



Оценка обогатимости анкилитовой руды флотационным способом

Г.В.Митрофанова¹✉, Е.Н.Козлов², Е.Н.Фомина², Е.В.Черноусенко¹, А.В.Чернявский², Н.О.Дорожанова¹

¹Горный институт КНЦ РАН, Апатиты, Россия

²Геологический институт КНЦ РАН, Апатиты, Россия

Как цитировать эту статью: Митрофанова Г.В., Козлов Е.Н., Фомина Е.Н., Черноусенко Е.В., Чернявский А.В., Дорожанова Н.О. Оценка обогатимости анкилитовой руды флотационным способом // Записки Горного института. 2025. Т. 274. № 16478. С. 117-128. [EDN FSAZKO](#)

Аннотация

На протяжении более 50 лет большинство редкоземельных элементов добывается из карбонатитовых месторождений, которые могут содержать различные редкоземельные фазы, но основными извлекаемыми минералами являются бастнезит, монацит и ксенотит. Совершенствованию и разработке схем обогащения руд этих минералов посвящено множество исследований. Однако в некоторых карбонатитовых комплексах месторождения редких земель сложены частично или преимущественно анкилитовыми рудами. Этот тип редкоземельных руд весьма слабо изучен на предмет обогатимости – прежние эксперименты с акиллитовыми рудами редки и недостаточно продуктивны. Анкилит – основной концентратор редкоземельных элементов в большинстве карбонатитовых комплексов девонской Кольской щелочной провинции (северо-запад России). Проведена оценка обогатимости флотационным способом анкилитовой руды карбонатитового поля Петяян-Вара щелочно-ультраосновного комплекса Вуориярви. Комплекс потенциально является одним из наиболее перспективных в Кольском регионе месторождений редких земель, связанных с карбонатитами. Петрографо-минералогическое исследование продемонстрировало присутствие в анкилите обилия включений оксидов железа и барита, что вносит ограничения на физическое разделение этих трех минералов. Исследование петрографо-химического и минералогического состава фракций, образовавшихся при механическом измельчении руд до размерности менее 2,0 мм, показало, что уже на этом этапе подготовки проб происходит обогащение анкилитом (до 19 об.% и более при содержании в руде 15 об.%) наиболее мелкозернистых (менее 0,071 мм) фракций. Во флотационных экспериментах в качестве собирателей были рассмотрены три класса реагентов – жирные кислоты, алкилгидроксамовые кислоты и производные аминокислот. Показана большая эффективность реагента из класса производных аминокислот. Использование такого собирателя в сочетании с депрессором гексаметафосфатом натрия позволило получить в открытом цикле флотационный концентрат с содержанием суммы оксидов редких земель 33,4 мас.% при извлечении 64,7 %.

Ключевые слова

карбонатиты; анкилит; редкоземельные руды; флотационное разделение карбонатных минералов; реагенты-собиратели; Вуориярви; Кольская щелочная провинция

Финансирование

Отбор проб анкилитовых руд, их петрографо-минералогическое и геохимическое исследования выполнены при финансовой поддержке проекта Российского научного фонда № 19-77-10039-П. Исследования обогатимости руд проводились в рамках Государственного задания FMEZ-2022-0003 ГИИ КНЦ РАН. Геологическое изучение карбонатитов массива Вуориярви осуществлялось в рамках Государственного задания FMEZ-2024-0004 ГИИ КНЦ РАН.

Поступила: 03.05.2024

Принята: 07.11.2024

Онлайн: 02.04.2025

Опубликована: 25.08.2025

Введение

Редкоземельные элементы (РЗЭ) широко используются в современных (в том числе «зеленых») технологиях [1, 2]. Примерно 51,4 % мировых ресурсов РЗЭ сосредоточено в карбонатитовых месторождениях, а бастнезит-(Ce) ($\text{Ce},\text{La}\text{CO}_3\text{F}$), монацит-(Ce) ($\text{Ce},\text{La}\text{PO}_4$) и ксенотит-(Y) (YPO_4) являются наиболее значимыми минералами РЗЭ и представляют наибольший коммерческий интерес [3, 4]. Руды карбонатитовых месторождений с точки зрения обогащения являются весьма сложными, так как в них в большинстве случаев и редкоземельные минералы, и породная

составляющая представлены карбонатами. Близость их физических свойств требует последовательного применения различных способов обогащения. По этой причине, как правило, используемые и предлагаемые технологии выделения концентратов редкоземельных металлов многоступенчатые и сочетают гравитационные, магнитные и флотационные способы обогащения [5]. Высокая плотность минералов РЗЭ определяет целесообразность гравитационной сепарации [6, 7], в том числе в качестве предконцентрации [5, 8] и в доводочных операциях [9, 10]. Магнитная сепарация актуальна при имеющемся различии в магнитных свойствах разделяемых минералов [11, 12]. То же касается и минералов с низкой магнитной восприимчивостью [13, 14]. Магнитную сепарацию в слабом поле используют для отделения железосодержащих минералов, в том числе и после восстановительного обжига. Однако наиболее востребованным методом обогащения руд РЗЭ является флотация [15]. Большинство исследований, направленных на развитие и совершенствование флотационного процесса, сконцентрировано на поверхностных характеристиках наиболее распространенных редкоземельных минералов – бастнезита и монацита, на их взаимодействии с флотационными реагентами [16, 17]. Поскольку минералы, содержащие оксиды РЗЭ, и минералы пустой породы зачастую обладают близкими физико-химическими свойствами, для их флотационного разделения большое значение имеет правильный подбор реагентного режима и предварительной подготовки [18, 19]. При обогащении руд РЗЭ используют оксигидрильные собиратели [20], в том числе и традиционные жирные кислоты [21, 22], с участием активаторов [23] и депресоров [24]. Наиболее востребованные для флотации руд РЗЭ – соединения с гидроксаматной группировкой [25, 26]. На поверхности минералов эти реагенты образуют моно- или бидентатные комплексы [27]. Наличие двух гидроксаматных группировок в реагенте на основе алкилмалоно-ых кислот обеспечивает высокую селективность по отношению к бастнезиту [28]. В качестве собирателя рассматриваются как алифатические [29], так и ароматические реагенты – бензолгидроксамовая [30], нафтилгидроксамовая [31], салицилгидроксамовая [32] кислоты. Проблема во многом заключается в том, что породы, являющиеся рудами РЗЭ в частных карбонатитовых месторождениях, имеют индивидуальный минеральный состав. Это требует подбора специфических реагентов и их сочетаний, наиболее эффективных при обогащении руд каждого конкретного месторождения.

Отметим, что за последние годы лидирующую позицию в качестве источника РЗЭ занял бастнезит, что связано в первую очередь с разработкой крупных месторождений в Китае (например, Баян-Обо) и США (Маунтин-Пасс) [33]. В связи с этим основная доля проведенных исследований посвящена совершенствованию и разработке схем обогащения именно бастнезитовых руд. Однако в мире есть геологические комплексы, руды которых связаны с альтернативными редкоземельными карбонатами. Примером небастнезитовой минерализации в карбонатитах являются руды второго по размерам месторождения США Беар-Лодж [34], существенный объем РЗЭ которого содержится в анкилите-(Се) $\text{CeSr}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})\text{H}_2\text{O}$. К сожалению, существуют лишь единичные работы, посвященные обогащению таких руд [34]. Как показали исследования анкилитовых руд Беар-Лодж, непосредственный перенос опыта обогащения, накопленного для бастнезитовых руд, на анкилитовые руды не несет успеха. Использование только физических методов обогащения (гравитационной и магнитной сепарации) позволяет получить из руды месторождения Беар-Лодж (4,5 мас.% РЗЭ) концентрат с содержанием 6,64 мас.% РЗЭ при извлечении 86,4 %. Исследованиями поверхностных свойств анкилита, стронцианита и кальцита под действием октангидроксамовой кислоты показана близость свойств этих минералов [34], что определяет необходимость исследований других классов реагентов для флотационного выделения анкилита. Для руды этого месторождения была предложена технология [35, 36], включающая высокointенсивную магнитную сепарацию с последующей флотацией немагнитной фракции. По предложенной технологии из руды с содержанием 4,5 мас.% РЗЭ ожидается получение концентрата, достигающего 11,2 % РЗЭ при извлечении 61,2 %. В настоящей статье объект исследования – одна из разновидностей редкоземельных руд карбонатитового поля Петяян-Вара щелочно-ультраосновного комплекса Вуориярви (Кольский регион, северо-запад России), в которой главным концентратором РЗЭ также является анкилит. Ресурсы РЗЭ в этих карбонатитах не подсчитаны, однако потенциально данный объект является одним из наиболее перспективных в Кольском регионе месторождений



РЗЭ, связанных с карбонатитами [37]. В процессе разработки новых месторождений решающее значение имеет анализ геометаллургических параметров и потенциальных методов извлечения полезных ископаемых [38]. Цель настоящей работы – оценка обогатимости анкилитовой руды Петяян-Вары флотационным способом. Полученные результаты могут быть использованы при разработке как редкоземельных объектов Кольской щелочной провинции в частности, так и анкилитовых руд карбонатитовых месторождений в целом.

Геология объекта исследования

Массив Вуориярви, наряду с более чем двадцатью другими комплексами, входит в состав палеозойской Кольской щелочной провинции, сформировавшейся 380-360 млн лет назад. В ряде комплексов этой провинции (массивах Хибины, Себльярв, Салланлатва, Сокли, Вуориярви) установлено присутствие РЗЭ минерализации [39], в том числе представляющей экономический интерес. Например, согласно имеющимся данным [40], в богатых баритом анкеритовых и сидеритовых карбонатитах Салланлатвы (так называемых баритовых рудах), прослеженных до глубины 500 м (запасы С2+Р1), содержится около 1 млн т оксидов РЗЭ. Отметим, что специфической чертой всех карбонатитовых комплексов Кольской провинции, в которых установлено присутствие РЗЭ минерализации, является широкая распространность анкилита при подчиненном присутствии других минералов РЗЭ, таких как бастнезит, бурбанкит, монацит и др. [39], что сближает их с месторождением Беар-Лодж [41, 42]. Однако ресурсы большинства щелочно-ультраосновных комплексов провинции не оценены из-за недостаточной изученности присутствующих в них РЗЭ пород. Один из таких комплексов – Вуориярви, в котором масштабное распространение РЗЭ-карбонатитов установлено на участке Петяян-Вара [43]. Редкоземельные элементы-карбонатиты Петяян-Вары были открыты в 1950-х годах при проведении разведки на флогопит [43], но до последнего времени специализированных работ по их изучению не велось. Настоящая статья является частью комплексного исследования, направленного на восполнение этого пробела. Среди карбонатитов поля Петяян-Вара описаны два типа богатых РЗЭ пород [43] – анкилит-доломитовые и бастнезит-доломитовые карбонатиты (анкилитовые и бастнезитовые руды), причем первые резко преобладают. В основной массе обе разновидности руд представляют брекчии, сложенные обломками ранних магматических доломитовых карбонатитов и цементом с высоким содержанием РЗЭ. В анкилитовых рудах (рис.1, а) цемент состоит из анкилита-(Се), барита, стронцианита первой генерации и кальцита (\pm кварц) (рис.1, б); в бастнезитовых рудах преобладающими минералами матрицы являются бастнезит-(Се) и кварц. Суммарное содержание оксидов редких земель (Σ TR₂O₃) в анкилитовых рудах составляет в среднем 10 мас.% и более, в то время как бастнезитовые руды содержат 5 мас.% и менее Σ TR₂O₃. Имеющиеся данные позволяют говорить о том, что меньшие содержания РЗЭ в бастнезитовых рудах и меньшая распространность таких пород обусловлена их природой – бастнезитовые руды возникли в результате позднего локального метасоматического воздействия на анкилитовые руды, вызвавшего растворение последних, ремобилизацию и отложение РЗЭ в бастнезите (с сопутствующим разубоживанием), а также высвобождение Sr и осаждение его на расстоянии в стронцианите второй генерации [44, 45]. Подробная информация о различных аспектах геологии карбонатитов Вуориярви представлена в работах [40, 46].

Методы

Для флотационных опытов на участке Петяян-Вара было отобрано около 1 т анкилитовой руды, которую перед экспериментом предварительно дробили на лабораторных щековой и валковой дробилках НПК «Механобр-техника» до крупности –2 мм. Пробы были разделены по классам крупности на 10 фракций (табл.1), для каждой из которых определен химический состав, а также изготовлены искусственные шлифы, использованные для минералогического анализа. Содержание суммы оксидов РЗЭ определяли гравиметрическим методом, содержание магния, кальция, бария и железа – атомно-абсорбционной спектроскопией (атомно-абсорбционный спектрометр «Квант 2МТ»), кремния – колориметрией (спектрофотометр UNICO 1201). Аналитические ошибки составили 1,5 % для концентраций >10 мас.% и 3,5 % для концентраций от 1 до 10 мас.%. Содержания частных РЗЭ определялись методом ICP-MS (масс-спектрометр с индуктивно связанный

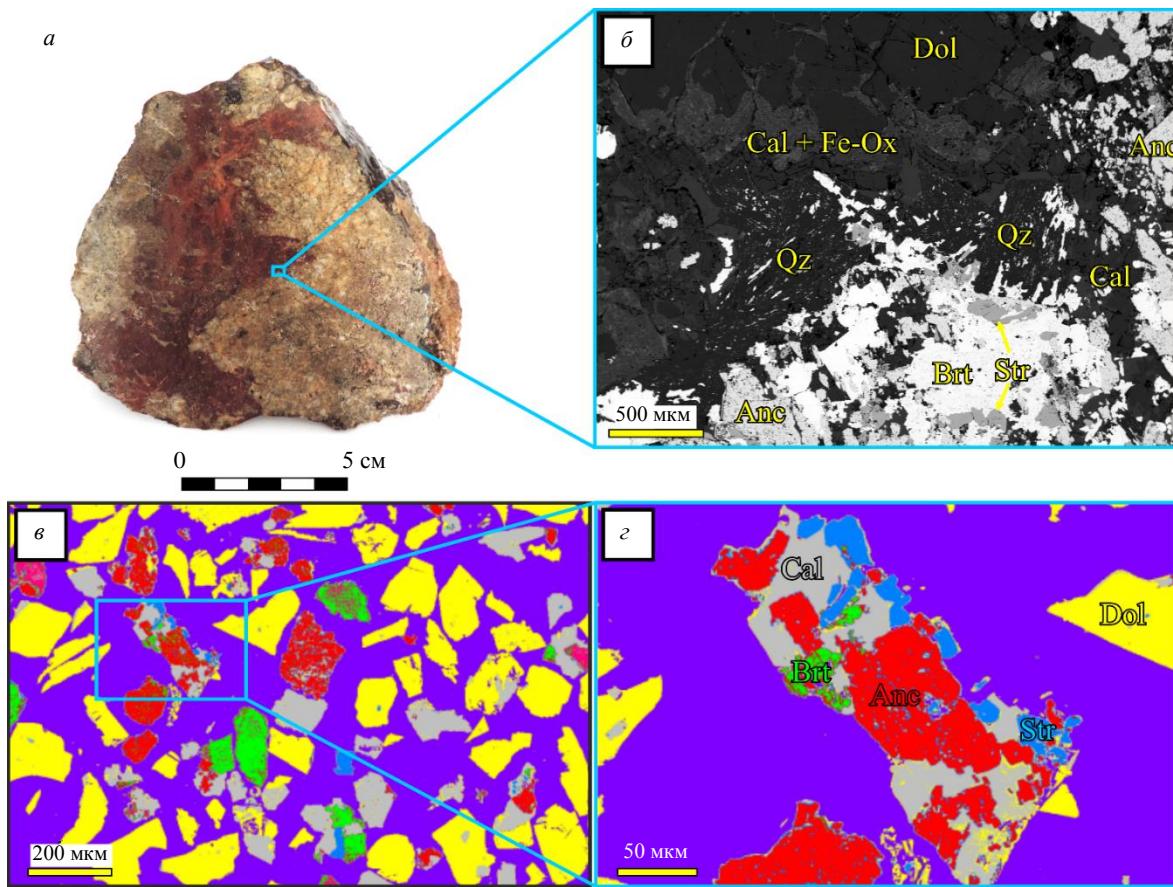


Рис.1. Анкилитовые руды участка Петяян-Вара, карбонатитовый массив Вуориярви: *а* – общий вид пород; *б* – изображение в обратнорассеянных электронах (BSE) контакта брекчированного доломитового карбонатита и цемента, несущего РЗЭ минерализацию; *в, г* – пример обработки BSE-изображения искусственного шлифа (для иллюстрации взята фракция от $-0,315$ до $+0,2$ мм) программой ISA, визуализирующий взаимоотношения минералов в руде
Anc – анкилит; Bit – барит; Cal – кальцит; Dol – доломит; Fe-Ox – оксиды железа; Qz – кварц; Str – стронцианит.
Фиолетовым цветом обозначена эпоксидная смола

плазмой ELAN 9000 (PerkinElmer). Исследования фазовой и внутрифазовой неоднородности индивидов и изучение химического состава минералов осуществлялись оптическими методами на поляризационном микроскопе Axioplan (с попутной регистрацией минеральных объектов с помощью видеокамеры) и методами электронной микроскопии на сканирующем электронном микроскопе LEO-1450 с энергодисперсионной приставкой Quantax. Количественный анализ содержания минералов во фракциях произведен расчетным путем (на основании химических составов фракций и установленного состава минералов) с верификацией полученных результатов с помощью программного приложения ISA¹. Это программное обеспечение предназначено для подсчета по снимкам в обратнорассеянных электронах (BSE), выполненного при фиксированных параметрах яркости и контрастности, процентного содержания пикселей различных оттенков серого цвета, соответствующих тем или иным минералам. Пример работы такого программного приложения приведен на рис.1, *в, г*.

Навеску руды массой 400 г измельчали до флотационной крупности в лабораторной шаровой мельнице. Содержание класса $-0,071$ мм в измельченной руде составило 49,8 %. Перед флотацией проводили операцию обесшламливания, выход шламов составил 6,2–6,5 %. Флотацию проводили в лабораторной механической флотомашине 237ФЛ-А (производство НПК «Механобр-техника»), объем камеры в основной флотации – 1 л, в перечистных операциях 0,5 л. Расход воздуха составил 1 л/мин на 1 л объема пульпы. Флотацию вели на водопроводной воде в открытом цикле,

¹ Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2023613774 РФ. Программа ISA для оценки количественного содержания минералов и степени раскрытия их сростков / А.В.Черняевский. Опубл. 20.02.2023. Бюл. № 2.



включающем основную флотацию и три перечистные операции пенного продукта. Необходимое значение $\text{pH} = 9,8\text{--}9,9$ создавали добавлением Na_2CO_3 . Время основной флотации и перечистных операций – 3 мин, температура флотации – 18–20 °С. Результаты обогащения рассчитывали на основе данных химического анализа продуктов обогащения.

Таблица 1

Содержание основных компонентов в пробе анкилитовой руды

Класс крупности, мм	Выход, %	Содержание, мас.%					
		CaO	MgO	Fe _{общ}	SiO ₂	BaO	$\Sigma\text{TR}_2\text{O}_3$
+6	5,01	26,74	8,98	2,01	4,74	3,55	10,83
От -1,6 до +1,0	9,50	27,27	11,84	2,35	1,23	3,26	10,45
От -1,0 до +0,63	9,01	27,80	13,69	2,48	2,11	2,09	6,84
От -0,63 до +0,4	9,01	27,73	14,16	2,46	2,19	2,12	6,15
От -0,4 до +0,315	4,10	27,51	14,42	2,43	1,53	2,00	6,93
От -0,315 до +0,2	6,80	26,76	14,29	2,57	1,49	1,91	6,20
От -0,2 до +0,16	3,01	26,06	12,46	2,61	1,88	2,21	7,81
От -0,16 до +0,071	3,03	26,14	10,92	2,62	1,67	2,86	11,45
От -0,071 до +0,05	44,91	24,70	10,92	2,67	1,87	3,98	14,42
От -0,05	5,62	23,36	7,73	3,95	2,82	6,96	18,33
Итого	100,00	25,86	11,69	2,62	2,01	3,41	11,50

Опыты по беспенной флотации в трубке Халимонда выполняли на образцах анкилита и породных минералов, выделенных из фракции руды крупностью от -0,16 до +0,1 мм. Деление проводили в тяжелой жидкости плотностью 3,65 г/см³. Содержание РЗЭ во фракции с плотностью $\rho > 3,65 \text{ г/см}^3$ составило $\beta\text{TR}_2\text{O}_3 = 45,8 \%$, фракция карбонатных породных минералов (в основном кальцит и доломит) характеризовалась содержанием $\beta\text{CaO} = 29,35 \%$; $\beta\text{MgO} = 14,44 \%$. Необходимое значение $\text{pH} = 9,6\text{--}9,8$ создавали добавлением NaOH . Навеску минерала массой 0,5 г агитировали в течение 1 мин с раствором NaOH , 2 мин с раствором сорбента, затем флотировали в камере объемом 100 мл в течение 3 мин. Скорость подачи воздуха составляла 5,3 мл/мин, температура флотации – 20 °С. Оценку прочности закрепления реагентов на анкилите и породных минералах выполняли флотацией в трубке Халимонда в условиях десорбции. После агитации минерала с реагентом 50 % жидкой фазы заменяли дистиллированной водой с $\text{pH} = 9,6\text{--}9,8$, перемешивали еще 2 мин, после чего флотировали. Эффективность действия реагентов оценивали по выходам продуктов разделения; в случае фракции породных минералов полученные продукты анализировали на содержание CaO и MgO.

Обсуждение результатов

Согласно проведенному исследованию, основными петрогохимическими компонентами изученных анкилитовых руд являются (в порядке убывания) CaO, MgO и $\Sigma\text{TR}_2\text{O}_3$, причем содержание двух последних компонентов очень близко (табл.1). Выделенные по крупности фракции схожи по химическому составу, однако есть ряд тенденций: содержание CaO выдержано и незначительно снижается лишь в самых мелкозернистых фракциях; содержание MgO максимально во фракциях средней крупности (от -0,63 до +0,2) и снижается как в сторону укрупнения зернистости, так и ее уменьшения; содержание $\Sigma\text{TR}_2\text{O}_3$, напротив, минимальное во фракциях средней зернистости (6–7 мас.-%), повышается в два раза (до 11 мас.-%) в сторону более крупнозернистых и в три раза (до 18 мас.-%) – мелкозернистых фракций. Отметим, что согласно ICP-MS-анализу, в исследуемой руде РЗЭ представлены в основном (99,5 %) лантаноидами цериевой группы (от Ce до Eu), причем на долю (La + Ce) приходится 86,3 %.

Количественный минералогический анализ (табл.2) показал, что исследуемая руда представляет смесь карбонатных минералов, разделение которых флотационным методом является весьма интересной и сложной задачей ввиду близости их поверхностных свойств. Главный минерал анкилитовых руд – доломит, содержание которого, как и содержание MgO, установлено во фракциях средней зернистости (до 83 об.-%). Содержание анкилита (второго по распространенности минерала изученных руд) изменяется с той же закономерностью, что и содержание $\Sigma\text{TR}_2\text{O}_3$, достигая

своего максимума в наиболее тонкозернистых фракциях (до 24 об.%) при минимуме (8-9 об.%) во фракциях средних классов крупности. Сходным образом с анкилитом изменяется содержание барита. Это обусловлено тем, что в анкилитовых рудах Петяян-Вары значительная часть барита, как и стронцианита, присутствует в виде включений в анкилите и тесных срастаний с ним (см. рис.1, 2), что делает эти минералы физически трудно разделимыми. На геохимическом уровне (см. табл.1) эта связь выражается сильной линейной зависимостью между содержаниями $\Sigma\text{TR}_2\text{O}_3$ (главный концентратор РЗЭ – анкилит) и BaO (концентратор – барит) с коэффициентом корреляции Пирсона 0,95. Третьим по распространенности минералом в анкилитовых рудах является кальцит, содержание которого оказалось максимальным в наиболее крупнозернистой фракции (до 21 об.%), резко снизилось (до 3-5 об.%) во фракциях средней зернистости и снова возросло (до 18 об.%) в наиболее мелкозернистых фракциях.

Таблица 2

Количественный минеральный состав анкилитовой руды

Класс крупности, мм	Минерал, об.%						
	Dol	Cal	Anc	Str	Brт	Fe-Ox	Qz
+1,6	52,27	20,60	14,46	3,81	3,36	0,55	4,95
От -1,6 до +1,0	65,98	11,58	13,36	4,38	2,95	0,52	1,23
От -1,0 до +0,63	77,99	6,81	8,94	1,70	1,94	0,48	2,15
От -0,63 до +0,4	78,62	5,02	7,83	4,00	1,92	0,43	2,18
От -0,4 до +0,315	80,63	3,83	8,89	2,90	1,82	0,40	1,54
От -0,315 до +0,2	82,82	2,98	8,24	2,11	1,80	0,51	1,54
От -0,2 до +0,16	73,33	7,85	10,55	3,51	2,12	0,66	1,98
От -0,16 до +0,071	64,73	13,26	15,57	1,13	2,76	0,79	1,77
От -0,071 до +0,05	62,80	10,19	19,03	1,56	3,73	0,79	1,92
-0,05	44,98	18,38	24,46	0,88	6,59	1,77	2,94
Итого	66,84	9,81	15,13	2,27	3,18	0,71	2,06

В настоящей работе в качестве собирателей для флотации анкилита рассмотрены реагенты трех классов соединений. Жирные кислоты, в том числе и олеиновая кислота, являются традиционными собирателями для флотации карбонатных минералов и, как правило, рассматриваются в качестве реперного соединения для сравнительной оценки действия новых реагентов.

Гидроксамовые кислоты широко используются при флотации руд РЗЭ. Наличие в молекуле этого собирателя гидроксаматной группировки, способной образовывать комплексные соединения с переходными металлами, определяет селективность их действия при флотации бастнезитовой и монацитовой руд [27, 34]. С помощью рамановской спектроскопии была показана предпочтительная адсорбция октангидроксамовой кислоты на синтетическом карбонате церия в сравнении с кальцитом [47].

Методом беспенной флотации исследовано действие трех классов собирателей по отношению к минералам анкилитовой руды: жирные кислоты на примере олеиновой кислоты; алкилгидроксамовые кислоты на примере пеларгонгидроксамовой кислоты $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{CONHOH}$ (реагент синтезирован в лаборатории Горного института КНЦ РАН, кислотное число 321 мг/г вещества, температура плавления 82 °C) и производные аминокислот на примере реагента Berol 2015 (Nouryon). Все реагенты использовали в виде натриевых солей, предварительно омылив их рассчитанным количеством NaOH .

На рис.2 приведены концентрационные зависимости флотационной способности собирателей из трех классов соединений по отношению к анкилиту и породным минералам. Из данных на рис.2 очевиден более высокий гидрофобизующий эффект по отношению ко всем минералам для олеиновой кислоты и реагента Berol 2015, что ожидаемо ввиду большей длины углеводородного радикала. В случае пеларгонгидроксамовой кислоты для достижения такого же эффекта требуются на порядок более высокие концентрации реагента, что связано со значительно меньшей длиной углеводородного радикала. Отметим, что разница в действии реагентов по отношению к анкилиту и породным минералам в большей степени проявляется для пеларгонгидроксамовой кислоты. Это указывает на большую селективность действия такого собирателя.

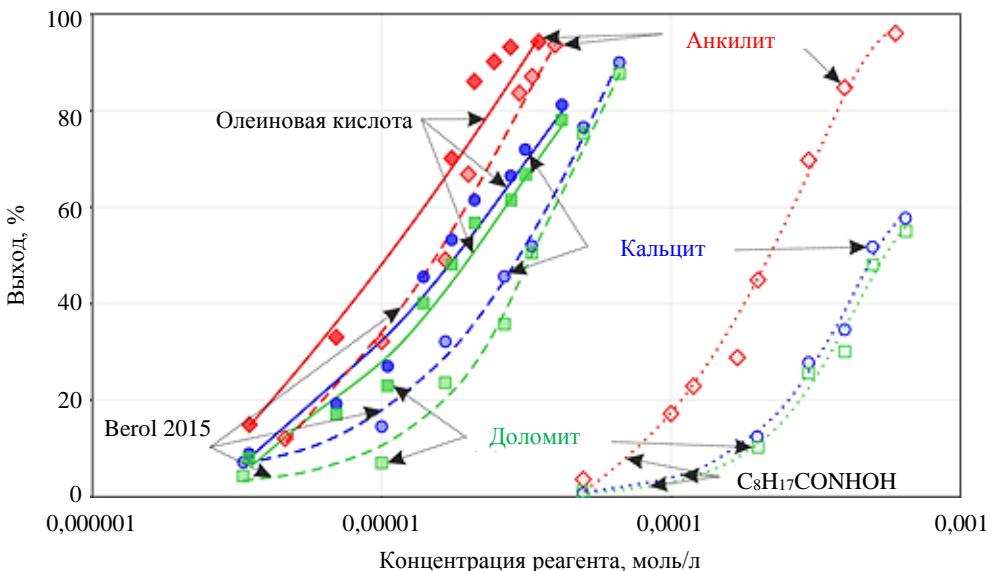


Рис.2. Результаты флотационного эксперимента в трубке Халимонда анкилита (красный цвет), кальцита (синий цвет) и доломита (зеленый цвет) реагентами: олеиновой кислотой (сплошные линии), Berol 2015 (штриховые линии) и $C_8H_{17}CONHOH$ (линии точками)

Флотация в условиях десорбции показала (рис.3), что по своей эффективности по отношению к анкилиту реагенты располагаются в ряд: олеиновая кислота $>$ Berol 2015 $>$ $C_8H_{17}CONHOH$. Такая последовательность реагентов определяется в большей степени длиной углеводородного радикала в этих собирателях. Чем больше гидрофобный радикал, тем меньшая концентрация реагента достаточна для обеспечения гидрофобизации минеральной поверхности. В случае пеларгонидроксамовой кислоты углеводородная часть молекулы довольно мала, и оставшаяся концентрация реагента на поверхности после «отмычки» недостаточна для нужной гидрофобизации минерала. При увеличении концентрации собирателя большее значение приобретает специфичность взаимодействия функциональной группировки, обеспечивающей закрепление реагента на минеральной поверхности. Что касается породных карбонатных минералов, то большая степень «отмычки» реагента в условиях десорбции проявляется для реагента Berol 2015. Гидрофобизирующий эффект олеиновой кислоты по отношению к кальциту и доломиту проявляется и в условиях десорбции, что указывает на невысокую эффективность перечистных операций при использовании этого собирателя при флотации.

Оценка свойств реагентов, показанных при беспенной флотации минералов, позволяет утверждать, что большую эффективность действия при флотации анкилитовой руды следует ожидать для пеларгонидроксамовой кислоты по причине ее высокой селективности в отношении анкилита и реагента Berol 2015, специфичность действия которого сочетается с невысокой прочностью закрепления на породных минералах. Зависимости, полученные при флотации анкилитовой руды при $pH = 9,6-9,8$, несколько отличаются от полученных при беспенной флотации чистых минералов (рис.4). Для получения близких показателей по качеству концентратов и извлечению в него РЗЭ при использовании пеларгонидроксамовой кислоты требуется примерно в 2-2,5 раза меньше реагента, чем с Berol 2015. Однако более «чистый» продукт, с меньшим содержанием породных минералов, получается при использовании Berol 2015.

Известно, что применение депрессоров позволяет повысить эффективность флотации. В ряде случаев реагенты-депрессоры при определенных расходах играют роль пептизатора шламовых частиц, что может оказывать влияние на флотацию такого легкоизмельчаемого минерала, как анкилит. На исследуемой руде были испытаны при различных расходах два хорошо известных реагента-депрессора: жидкое стекло (ЖСт) и гексаметафосфат натрия (ГМФ) [48]. Флотацию проводили в открытом цикле, на свежей воде, с проведением основной флотации и трех перечисток пенного продукта. Лучшие из полученных результатов приведены в табл.3.

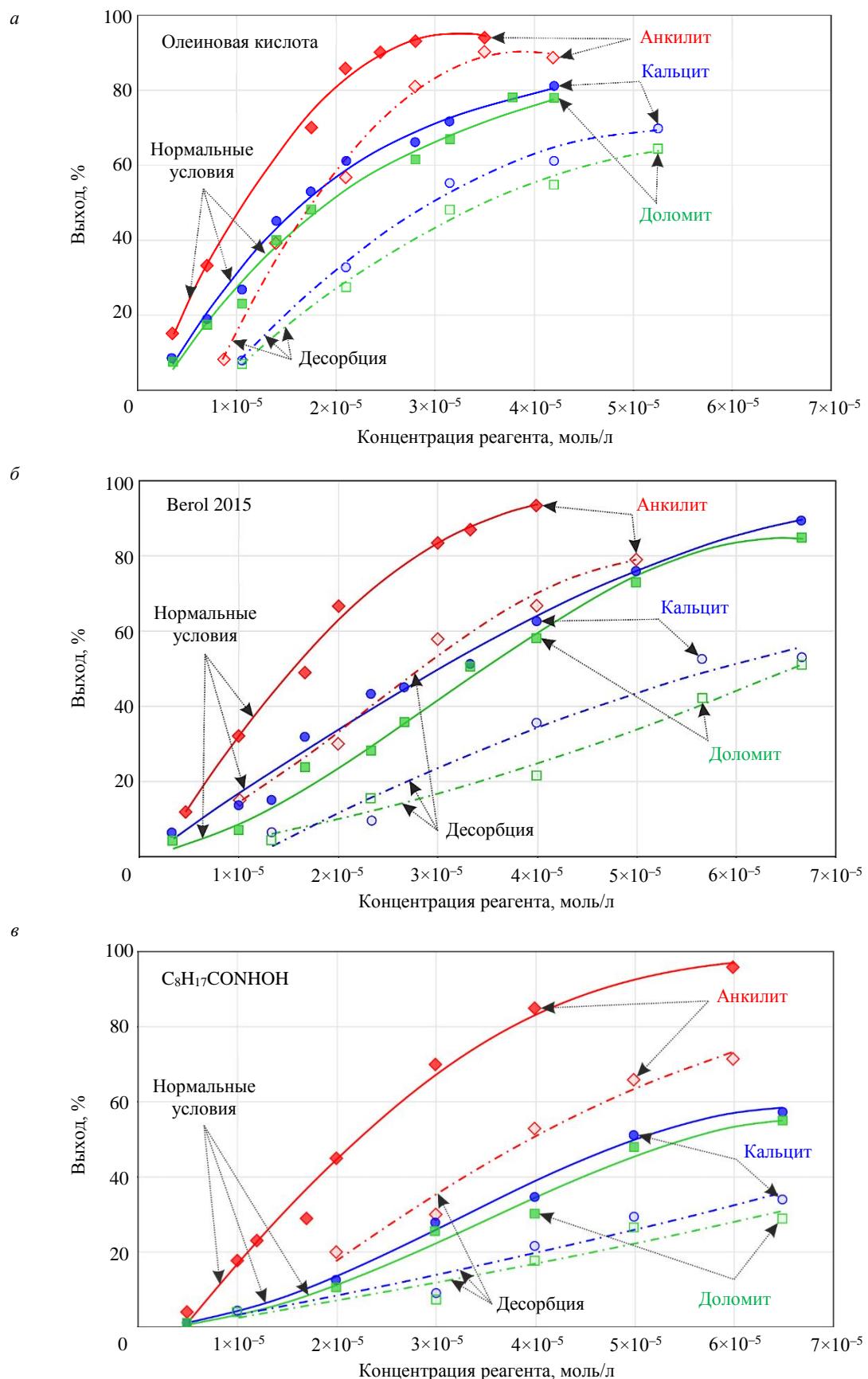


Рис.3. Флотация олеатом натрия (а), Berol 2015 (б) и $C_8H_{17}CONHOH$ (в) анкилита (красный цвет), кальцита (синий цвет) и доломита (зеленый цвет) в нормальных условиях (сплошные линии) и в условиях десорбции (штрихпунктирные линии)

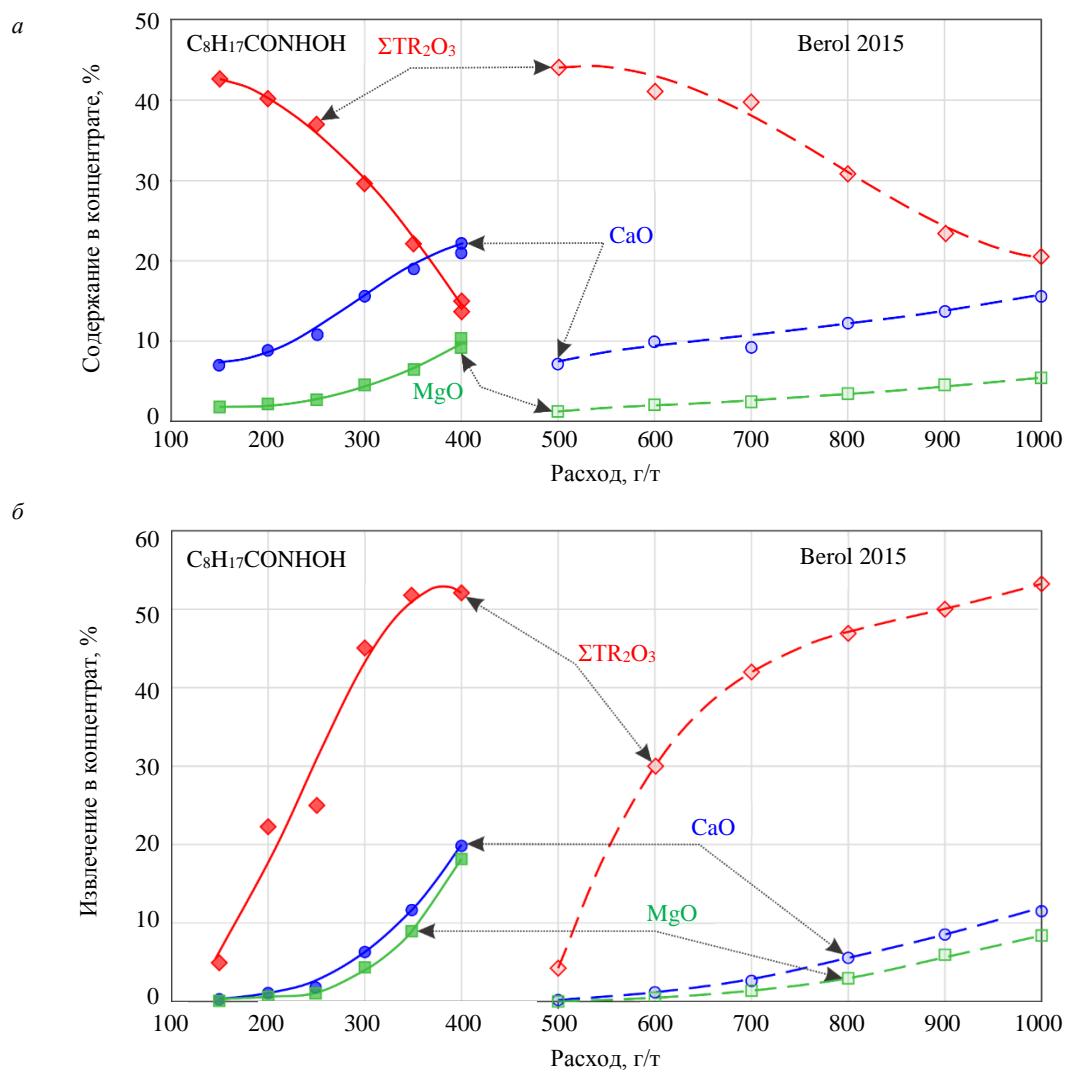


Рис.4. Показатели флотации анкилитовой руды реагентами Berol 2015 (сплошные линии) и C₈H₁₇CONHOH (штриховые линии) для ΣTR₂O₃ (красный цвет), CaO (синий цвет) и MgO (зеленый цвет):
 а – содержание в концентрате; б – извлечение в концентрат

Таблица 3

Флотация анкилитовой руды в открытом цикле с различными депрессорами

Реагентный режим, г/т	Концентрат						Содержание в хвостах, мас. %	
	Содержание, мас. %			Извлечение, %				
	ΣTR ₂ O ₃	CaO	MgO	ΣTR ₂ O ₃	CaO	MgO		
350 г/т C ₈ H ₁₇ CONHOH + 150 г/т ЖСт	18,8	18,49	7,32	55,2	15,2	12,7	3,47	
350 г/т C ₈ H ₁₇ CONHOH + 100 г/т ГМФ	20,5	20,83	7,84	47,5	13,7	11,8	4,50	
800 г/т Berol 2015 + 100 г/т ЖСт	32,0	13,62	3,62	60,8	8,0	4,8	2,00	
1000 г/т Berol 2015 + 120 г/т ГМФ	33,4	13,45	3,8	64,7	7,7	5,2	2,10	

Преимущество реагента Berol 2015, относящегося к классу производных аминокислот, перед гидроксамовыми кислотами сохраняется и при использовании депрессоров. При более высоком качестве концентрат в этом случае (33,4 % ΣTR₂O₃) достигается и более полное извлечение РЗЭ в концентрат (64,7 % в открытом цикле от питания флотации). Полученные результаты имеют явное преимущество перед полученными ранее показателями обогащения подобной анкилитовой руды с породными карбонатными минералами. Как известно из литературных источников, из руды месторождения Беар-Лодж (4,5 % ΣTR₂O₃) в результате сочетания высокоинтенсивной магнитной сепарации и флотационного способа ожидается получение концентратата с содержанием 11,2 % ΣTR₂O₃ при извлечении 61,2 % [35]. Степень концентрации полезного компонента (РЗЭ) в этом

случае составляет всего 2,5 раза. В нашем случае при использовании только флотационного способа получен концентрат, степень концентрации РЗЭ которого составляет 4,5 раза.

Возможность эффективного отделения редкоземельных карбонатов от кальцита и доломита флотационным способом будет, несомненно, востребована при комбинированной схеме обогащения. Высокая плотность редкоземельных карбонатов обуславливает целесообразность гравитационного обогащения на первой стадии. Однако, учитывая склонность анкилита к переизмельчению, для доизвлечения полезного компонента из шламовых продуктов гравитации потребуется использование флотации.

Заключение

Изучена обогатимость анкилитовой руды из участка Петяян-Вара щелочно-ультраосновного комплекса Вуориярви. Проведена оценка обогатимости анкилитовой руды флотационным способом. Показано, что реагенты, имеющие в своей структуре азотсодержащие группировки, – алкилгидроксамовая кислота и производные аминокислот – характеризуются более высокой селективностью действия по отношению к карбонатам РЗЭ. Для реагента из класса производных аминокислот (Berol 2015) характерно менее прочное закрепление на породных минералах, что обеспечивает более эффективное протекание перечистных операций. При использовании лучшего реагентного режима, включающего реагент Berol 2015 (производные аминокислот) в сочетании с депрессором гексаметафосфатом, в открытом цикле получен флотационный концентрат с содержанием 33,4 мас.% $\Sigma\text{TR}_2\text{O}_3$ при извлечении 64,7 % от питания флотации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Chakhmouradian A.R., Wall F. Rare Earth Elements: Minerals, Mines, Magnets (and More) // Elements. 2012. Vol. 8. № 5. P. 333-340. [DOI: 10.2113/gselements.8.5.333](https://doi.org/10.2113/gselements.8.5.333)
2. Jordens A., Ying Ping Cheng, Waters K.E. A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals // Minerals Engineering. 2013. Vol. 41. P. 97-114. [DOI: 10.1016/j.mineng.2012.10.017](https://doi.org/10.1016/j.mineng.2012.10.017)
3. Юшина Т.И., Петров И.М., Черный С.А., Петрова А.И. Обзор технологий переработки сырья редкоземельных металлов (РЗМ) на действующих предприятиях // Обогащение руд. 2020. № 2. С. 45-51. [DOI: 10.17580/or.2020.02.08](https://doi.org/10.17580/or.2020.02.08)
4. Das S.K., Angadi S.I., Kundu T., Basu S. Mineral Processing of Rare Earth Ores // Rare-Earth Metal Recovery for Green Technologies. Springer, 2020. P. 9-38. [DOI: 10.1007/978-3-030-38106-6_2](https://doi.org/10.1007/978-3-030-38106-6_2)
5. Pell R., Wall F., Xiaoyu Yan et al. Temporally explicit life cycle assessment as an environmental performance decision making tool in rare earth project development // Minerals Engineering. 2019. Vol. 135. P. 64-73. [DOI: 10.1016/j.mineng.2019.02.043](https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.02.043)
6. Wall F. Chapter 13 – Rare earth elements // Critical Metals Handbook. Hoboken: Wiley, 2014. P. 312-339. [DOI: 10.1002/9781118755341.ch13](https://doi.org/10.1002/9781118755341.ch13)
7. Abaka-Wood G.B., Quast K., Zanin M. et al. A study of the feasibility of upgrading rare earth elements minerals from iron-oxide-silicate rich tailings using Knelson concentrator and Wilfley shaking table // Powder Technology. 2019. Vol. 344. P. 897-913. [DOI: 10.1016/j.powtec.2018.12.005](https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.12.005)
8. Norgen A., Anderson C. Recovery of Rare Earth Oxides from Flotation Concentrates of Bastnaesite Ore by Ultra-Fine Centrifugal Concentration // Metals. 2021. Vol. 11. Iss. 9. № 1498. [DOI: 10.3390/met11091498](https://doi.org/10.3390/met11091498)
9. Максимова В.В., Красавцева Е.А., Савченко Е.Э. и др. Исследование состава и свойств хвостов обогащения лопаритовых руд текущего производства // Записки Горного института. 2022. Т. 256. С. 642-650. [DOI: 10.31897/PMI.2022.88](https://doi.org/10.31897/PMI.2022.88)
10. Abaka-Wood G.B., Zanin M., Addai-Mensah J., Skinner W. Recovery of rare earth elements minerals from iron oxide–silicate rich tailings – Part 1: Magnetic separation // Minerals Engineering. 2019. Vol. 136. P. 50-61. [DOI: 10.1016/j.mineng.2019.02.026](https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.02.026)
11. Rejith R.G., Sundararajan M. Combined magnetic, electrostatic, and gravity separation techniques for recovering strategic heavy minerals from beach sands // Marine Georesources & Geotechnology. 2018. Vol. 36. Iss. 8. P. 959-965. [DOI: 10.1080/1064119X.2017.1403523](https://doi.org/10.1080/1064119X.2017.1403523)
12. Андронов Г.П., Захарова И.Б., Филимонова Н.М. и др. Разделение минералов эвдиалитсодержащей руды на магнитном сепараторе в пульсирующей пульпе // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2016. № 6. С. 157-162.
13. Thi Yen Chau Nguyen, Lan-Huong Tran, Mueller K.K. et al. Pre-concentration of fluorite from a rare earth element carbonatite deposit through the combination of magnetic separation and leaching // Minerals Engineering. 2021. Vol. 174. № 106998. [DOI: 10.1016/j.mineng.2021.106998](https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.106998)
14. Kim K., Jeong S. Separation of Monazite from Placer Deposit by Magnetic Separation // Minerals. 2019. Vol. 9. Iss. 3. № 149. [DOI: 10.3390/min9030149](https://doi.org/10.3390/min9030149)
15. Weiping Liu, Xuming Wang, Miller J.D. Collector Chemistry for Bastnaesite Flotation – Recent Developments // Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. 2019. Vol. 40. P. 370-379. [DOI: 10.1080/08827508.2019.1647840](https://doi.org/10.1080/08827508.2019.1647840)
16. Marion C., Ronghao Li, Waters K.E. A review of reagents applied to rare-earth mineral flotation // Advances in Colloid and Interface Science. 2020. Vol. 279. № 102142. [DOI: 10.1016/j.cis.2020.102142](https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102142)



17. *Wencai Zhang, Honaker R.* A fundamental study of octanohydroxamic acid adsorption on monazite surfaces // International Journal of Mineral Processing. 2017. Vol. 164. P. 26-36. [DOI: 10.1016/j.minpro.2017.05.006](https://doi.org/10.1016/j.minpro.2017.05.006)
18. *Bulatovic S.M.* 24 – Flotation of REO Minerals // Handbook of Flotation Reagents: Chemistry, Theory and Practice. Elsevier, 2010. P. 151-173. [DOI: 10.1016/B978-0-444-53082-0.00024-X](https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53082-0.00024-X)
19. *Abaka-Wood G.B., Fosu S., Addai-Mensah J., Skinner W.* Flotation recovery of rare earth oxides from hematite–quartz mixture using sodium oleate as a collector // Minerals Engineering. 2019. Vol. 141. № 105847. [DOI: 10.1016/j.mineng.2019.105847](https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.105847)
20. *Zhoujie Wang, Houqin Wu, Yanbo Xu et al.* Effect of dissolved fluorite and barite species on the flotation and adsorption behavior of bastnaesite // Separation and Purification Technology. 2020. Vol. 237. № 116387. [DOI: 10.1016/j.seppur.2019.116387](https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116387)
21. *Юшина Т.И., Петров И.М., Черный С.А., Петрова А.И.* Технологии переработки руд редкоземельных металлов при освоении новых месторождений // Обогащение руд. 2020. № 6. С. 47-53. [DOI: 10.17580/or.2020.06.08](https://doi.org/10.17580/or.2020.06.08)
22. *Geneyton A., Filippov L.O., Heinig T. et al.* Towards the efficient flotation of monazite from silicate-rich tailings with fatty acids collectors using a lanthanum salt as a selective phosphate activator // Minerals Engineering. 2021. Vol. 160. № 106704. [DOI: 10.1016/j.mineng.2020.106704](https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106704)
23. *Zhoujie Wang, Houqin Wu, Jie Yang et al.* Selective flotation separation of bastnaesite from calcite using xanthan gum as a depressant // Applied Surface Science. 2020. Vol. 512. № 145714. [DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.145714](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145714)
24. *Yiming Lin, Cheng Chen, Weiqing Wang et al.* Beneficial effects and mechanism of lead ions for bastnaesite flotation with octyl hydroxamic acid collector // Minerals Engineering. 2020. Vol. 148. № 106199. [DOI: 10.1016/j.mineng.2020.106199](https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106199)
25. *Mei Li, Kai Gao, Dongliang Zhang et al.* The influence of temperature on rare earth flotation with naphthyl hydroxamic acid // Journal of Rare Earths. 2018. Vol. 36. Iss. 1. P. 99-107. [DOI: 10.1016/j.jre.2017.07.004](https://doi.org/10.1016/j.jre.2017.07.004)
26. *Wanhala A.K., Doughty B., Bryantsev V.S. et al.* Adsorption mechanism of alkyl hydroxamic acid onto bastnäsite: Fundamental steps toward rational collector design for rare earth elements // Journal of Colloid and Interface Science. 2019. Vol. 553. P. 210-219. [DOI: 10.1016/j.jcis.2019.06.025](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.06.025)
27. *Hao Duan, Wengang Liu, Xinyang Wang et al.* Investigation on flotation separation of bastnaesite from calcite and barite with a novel surfactant: Octylamino-bis-(butanohydroxamic acid) // Separation and Purification Technology. 2021. Vol. 256. № 117792. [DOI: 10.1016/j.seppur.2020.117792](https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117792)
28. *Xinyang Yu, Ruirui Zhang, Siyuan Yang et al.* A novel decanedioic hydroxamic acid collector for the flotation separation of bastnäsite from calcite // Minerals Engineering. 2020. Vol. 151. № 106306. [DOI: 10.1016/j.mineng.2020.106306](https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106306)
29. *Espiritu E.R.L., Naseri S., Waters K.E.* Surface chemistry and flotation behavior of dolomite, monazite and bastnäsite in the presence of benzohydroxamate, sodium oleate and phosphoric acid ester collectors // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2018. Vol. 546. P. 254-265. [DOI: 10.1016/j.colsurfa.2018.03.030](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.03.030)
30. *Xinyu Zhu, Yiming Lin, Yang Huang et al.* Adsorption of ferric ions on the surface of bastnaesite and its significance in flotation // Minerals Engineering. 2020. Vol. 158. № 106588. [DOI: 10.1016/j.mineng.2020.106588](https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106588)
31. *Shiming Cao, Yijun Cao, Yinfai Liao, Zilong Ma.* Depression Mechanism of Strontium Ions in Bastnaesite Flotation with Salicylhydroxamic Acid as Collector // Minerals. 2018. Vol. 8. Iss. 2. № 66. [DOI: 10.3390/min8020066](https://doi.org/10.3390/min8020066)
32. *Zhen-Yu Wang, Hong-Rui Fan, Lingli Zhou et al.* Carbonatite-Related REE Deposits: An Overview // Minerals. 2020. Vol. 10. Iss. 11. № 965. [DOI: 10.3390/min10110965](https://doi.org/10.3390/min10110965)
33. *van Rythoven A.D., Pfaff K., Clark J.G.* Use of QEMSCAN® to characterize oxidized REE ore from the Bear Lodge carbonatite, Wyoming, USA // Ore and Energy Resource Geology. 2020. Vol. 2-3. № 100005. [DOI: 10.1016/j.oreoa.2020.100005](https://doi.org/10.1016/j.oreoa.2020.100005)
34. *Hao Cui, Anderson C.G.* Fundamental Studies on the Surface Chemistry of Aencylite, Calcite, and Strontianite // Journal of Sustainable Metallurgy. 2017. Vol. 3. Iss. 1. P. 48-61. [DOI: 10.1007/s40831-016-0097-x](https://doi.org/10.1007/s40831-016-0097-x)
35. *Hao Cui, Anderson C.* Simulation of the Flotation of Bear Lodge Ore and a Preliminary Economic Analysis // Extraction 2018. Proceedings of the First Global Conference on Extractive Metallurgy. Springer, 2018. P. 2597-2608. [DOI: 10.1007/978-3-319-95022-8_219](https://doi.org/10.1007/978-3-319-95022-8_219)
36. *Hao Cui, Anderson C.G.* Alternative flowsheet for rare earth beneficiation of Bear Lodge ore // Minerals Engineering. 2017. Vol. 110. P. 166-178. [DOI: 10.1016/j.mineng.2017.04.016](https://doi.org/10.1016/j.mineng.2017.04.016)
37. *Downes H., Balaganskaya E., Beard A. et al.* Petrogenetic processes in the ultramafic, alkaline and carbonatitic magmatism in the Kola Alkaline Province: A review // Lithos. 2005. Vol. 85. Iss. 1-4. P. 48-75. [DOI: 10.1016/j.lithos.2005.03.020](https://doi.org/10.1016/j.lithos.2005.03.020)
38. *Andersen A.K., Clark J.G., Larson P.B., Neill O.K.* Mineral chemistry and petrogenesis of a HFSE (+HREE) occurrence, peripheral to carbonatites of the Bear Lodge alkaline complex, Wyoming // American Mineralogist. 2016. Vol. 101. Iss. 7. P. 1604-1623. [DOI: 10.2138/am-2016-5532](https://doi.org/10.2138/am-2016-5532)
39. *Wall F., Zaitsev A.N.* Rare earth minerals in Kola carbonatites // Phoscorites and carbonatites from mantle to mine: the key example of the Kola alkaline province. London: Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, 2004. P. 341-373. [DOI: 10.1180/MSS.10.10](https://doi.org/10.1180/MSS.10.10)
40. *Афанасьев Б.В.* Минеральные ресурсы щелочно-ультраосновных массивов Кольского полуострова. СПб: Роза ветров, 2011. 224 с.
41. *Andersen A.K., Clark J.G., Larson P.B., Donovan J.J.* REE fractionation, mineral speciation, and supergene enrichment of the Bear Lodge carbonatites, Wyoming, USA // Ore Geology Reviews. 2017. Vol. 89. P. 780-807. [DOI: 10.1016/j.oregeorev.2017.06.025](https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2017.06.025)
42. *Moore M., Chakhmouradian A.R., Mariano A.N., Sidhu R.* Evolution of rare-earth mineralization in the Bear Lodge carbonatite, Wyoming: Mineralogical and isotopic evidence // Ore Geology Reviews. 2015. Vol. 64. P. 499-521. [DOI: 10.1016/j.oregeorev.2014.03.015](https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2014.03.015)
43. *Kozlov E., Fomina E., Sidorov M. et al.* The Petyayan-Vara Carbonatite-Hosted Rare Earth Deposit (Vuoriyarvi, NW Russia): Mineralogy and Geochemistry // Minerals. 2020. Vol. 10. Iss. 1. № 73. [DOI: 10.3390/min10010073](https://doi.org/10.3390/min10010073)
44. *Kozlov E.N., Fomina E.N.* Mass balance of complementary metasomatic processes using isocon analysis // MethodsX. 2022. Vol. 9. № 101609. [DOI: 10.1016/j.mex.2021.101609](https://doi.org/10.1016/j.mex.2021.101609)
45. *Fomina E.N., Kozlov E.N.* Stable (C, O) and radiogenic (Sr, Nd) isotopic evidence for REE-carbonatite formation processes in Petyayan-Vara (Vuoriyarvi massif, NW Russia) // Lithos. 2021. Vol. 398-399. № 106282. [DOI: 10.1016/j.lithos.2021.106282](https://doi.org/10.1016/j.lithos.2021.106282)

46. *Karchevsky P.I., Moutte J.* The phoscorite-carbonatite complex of Vuoriyarvi, northern Karelia // Phoscorites and carbonatites from mantle to mine: the key example of the Kola alkaline province. London: Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, 2004. P. 163-199. [DOI: 10.1180/MSS.10.06](#)

47. *Sarvaramini A., Azizi D., Larachi F.* Hydroxamic acid interactions with solvated cerium hydroxides in the flotation of monazite and bastnäsite – Experiments and DFT study // Applied Surface Science. 2016. Vol. 387. P. 986-995. [DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.07.044](#)

48. *de Souza A.L., de Albuquerque R.O., Lameiras F.S. et al.* Use of depressants in the direct flotation of a silicate-carbonate phosphate ore // Rem: Revista Escola de Minas. 2014. Vol. 67. № 2. P. 191-196. [DOI: 10.1590/s0370-44672014000200010](#)

Авторы: Галина Викторовна Митрофанова, канд. техн. наук, ведущий научный сотрудник, g.mitrofanova@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1230-5381> (Горный институт КНЦ РАН, Апатиты, Россия), Евгений Николаевич Козлов, канд. геол.-минерал. наук, ведущий научный сотрудник, <https://orcid.org/0000-0002-7809-4866> (Геологический институт КНЦ РАН, Апатиты, Россия), Екатерина Николаевна Фомина, канд. геол.-минерал. наук, ведущий научный сотрудник, <https://orcid.org/0000-0002-9134-943X> (Геологический институт КНЦ РАН, Апатиты, Россия), Елена Владимировна Черноусенко, научный сотрудник, <http://orcid.org/0000-0003-4266-9418> (Горный институт КНЦ РАН, Апатиты, Россия), Алексей Викторович Черняевский, младший научный сотрудник, <https://orcid.org/0009-0006-9639-5423> (Геологический институт КНЦ РАН, Апатиты, Россия), Наталья Олеговна Дорожанова, технолог, <https://orcid.org/0000-0003-0911-981X> (Горный институт КНЦ РАН, Апатиты, Россия).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.