РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
Отделение наук о Земле

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Ордена Ленина и Ордена Октябрьской революции
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского
(ГЕОХИ РАН)

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт экспериментальной минералогии им. Д.С.Коржинского
(ИЭМ РАН)

Российское минералогическое общество

ТРУДЫ

ВСЕРОССИЙСКОГО ЕЖЕГОДНОГО СЕМИНАРА ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ МИНЕРАЛОГИИ, ПЕТРОЛОГИИ И ГЕОХИМИИ

(ВЕСЭМПГ-2020)

Москва

УДК 543.51, 553.086, 543.062, 546.65, 546.791, 546.795, 553.08

ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ И РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ЭГИРИНОВОГО И ЛОПАРИТОВОГО КОНЦЕНТРАТОВ РУДНИКА КАРНАСУРТ (ЛОВОЗЁРСКИЙ МАССИВ, КОЛЬСКИЙ ПОЛУОСТРОВ)

Ермолаева В.Н.[1,2], Бычкова Я.В.[3], Когарко Л.Н.[2], Михайлова А.В.[2], Ван К.В.[1]
[1]Институт экспериментальной минералогии им. Д.С.Коржинского РАН, Черноголовка, Московская область; [2]Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва; [3]Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический ф-т, Москва (cvera@mail.ru).

LEACHING OF RARE-EARTH AND RADIOACTIVE ELEMENTS FROM LOPARITE AND AEGIRINE CONCENTRATES FROM KARNASURT MINE (LOVOZERO MASSIF, KOLA PENINSULA)

Ermolaeva V.N.[1,2], Bychkova Ya.V.[3], Kogarko L.N.[2], Mikhailova A.V.[2], Van K.V.[1]
[1]D.S. Korzhinsky Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka Moscow district; [2]V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow; [3]M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Geology, Moscow (cvera@mail.ru)

Abstract. Efficiency of leaching of rare-earth (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb и Lu) and radioactive (Th и U) elements with 4% solution of HCl and mixes of 4% solution of HCl with 2% solutions of ammonium oxalate, ammonium difluoride and trilone B from loparite and aegirine concentrates (Karnasurt mine, Lovozero massif) was studied. For their determination in solutions was applied highly sensitive mass-spectrometry with inductive coupled plazma (ICP-MS).

Keywords: Lovozero massif, rare-earth and radioactive elements, leaching, ICP-MS analysis

Введение

Изыскания альтернативных сырьевых источников редких металлов и разработка эффективных технологических решений для их переработки являются актуальной задачей. Для изучения эффективности извлечения Th, U и *REE* в настоящей работе проведены эксперименты по их выщелачиванию из лопаритового и эгиринового концентратов рудника Карнасурт (Ловозёрский массив, Кольский полуостров). В качестве реагентов использовались 4% раствор HCl, а также смеси 4% раствора HCl с 2% растворами оксалата аммония, дифторида аммония и трилона Б. Целью проводимых работ по выщелачиванию является сравнение эффективности извлечения редкоземельных и радиоактивных элементов разными реагентами. Массив практически целиком сложен предельно щелочными (агпаитовыми до ультраагпаитовых) породами. Ранее нами были проведены эксперименты по выщелачиванию вышеперечисленных компонентов из эвдиалитового концентрата Ловозёрского массива (перспективного источника для производства РЗМ в России), показавшие высокую степень и избирательный характер извлечения радиоактивных и редкоземельных элементов (Ермолаева и др., 2019).

Исследование исходного химического состава концентратов проводилось методом рентгеноспектрального микроанализа с применением растрового электронного микроскопа Tescan Vega-II XMU (режим EDS, 20 кВ, 400 пА) и использованием системы регистрации рентгеновского излучения и расчёта состава образца INCA Energy 450. Диаметр электронного пучка составил 157-180 нм. Диаметр зоны возбуждения – не более 5 мкм. Время накопления сигнала составляло 100 секунд. В качестве стандартов использовались: MgF_2 на F, альбит на Na, MgO на Mg, Al_2O_3 на Al, SiO_2 на Si, $LaPO_4$ на P, FeS_2 на S, NaCl на Cl, санидин на K, волластонит на Ca, SrF_2 на Sr, BaF_2 на Ba, монофосфаты *REE* (La, Ce, Pr, Nd), PbTe на Pb, ThO_2 на Th, UO_2 на U; чистые Ti, Mn, Fe, Zn, Y, Zr, Nb, Hf и Ta на соответствующие элементы. По данным электронно-зондового микроанализа лопаритовый концентрат состоит преимущественно из лопарита, в качестве дополнительных минеральных фаз содержит также нефелин, эгирин, альбит, лампрофиллит; эгириновый концентрат состоит преимущественно из эгирина, также содержит нефелин, натролит, лампрофиллит, эвдиалит, ильменит, пирротин.

Для проведения опытов по выщелачиванию концентраты перетирали до пудры, отбирали навеску массой 100 мг, заливали 20 мл реагента (по 3 опыта с каждым реагентом) и оставляли при

комнатной температуре в закрытых пластиковых пробирках на 30 дней. Затем смесь отфильтровывали, отбирали аликвоту 50 мкл и разводили до 1 мл. Осадки разлагали, полученные растворы разводили до 50 мл. Для приготовления растворов для ICP MS анализа использовались пластиковые резьбовые градуированные лабораторные пробирки с крышкой на 15 и 50 мл (Axygen, США). Растворы взвешивали на электронных весах серии Adventurer Pro, аликвотные части растворов отбирались пипетками Eppendorf Research на 100 и 1000 мкл. Для определения концентраций элементов в растворах выщелачивания брали аликвотную часть раствора (50 мкл), разбавляли до 1 мл и проводили анализ.

Для определения общего содержания Th, U и *REE* пробы разлагали смесью 1.5 мл $HF:HNO_3$=5:1 и 0.5 мл 10.5Н HCl в микроволновой печи Mars, далее выпаривали их 3 раза под ИК-лампами, добавляя к сухим солям по 1 мл 10.5Н HCl и разбавляли до 50 мл 0.5Н HNO_3, перемешивали и оставляли до полного растворения осадка (около 3 суток). Далее брали аликвоту (150 мкл), разводили до объема 15 мл и проводили анализ. Для измерения использовали многоэлементные калибровочные стандарты.

Измерение содержания элементов в растворах, полученных в результате выщелачивания, а также в растворах, полученных в итоге разложения исходных концентратов, проводили методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP MS) на масс-спектрометре высокого разрешения с ионизацией в индуктивно-связанной плазме Finnigan Element 2. Пределы обнаружения (ПО) элементов составляли от 0.01 нг/г для тяжелых и средних по массе элементов (U, Th, *REE* и др.) Погрешность анализа составляла 1-3 отн. %.

Результаты и их обсуждение

Усреднённые содержания % выщелачивания *REE*, Th и U из лопаритового и эгиринового концентратов рудника Карнасурт представлены в таблицах 1,2 и на рисунках 1,2.

Таблица 1. Средние содержания % выщелачивания *REE*, Th и U из лопаритового концентрата рудника Карнасурт

Компонент	**% выщелачивания**			
Реагент	HCl	HCl+ оксалат аммония	HCl+ дифторид аммония	HCl+ трилон Б
La	0.25	0.56	0.00	0.24
Ce	0.24	0.49	0.00	0.23
Pr	0.24	0.47	0.00	0.23
Nd	0.24	0.42	0.00	0.22
Sm	0.24	0.37	0.01	0.23
Eu	0.29	0.40	0.01	0.27
Gd	0.32	0.57	0.01	0.30
Tb	0.21	0.33	0.00	0.19
Dy	0.57	0.66	0.02	0.55
Ho	0.84	0.87	0.00	0.76
Er	0.29	0.42	0.01	0.28
Tm	3.01	2.28	0.32	2.06
Yb	1.08	1.05	0.18	1.01
Lu	1.98	1.52	0.36	1.39
Th	0.51	0.67	0.02	0.44
U	0.31	0.80	0.18	0.29

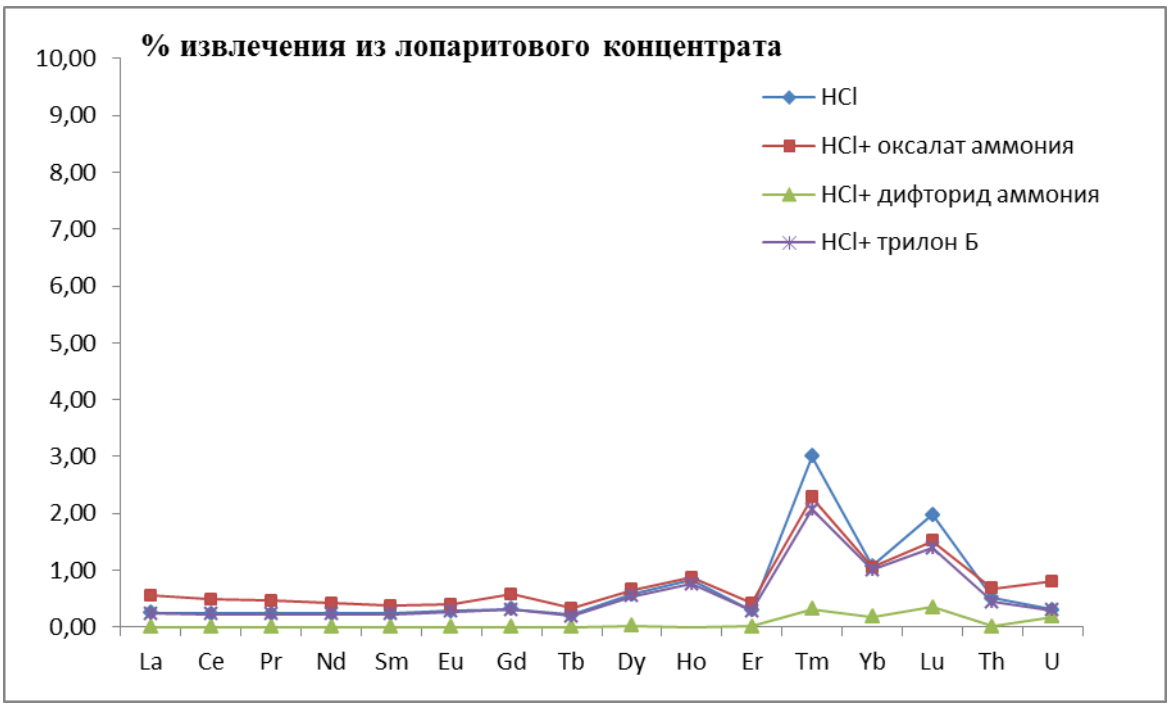

Рис. 1. Результаты выщелачивания *REE*, Th и U (в % от исходного содержания) из лопаритового концентрата (Ловозёрский массив, Кольский полуостров) растворами: *1* – HCl, *2* – HCl+оксалата аммония, *3* – HCl+дифторида аммония, *4* – HCl+трилона Б по данным ICP MS.

Таблица 2. Средние содержания % выщелачивания *REE*, Th и U из эгиринового концентрата рудника Карнасурт

Компонент	**% выщелачивания**			
Реагент	HCl	HCl+ оксалат аммония	HCl+ дифторид аммония	HCl+ трилон Б
La	8.30	13.67	14.53	7.09
Ce	8.19	13.70	14.68	6.98
Pr	8.61	14.05	14.94	7.33
Nd	9.08	14.60	15.15	7.87
Sm	11.77	17.35	15.81	11.10
Eu	14.84	19.93	17.78	13.69
Gd	11.47	18.36	18.51	10.39
Tb	13.69	19.21	16.46	12.36
Dy	39.36	40.83	20.72	37.26
Ho	49.55	49.60	20.46	43.92
Er	20.15	24.68	17.64	18.94
Tm	56.36	51.48	25.72	50.22
Yb	36.35	35.15	24.48	35.53
Lu	24.53	24.57	21.14	23.61
Th	11.36	15.36	11.63	8.31
U	21.69	39.75	28.94	20.95

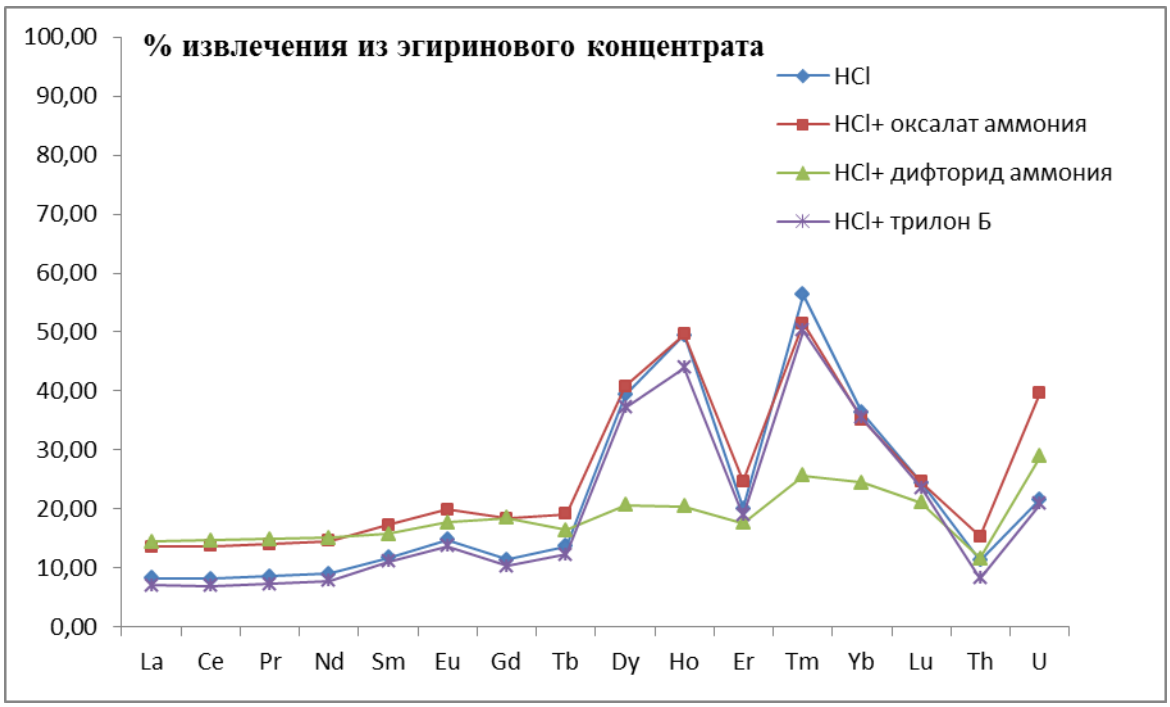

Рис. 2. Результаты выщелачивания *REE*, Th и U (в % от исходного содержания) из эгиринового концентрата (Ловозёрский массив, Кольский полуостров) растворами: *1* – HCl, *2* – HCl+оксалата аммония, *3* – HCl+дифторида аммония, *4* – HCl+трилона Б по данным ICP MS.

Степень извлечения *REE*, Th и U из лопаритового концентрата невысока (до 3 %), смесь раствора HCl с дифторидом аммония почти не извлекает эти элементы (Табл. 1, Рис. 1). В случае эгиринового концентрата наблюдается более эффективное извлечение *REE*, Th и U (7.0-56.4%), причём наиболее эффективная степень извлечения наблюдается для тяжёлых *REE* и U (табл. 2, рис. 2). Из лопаритового и эгиринового концентратов извлечение происходит гораздо менее эффективно, чем из эвдиалитового концентрата (Ермолаева и др., 2019), что может объясняться нахождением этих элементов в лопаритовом и эгириновом концентратах в более трудноизвлекаемой форме (в виде породообразующих силикатов, а также в виде акцессорных оксидов – лопарита и пирохлора), тогда как в эвдиалитовом концентрате, видимо, большая часть этих элементов входит в состав акцессорных силикатов (торит, ловозерит), силикофосфатов (стенструпин, карнасуртит), фосфатов (монацит, рабдофан), в том числе подвергшихся гидротермальному изменению, в более легкоизвлекаемой форме.

Полученные данные демонстрируют избирательный характер извлечения *REE*, Th и U различными растворами из лопаритового и эгиринового концентратов рудника Карнасурт.

Работа выполнена в рамках темы государственного задания № 0137-2019-0014.

Литература

Ермолаева В.Н., Бычкова Я.В., Когарко Л.Н., Михайлова А.В., Ван К.В. Выщелачивание редкоземельных и радиоактивных элементов из эвдиалитового концентрата рудника Карнасурт (Ловозёрский массив, Кольский полуостров) //Труды всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЭСЭМПГ-2019). Москва, 17-19 апреля 2019 г. С. 362-364.