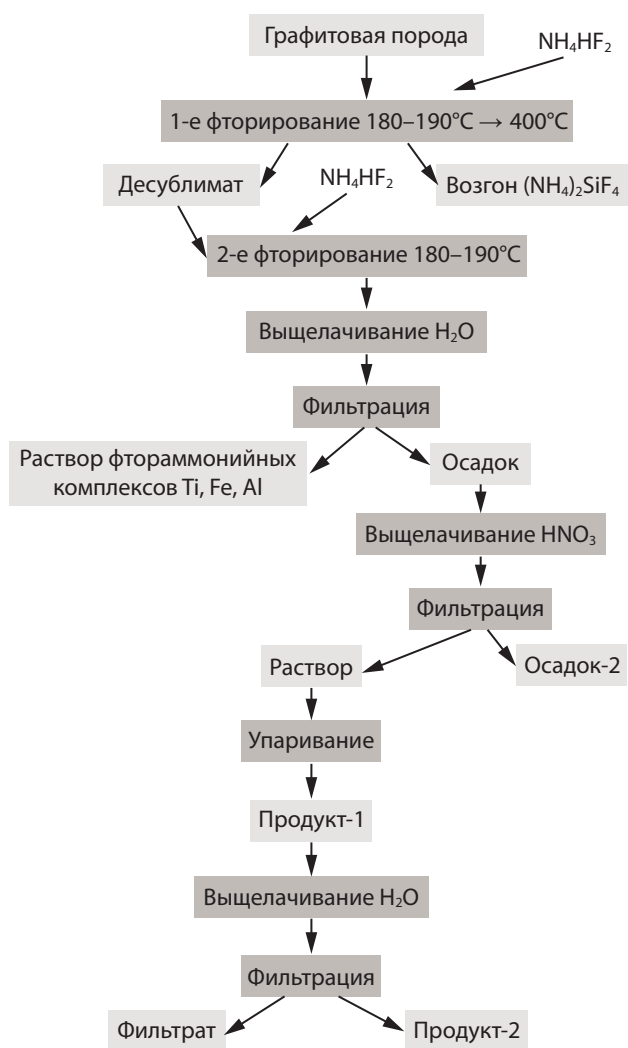


Рис. 4. ПРИНЦИПИАЛЬНАЯ СХЕМА ГИДРОФТОРИДНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ ПО М.А.МЕДКОВУ [3]

Результаты опытного концентрирования редкоземельных элементов путём химической переработки углеродистых сланцев. Нами с применением основных принципов описанного в работах [3, 6] метода в лабораторных условиях выполнены исследования четырёх проб сланцев нятыгранской свиты по двум вариантам химической переработки. Переработке были подвергнуты две пробы графитовых сланцев (Б-10-6, Б-10-10) и две графитистых (Б-15-16, Б-15-29). Пробы бороздовые, отобраны по полотну канав, длина каждой пробы 1 м. Химический состав основных компонентов и редкоземельных элементов приведён в табл. 2, 3.

Переработка сланцев гидрофторидом аммония по схеме М.А.Медкова (первый вариант) полностью повторяла схему опыта М.А.Медкова (см. рис. 4). Переработаны пробы графитовых сланцев (Б-10-6) с содержанием РЗЭ+У 561,07 г/т и графитистых (Б-15-29) с концентрацией РЗЭ+У 303,29 г/т, что в 2–3 раза больше, чем в графитовых сланцах Тургеневского проявления.

К навескам сланцев массой 10 г добавлялся гидрофторид аммония в соотношении 1:1,5. Смесь растиралась и нагревалась при T 180–190°C, затем температура поднималась до 400°C для перевода основной части гексафторосиликата аммония в возгон – удаление основной массы кремния. После охлаждения добавлялся ещё гидрофторид аммония в массовом соотношении 1:1 и нагревался до T 180–190°C. После выщелачивания водой и фильтрования получали осадок-1, а в раствор переходили фтораммонийные комплексы Al, Fe, Ti и остатки кремния. Оставшийся нерастворимый осадок обрабатывался азотной кислотой концентрацией 2,5 моль/л. При этом происходило растворение новообразованных фторидов кальция и фторидов РЗЭ+У. После фильтрации получали осадок-2, в который переходили платиноиды, золото, углерод (графит) и другие компоненты. Фториды РЗЭ+У переходили в раствор-2, который упаривался, обрабатывался водой. После его фильтрации получали осадок-3 – основной продукт переработки. Растворы анализировались на редкие земли, а осадок-2 – на платиноиды и золото.

Конечный осадок (концентрат) из 10-граммовых навесок графитового сланца содержал 23 000 г/т РЗЭ+У (увеличение в 41 раз), а из графитистого – 1000,9 г/т (увеличение в 3,3 раза) (табл. 4). В промежуточных операциях растворы перед получением продукта-1 из проб графитовых и графити-

2. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ИСПЫТУЕМЫХ ПРОБ СЛАНЦЕВ, масс. %

Компоненты	Графитовые сланцы		Графитистые сланцы	
	Б-10-6	Б-10-10	Б-15-29	Б-15-16
SiO ₂	69,91	65,50	58,63	55,46
TiO ₂	0,53	0,44	0,95	0,94
Al ₂ O ₃	10,33	9,23	18,15	16,76
Fe ₂ O ₃	6,27	8,60	6,71	6,41
MnO	0,07	0,69	0,05	0,05
CaO	0,26	2,89	0,78	1,38
MgO	0,95	1,19	1,82	1,94
Na ₂ O	0,58	0,75	1,60	1,23
K ₂ O	2,58	1,93	4,00	3,89
P ₂ O ₅	0,14	0,16	0,08	0,09
C _{орг.}	9,07	7,00	2,06	6,50
Сумма	100,62	98,38	92,77	94,65

3. СОДЕРЖАНИЕ РЗЭ В ИСХОДНЫХ ПРОБАХ, г/т

Элементы	Графитовые сланцы		Графитистые сланцы	
	Б-10-6	Б-10-10	Б-15-29	Б-15-16
Y	137,56	132,4	23,28	22,86
La	64,38	83,3	54,86	49,30
Ce	131,64	202,7	120,00	106,30
Pr	21,65	21,4	13,94	12,08
Nd	91,07	88,3	54,87	46,40
Sm	22,45	18,5	10,88	9,06
Eu	4,67	3,83	1,84	1,60
Gd	26,18	24,1	10,62	8,9
Tb	4,00	3,3	1,23	1,06
Dy	23,32	24,1	5,78	8,9
Ho	4,73	4,07	0,96	0,92
Er	13,90	12,13	2,65	2,55
Tm	1,88	1,67	0,35	0,34
Yb	11,85	10,31	2,37	2,17
Lu	1,83	1,61	0,36	0,31
Сумма	561,07	629,04	303,99	269,28

стых сланцев содержали соответственно 12 992 и 2412 мкг/л РЗЭ+Y. Полностью экстрагировать РЗЭ+Y в конечный осадок на данном этапе исследований не удалось, однако на пробах углеродистых сланцев верхнеятыгранской подсвиты показана возможность их обогащения. Извлечение РЗЭ+Y в концентрат для графитовых сланцев составило >50%. Сложность опыта заключалась в высокой гигроскопичности конечного продукта.

В осадке-2 отмечалось значительное повышение концентрации Pt и Au в зависимости от их содержания в исходной пробе. В этот же осадок перешёл уран.

Переработка сланцев с использованием солевых расплавов (второй вариант) выполнялась в Институте Материаловедения ДВО РАН. Использовались пробы из графитовых (Б-10-10) и графитистых (Б-15-16) сланцев. Для обескремнивания пробы подвергались фторированию посредством термообработки фтористым аммонием (NH₄F) по методике М.А.Медкова, как и в первом варианте.

Пробы с содержанием SiO₂ 65–55 масс. % (см. табл. 2) фторировались посредством термообработки фторсодержащим реагентом – фтористым аммонием (NH₄F). Навеска пробы смешивалась с фторидом аммония в соотношении 1:(1,5–2) и нагревалась при T 190°C. В результате взаимодействия оксида кремния с фтористым аммонием образовался гексафторосиликат аммония (NH₄)₂SiF₆. Отделение кремния от основной массы руды осуществлялось посредством отгонки легколетучего гексафторосиликата аммония при T 300–550°C. Остаточное содержание кремния в руде после его отгонки составляло 1,5–2 масс. %.

На следующем этапе концентрирования редкоземельных элементов использовалось взаимодействие обескремненных проб с ионным расплавом солевой системы с повышенной химической активностью, типа Na₂CO₃–NaCl (1:0,5). Навеска пробы вносилась в расплав солевой смеси при T 900–950°C в массовом соотношении 1:(3–4). Реакционная смесь выдерживалась в расплавленном состоянии 1,5–2 ч. Затем расплав охлаждался, выщелачивался водой для перевода растворимых соединений железа, алюминия, кальция, магния и других компонентов сланцев в раствор. В результате оставалась малорастворимая часть пробы, в том числе фосфаты с РЗЭ, которая отделялась от раствора фильтрованием. Масса малорастворимого остатка составила 20–25% от первоначальной массы проб. Из фильтрата аммиачным раствором осаждались перешедшие в раствор элементы в форме гидроксидов или основных солей. Анализ продуктов обогащения показал, что основная часть РЗЭ перешла в малорастворимый остаток, незначительная – в фильтрат с промывными водами (7,09–18,46 г/т осадка). Данные о распределении редкоземельных элементов в продуктах обогащения представлены в табл. 5.

4. СОДЕРЖАНИЕ РЗЭ В ПРОДУКТАХ ПЕРЕРАБОТКИ СЛАНЦЕВ ГИДРОФТОРИДОМ АММОНИЯ, г/т

Элементы	Графитовый сланец Б-10-6		Графитистый сланец Б-15-29	
	Осадок-2	Продукт-2	Осадок-2	Продукт-2
Y	738,86	4397,62	39,39	72,3
La	510,36	3986,25	76,97	148,65
Ce	862,96	6754,78	174,22	391,32
Pr	129,29	972,4	22,91	48,88
Nd	504,56	3808,01	91,29	200,01
Sm	103,24	789,96	18,98	41,2
Eu	19,13	148,65	2,9	8,47
Gd	117,41	868,76	17,75	38,55
Tb	15,82	104,35	2,06	4,9
Dy	91,19	529,99	10,31	21,3
Ho	18,47	99,76	1,69	3,8
Er	55,08	270,91	4,92	10,46
Tm	7,35	33,62	0,6	1,26
Yb	50,6	203,95	4,48	8,61
Lu	7,85	29,31	0,59	1,19
Сумма	3232,17	22 998,32	469,06	1000,9

5. СОДЕРЖАНИЕ РЗЭ В ПРОДУКТАХ ПЕРЕРАБОТКИ СЛАНЦЕВ СОЛЕВЫМ МЕТОДОМ, г/т

Элементы	Графитовый сланец Б-10-10		Графитистый сланец Б-15-16	
	Нерастворимый остаток	Осадок фильтрата	Нерастворимый остаток	Осадок фильтрата
Y	414,70	4,87	397,82	2,16
La	422,20	2,17	213,87	0,70
Ce	808,70	5,09	479,90	1,40
Pr	93,01	1,26	53,41	0,25
Nd	354,11	2,41	215,57	0,75
Sm	70,84	0,40	44,61	0,18
Eu	13,61	0,07	8,89	0,13
Gd	82,68	0,53	62,15	0,23
Tb	10,53	0,07	7,91	0,12
Dy	59,67	0,42	45,24	0,23
Ho	11,82	0,10	9,56	0,14
Er	35,37	0,40	28,40	0,26
Tm	4,93	0,06	3,74	0,12
Yb	31,36	0,51	31,36	0,29
Lu	4,62	0,10	3,57	0,13
Сумма	2418,10	18,46	1597,90	7,09

Экспериментальная пиро-гидрометаллургическая переработка графитовых сланцев по солевому методу позволила на стадии первичного обогащения концентрировать редкоземельные элементы в 10 раз и более. Как и в первом варианте, лучшие результаты переработки получены для графитовых сланцев, в которых РЗЭ связано в основном с ксенотимом (?), а не с монацитом.

Таким образом, проведённые экспериментальные исследования показали, что графитовые сланцы верхнеятыгранской подсвиты Мельгинского прогиба и мурандавской Кимканского прогиба перспективны на обнаружение проявлений и месторождений редкоземельных элементов. Носителями минерализации в них являются фосфаты (ксенотим), обогащённые лёгкими лантаноидами и иттрием. Участки их повышенных концентраций маркируются зонами дробления и гидротермальной проработки. Обработка высокоуглеродистых пород гидрофторидом аммония и ионным расплавом солей позволяет обогатить исходный материал относительно РЗЭ на несколько порядков с последующим получением промышленно значимого продукта. Это, возможно, новый тип редкоземельной минерализации с перспективами промышленного использования, поскольку ресурсы обогащённых сланцев очень большие.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Горошко М.В., Малышев Ю.Ф., Кириллов В.Е.* Металлогения урана Дальнего Востока России. – М.: Наука, 2006.
2. *Карсаков Л.П., Змиевский Ю.П.* Докембрийские комплексы Буреинского массива // Стратиграфия нижнего докембрия Дальнего Востока. Владивосток, 1990. С. 19–30.
3. *Медков М.А., Крысенко Г.Ф., Элов Д.Г.* Гидрофторид аммония – перспективный реагент для комплексной переработки минерального сырья // Вестн. ДВО РАН. 2011. № 5. С. 60–65.
4. *Мельниченко Е.И.* Фторидная переработка редкометалльных руд Дальнего Востока. – Владивосток: Дальнаука, 2002.
5. *Разработка гидрофторидного метода извлечения благородных металлов из высокоуглеродистого сырья / М.А.Медков, А.И.Ханчук, В.П.Молчанов и др. // ДАН. 2011. Т. 436. № 2. С. 210–213.*
6. *Распределение редкоземельных элементов в процессе обработки высокоуглеродистых пород гидрофторидом аммония / А.И.Ханчук, В.П.Молчанов, М.А.Медков и др. // ДАН. 2015. Т. 460. № 3. С. 306–309.*

7. Черепанов А.А., Бердников Н.В., Штарёва А.В., Крутикова В.О. Условия образования и редкоземельная минерализация рифейских углеродистых сланцев верхнеятыгранской подсвиты (Дальний Восток России) // Тихоокеанская геология. 2017. Т. 36. № 4. С. 65–76.
8. Шендерова А.Г., Дитмар В.Г. Урановое оруденение в верхнепротерозойских – кембрийских образованиях Мельгинского рудного района // Вопросы генезиса месторождений урана в осадочных и вулканогенно-осадочных формациях докембрия и раннего палеозоя. Л., 1971. С. 46–115.

CARBONIFEROUS SHALES OF BUREYA MASSIF AS A POSSIBLE SOURCE OF RARE EARTH ELEMENTS

A.A.Cherepanov, V.V.Gostischev

Two varieties of carboniferous shales, graphitic and graphite, are recognized in Verkhne-Nyatygransk subsuite of Melginsky basin (Riphean, Turansky block of Bureya massif). Graphite shales are characterized by high (600 g/t and more) rare earth elements (REE) content, especially in areas of tectonic and hydrothermal reworking; graphitic shales contain less REE (150–300 g/t). In the graphitic shales, mainly detrital monazite is a concentrator of LREE and MREE. REE-phosphate (xenotime), which formed during lithogenesis of sediments, concentrates REE+Y in graphite shales. It is shown that pyro- and hydrometallurgy methods at the stage of primary concentration increase REE content by 10 times or more.

Keywords: Verkhne-Nyatygransk subsuite, Melginsky basin, carboniferous shales, rare earth elements, ammonium hydro-fluoride, ionic salt melts.

