

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

о возможном содержании осмия в хвостах переработки медных руд Джекказгана и технологических приемах его извлечения

Отделение осмия от сопутствующих элементов в аналитических и технологических целях основано на способности этого элемента в степени окисления 8+ образовывать летучий тетраоксид  $OsO_4$ . Это соединение выделяют из реакционной смеси методами дистилляции или диффузии с последующим улавливанием в растворы, восстанавливающие осмий до степени окисления 6+ или 4+, в которых осмий образует нелетучие соединения [1]. Их используют для последующего определения валового содержания осмия кинетическими, спектрофотометрическими, потенциометрическими, АЭС-ИСП, ААС и другими аналитическими методами, а также для изотопного анализа осмия методами масс-спектрометрии. В технологических схемах осмий выделяют из растворов в форме малорастворимого сульфида, используя в операциях осаждения различные серосодержащие соединения: тиомочевину, сульфид натрия и др.

Рассмотрение основ технологической схемы, предложенной В.И.Петриком для количественного извлечения осмия из хвостов переработки руд Джекказгана, показывает ее рациональность и полную обоснованность с позиций основных положений химии осмия. Используемый способ вскрытия хвостов путем окислительного сплавления со смесью гидроксида натрия и нитрата натрия безусловно обеспечивает полное вскрытие минеральной массы, что было подтверждено нами экспериментально при аналитическом опробовании хвостов. Последующая операция - обработка плава смесью оксида хрома(VI) и серной кислоты - одна из наиболее распространенных в химии осмия (чаще из соединений хрома используется бихромат калия) приводит к образованию в реакционной смеси летучего тетраоксида осмия, который количественно отделяется дистилляцией с улавливанием в раствор едкого натра, в котором осмий (VIII) восстанавливается до осмия (VI), образуя в щелочном растворе осмиат натрия. Последующий прием - добавление в раствор сульфида натрия - позволяет количественно выделить в

осадок сульфид осмия, восстановление которого в токе водорода приводит к образованию металлического осмия. Высокую чистоту получаемого продукта обеспечивает повторное проведение операции окисления, дистилляции и осаждения. Таким образом применение схемы В.И.Петрика для технологической переработки проб весьма сложного минерального состава, какими являются пробы Джезказгана, должно обеспечивать количественное извлечение осмия и получение этого элемента в форме чистого продукта.

Что касается валового содержания осмия в хвостах переработки Джезказганских руд и его изотопного состава, то в ЦЛАВ ГЕОХИ РАН проведено экспериментальное исследование пробы, предоставленной В.И.Петриком. Для этих целей применены диффузионно-кинетический, дистилляционно-кинетический и спектрофотометрический методы, разработанные в Секторе химических методов анализа ЦЛАВ, а также рентгенофлуоресцентный, масс-спектральный и нейтронно-активационный методы.

Проба хвостов массой около 1,5-2 кг представлена в нативном виде. Проба влажная с острым запахом серосодержащих соединений, используемых, по-видимому, в процессах обогащения руд флотацией. Содержание гигроскопической влаги в пробе по нашим данным составляет 10,87%. Пробу квартовали, 5-граммовую навеску пробы высушивали до постоянного веса в сушильном шкафу при 105°C.

Отличительной чертой методов определения осмия, разрабатываемых в ЦЛАВ, является их высокая чувствительность. Они предназначены для определения осмия в минеральном сырье в диапазоне концентраций  $10^{-4}$ - $10^{-7}\%$ . Поэтому при анализе богатых продуктов возможно использовать лишь малые навески проб с массой от 50 до 500 мг.

При определении осмия диффузионно-кинетическим методом из навесок высушенных нативных проб массой 50 мг выявлена неравномерность распределения осмия в исходной пробе. Кроме того диффузионно-кинетическим методом доказана невозможность выделения осмия из проб прямым их окислением растворами соединений хрома или других окислителей в серной кислоте без предварительной деструкции

проб щелочным сплавлением. Радиогенный осмий-187, образовавшийся в результате радиоактивного распада рения-187, по видимому, прочно упакован в кристаллической решетке ренийсодержащих минералов Дзезказганских руд. Поэтому операции сплавления проб со смесью едкого натра и нитрата натрия, применяемая В.И.Петриком на первом этапе технологической схемы, является абсолютно необходимой. Эксперименты показали, что полная деструкция пробы достигается при сплавлении с пероксидом натрия и рядом других щелочных плавней.

Определение валового содержания осмия в пробе проводили дистилляционно-кинетическим методом и дистилляционно-спектрофотометрическим методом из навесок проб массой 500 мг, отобранных из высушенной пробы, тщательно усредненной растиранием до 200 меш. После сплавления проб с пероксидом натрия в алуновом тиглях их переводили в реакционный сосуд дистилляционного аппарата. Туда же добавляли насыщенный раствор бихромата калия в серной кислоте (1:1) и отгоняли тетраоксид осмия, поглощая его в приемном сосуде в 2% по объему раствор хлористо-водородной кислоты. Концентрацию осмия в этом растворе определяли кинетическим методом по каталитическому действию осмия в индикаторной реакции окисления арсенит-ионов бромат-ионами. Эта реакция обеспечивает возможность определения осмия вплоть до концентраций 0,005 мкг/мл и высокую селективность определения осмия в присутствии рутения и др. элементов образующих летучие оксиды.

Другую аликвотную часть раствора использовали для определения осмия спектрофотометрическим методом по реакции с тиазолилазорезорцином (ТАР). Раствор нейтрализовали до pH 7,0 добавляли бура-фосфатный буферный раствор, изопропанол и раствор ТАР в изопропанол, нагревали на водяной бане, охлаждали и фотометрировали на спектрофотометре Specord UV-VIS при  $\lambda=557$  нм. Градуировочный график линеен в диапазоне концентраций осмия от 1 до 15 мкг/25 мл.

Содержание осмия в предоставленной В.И.Петриком пробе хвостов переработки Дзезказганских руд составляет по данным дистилляционно-кинетического метода от 42 до 47 г/т и по данным

дистилляционно-спектрофотометрического метода 42 г/т. Следует отметить, что относительное стандартное отклонение при определении микроэлементов на таком уровне концентраций равно 0,1-0,3, т.е. допустимая ошибка определения элементов составляет 10-30% от определяемого содержания [2].

Таким образом, полученные данные по валовому содержанию осмия находятся в интервале содержаний, представленных В.И.Петриком: от 40 до 60 г/т, полученных из больших навесок пробы с применением методов пробирной плавки (МЕХАНОБР).

В ЦЛАВ предпринята попытка прямого определения осмия в пробе методами рентгенофлуоресцентного анализа. Для этих целей из навесок проб массой от 150 до 300 мг были изготовлены таблетки с использованием в качестве связующего материала полистирола. Пробы были проанализированы на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре EDX-771 фирмы KEVEX. Рассматривали спектр в области L-серии характеристического излучения. Однако в этой области определению осмия мешает цинк, содержание которого в пробах составляет 0,2%. Вероятно проблему прямого определения осмия на уровне концентраций  $10^{-3}$  возможно решить применением волновых спектрометров типа PW 2400 (Филипс), отсутствующих в лаборатории. Для определения осмия после его отделения дистилляцией на уровне концентраций в растворах более 0,1 мкг/мл рационально применение ААС-ИСП спектрометрии, но приборы такого класса также отсутствуют в ЦЛАВ.

К сожалению для моноизотопных по осмию проб невозможно применение нейтронно-активационного метода, так как при облучении нейтронами изотопа осмий-187 образуется стабильный изотоп осмий-188.

Доказательство моноизотопности состава проб по осмию были получены в наших экспериментах методами искровой масс-спектрометрии. Пробу массой 5-10 мг анализировали на искровом масс-спектрометре ANS-2 (Thomson CSF, Франция). В масс-спектре отмечены интенсивные линии рения, свидетельствующие о его содержании в пробе на уровне 1%, что не позволяет обнаружить

$^{187}\text{Os}$  на уровне ниже 0,05%. Других изотопов осмия на уровне  $\text{Ippm}$  в пробе не обнаружено. В образце присутствуют также: свинец - 50%, кремний - 15%, селен - 3%, алюминий и кальций - 1%, молибден - 0,5%, стронций - 0,4%, медь - 0,3%, калий и цинк - 0,2%, мышьяк - 0,1%, серебро - 0,05%, кадмий - 0,03%, сурьма, теллур и никель - 0,02%, кобальт - 0,004% и другие элементы.

В заключении следует отметить что высокое содержание осмия в пробах, предоставленных В.И.Петриком, подтвержденное в наших экспериментах, полностью соответствует возрастным особенностям Джеккаганского месторождения и высокому содержанию рения в пробах. Для месторождений с возрастом около 300 млн. лет при содержании рения около 1% рассчитанное содержание радиогенного осмия- $^{187}$  составляет 30,5 г/т [3].

При весьма высокой мировой цене на моноизотопный препарат осмий- $^{187}$ , о чем постоянно сообщают СМИ, организация производства этого препарата с использованием хвостов переработки руд Джеккаганского месторождения, столь богатых по содержанию осмия- $^{187}$ , представляется экономически перспективной и выгодной для РФ.

В проведении исследования принимали участие:

Руководитель	д.х.н. Варшал Г.М.
Ответственные исполнители	с.н.с. к.х.н. Кощева И.Я.
	м.н.с. Тютюнник О.А.
	с.н.с. к.х.н. Корсакова Н.В.
	зав.сект. к.т.н. Рощина И.А.
	зав.сект. к.х.н. Колесов Г.М.
	н.с. Тюрин Д.А.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Гинзбург С.И. Езерская Н.А., Прокофьева И.В. и др. Аналитическая химия платиновых металлов. М: Наука. 1972. 613с
2. Методические основы исследования химического состава горных пород, руд и минералов/ Под ред. Г.В.Остроумова М.: Недра. 1979. С.30-34.

3. Калинин С.К., Файн Э.Е., Егизбаева К.Е. Стабильный изотоп осмий-187. Алма-Ата: Изд-во "Наука" Каз.ССР.1975. С.72.

Зав.сектором химических  
методов анализа ЦЛАН  
д.х.н., проф.

*Г.М. Варшал*

Г.М.Варшал