

На правах рукописи



Чикишева Татьяна Александровна

**МИНЕРАЛОГО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РУДЫ
ПРАВОУРМИЙСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ОЛОВА
(ХАБАРОВСКИЙ КРАЙ)**

Специальность 25.00.05 – Минералогия, кристаллография

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата геолого-минералогических наук

Иркутск – 2021

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте земной коры Сибирского отделения Российской академии наук (ИЗК СО РАН)

Научный руководитель:	Скляр Евгений Викторович Чл.-корр. РАН, профессор, доктор геолого-минералогических наук, главный научный сотрудник ИЗК СО РАН
Официальные оппоненты:	Ожогина Елена Германовна доктор геолого-минералогических наук, член РАЕН, заведующий минералогическим отделом, ФГБУ Всероссийский институт минерального сырья (ВИМС) Гаськов Иван Васильевич доктор геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник, лаборатория рудообразующих систем, ФГБУН Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева (ИГМ СО РАН)
Ведущая организация:	ФГБУН Геологический институт Сибирского отделения Российской академии наук (ГИН СО РАН)

Защита диссертации состоится «___» _____ 2021 года в ___ часов на заседании диссертационного совета Д 003.059.01 при Институте геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН по адресу: 664003, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1 А.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ИЗК СО РАН и на сайте www.igc.irk.ru

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах, заверенные печатью учреждения, просим направлять учёному секретарю совета к.г.-м.н. Каневой Е.В. по адресу 664003, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1 А или e-mail kaneva604@yandex.ru

Автореферат разослан «___» _____ 2021г.

Учёный секретарь
диссертационного совета Д 003.059.01
кандидат геолого-минералогических наук

Канева Е.В.

Список сокращений

Cst – касситерит	W – вольфрамит	Sn – станнин	Csp – халькопирит
Mw – моусонит	Apy- арсенопирит	Lo – лёллингит	Rq – рокезит
Bn – борнит	Bi - самородный висмут	Wt – виттихенит	Gn – галенит
Cv – ковеллин	Skp – скиннерит	Trz – топаз	Fl – флюорит
Rt – рутил	Sd – сидерит		

Сокращённые названия минералам даны по [Whitney, Evans, 2010, www.vsegei.ru].

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследований. На протяжении постсоветского периода российская оловорудная промышленность переживала затяжной кризис, а к 2010 году специалисты стали говорить о ее крахе [Петрунина, 2016]. Лишь в 2011 г. в России началось постепенное восстановление добычи олова, так как оно стало более востребованным металлом в мировой экономике из-за его применения в новых отраслях промышленности, внедрения инновационных технологий и экологичности металла [Данилов, Григорьев, 2017]. Российская промышленность потребляет около 6,5–7 тыс. тонн олова в год, при этом около 90 % олова импортируется. Однако, для необходимости импорта из-за истощения запасов богатых руд и неразвитости инфраструктуры в районах добычи нет оснований. Основная причина в том, что на обогатительных фабриках не применяется технология комплексного извлечения металлов, которая бы сделала переработку оловянных руд рентабельной [Митрофанов, 2005].

Правоурмийское оловорудное месторождение является крупным объектом для добычи олова, вольфрама, меди и других стратегических и редких металлов, таких как индий, висмут, серебро, сурьма. Так как руды месторождения являются комплексными, для разработки эффективной технологии их обогащения необходимы детальные исследования руды с позиций технологической минералогии. Комплексное извлечение главных и попутных ценных компонентов руд может обеспечить высокую рентабельность его эксплуатации, а ведение технологического процесса с учётом минералогических особенностей руды позволит минимизировать вероятные потери ценных компонентов с хвостами обогащения. Большая часть настоящей работы посвящена минералогическим исследованиям руды и определению форм нахождения в ней редких металлов, что и определяет её актуальность. Также важным аспектом работы является исследование форм нахождения индия, добыча которого не ведётся в России при наличии его запасов.

Цель работы. Основной целью работы является выделение минералогических критериев, влияющих на обогатимость руды, обоснование

неизбежных потерь олова и минералогическая оценка возможности комплексной переработки руды.

Для достижения цели исследования были поставлены следующие задачи:

1. Изучить текстурно – структурные особенности, минеральный состав руды и характер взаимоотношений рудных минералов;
2. Изучить физические свойства минералов руды и определить наиболее контрастные из них;
3. Определить составы рудных минералов и состав включений в них, а также качество сростков касситерита и их плотность;
4. Уточнить классификацию руд месторождения по технологическим свойствам;
5. Выявить минералогические особенности руды, влияющие на ее обогатимость и причины потерь олова в хвостах обогащения;
6. Выполнить минералогическую оценку оловянного и медного концентратов и определить возможность комплексной переработки руды.

Фактический материал. Объектом исследования являлись технологические пробы оловосодержащей руды с месторождения Правоурмийское и продукты её обогащения. В основе работы лежат результаты изучения вещественного состава руды минералогическими методами, а также результаты анализа каменного материала, характеризующего текстурно-структурные особенности руды. В работе использованы материалы геологических и технологических отчетов, материалы по технико-экономическому обоснованию, результаты минералого-технологического картирования и анализ результатов предшествующих исследований. Проведен оптико-минералогический анализ навесок из 5 крупнообъемных минералого-технологических проб исходной руды и более 300 проб продуктов обогащения. Изучено более 50 шлифов петрографическими методами. Более 150 аншлифов и более 30 брикетных шлифов, изготовленных из продуктов обогащения руды исследованы минераграфическими методами с применением методов растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа.

Личный вклад автора. Автором проведено детальное изучение минерального состава, текстурно-структурных особенностей и минералого-технологических характеристик руды и продуктов обогащения методами оптической микроскопии, обработка данных комплексного изучения вещественного состава руды и продуктов обогащения, а также подготовка текстов технологических отчетов и научной работы, таблиц и иллюстраций.

Научная новизна. Выявлены минералого-технологические особенности руды, влияющие на её обогатимость. Выполнена минералого-технологическая оценка продуктов обогащения и показана возможность извлечения дополнительных ценных компонентов руды. Детально изучены минеральные ассоциации и характер взаимоотношений рудных минералов с точки зрения возможности получения широкого спектра товарных продуктов руды. С помощью растровой электронной микроскопии впервые на данном

месторождении установлен серебросодержащий минерал скиннерит, а также фазы с серебром на основе твёрдых растворов медь-, железо- и оловосодержащих сульфидных минералов. Дополнена и уточнена схема стадийности образования рудных минералов в продуктивный грейзеновый этап формирования месторождения.

Практическая значимость. Уточнена классификация руд по технологическим свойствам. Дополнены информация об основных технологических свойствах руды месторождения и данные по их текстурно-структурным особенностям в связи с технологией обогащения руд, проведена классификация сростков по качеству и измерена плотность зёрен топаза и кварца, в которых содержатся включения касситерита. Выявлены минералогические особенности, позволяющие выбирать рациональные методы обогащения руд, прогнозировать качество полученных концентратов и продуктов обогащения, а также оценена возможность комплексной переработки руды. Установлены причины потерь олова с хвостами гравитационного обогащения и хвостами флотации. Полученные данные о минеральном составе и текстурно-структурных особенностях руд использованы при разработке технологии обогащения руды и включены в Технологический регламент для проектирования обогатительной фабрики на месторождении «Правоурмийское», в условиях которой планируется получать оловянный, вольфрамный и медный концентраты.

Защищаемые положения

1. Руды месторождения изменчивы по своим технологическим свойствам – содержанию олова и крупности зёрен касситерита. По вкрапленности выделяются средне-тонковкрапленные (0,2-1,0 мм и менее 0,1 мм), средневкрапленные (0,2-1,0 мм) и крупновкрапленные (от 1 мм и более) руды. По содержанию олова – руды среднего качества (0,4-1,0 %) и богатые (более 1 %).

2. Химический состав сульфостаннатов железа и меди непостоянен. Формулы станнина часто отличаются от стехиометрических. Ag- и Sb-содержащие минеральные фазы, редкие минералы индия и висмута образуются совместно с халькопиритом, борнитом и станнином в процессе распада твёрдого раствора в кварц-турмалин-сульфидную стадию формирования месторождения. Их состав непостоянен и варьирует по содержаниям Cu, Sn, Ag, Fe, Bi.

3. Руда является труднообогатимой по следующим минералогическим критериям: полиминеральный переменный состав, наличие нескольких форм нахождения ценного компонента (касситерит и сульфостаннаты железа и меди), сложный морфоструктурный состав руды, совместное присутствие касситерита, сульфидов и породообразующих минералов разной формы и размеров в тесной ассоциации друг с другом, низкая контрастность некоторых физических свойств минералов руды. Все данные учтены при разработке технологии обогащения руды и в настоящее время используются на производстве.

Апробация работы

Результаты минералогических исследований и основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на: XI Конгрессе обогатителей стран СНГ (Москва, 2017), XXVII Всероссийской молодежной конференции «Строение литосферы и геодинамика» (Иркутск, 2017), научной конференции студентов и молодых ученых ИГУ (Иркутск, 2017, 2019), XXI Международном симпозиуме студентов и молодых ученых имени академика Усова (Томск, 2017), Российском совещании с международным участием «Роль технологической минералогии в рациональном недропользовании» (Москва, 2018), пятой всероссийской научной конференции с международным участием «Вопросы геологии и комплексного освоения природных ресурсов Восточной Азии» (Благовещенск, 2019), XXIV Международной научно-технической конференции «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья» (Екатеринбург, 2019), Международном научном совещании "Проблемы и перспективы эффективной переработки минерального сырья в 21 веке" (Плаксинские чтения – 2019) в г. Иркутске, 14-м Международном конгрессе по прикладной минералогии «Прикладная минералогия: будущее рождается сегодня» (Белгород, 2019). Результаты исследований также обсуждались на семинарах «Минералогическая школа. Актуальные проблемы и современные методы», проводимых на базе минералогического отдела Всероссийского института минерального сырья (Москва, 2016, 2017, 2018).

Публикации. По теме диссертации автором опубликовано 12 работ, в том числе 4 статьи в рецензируемых изданиях (одна статья входит в базу данных Scopus).

Структура и объем работы. Работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Общий объем работы составил 140 страниц, в том числе 90 рисунков и 31 таблица.

Благодарности

Автор глубоко признательна своему научному руководителю чл.-корр. РАН Евгению Викторовичу Склярову за помощь в подготовке научной работы. Особую благодарность автор выражает руководителю отдела комплексного использования минерального сырья ИЗК СО РАН, к.т.н. С.А. Прокопьеву за всестороннюю помощь и поддержку. За ценные советы и консультации автор благодарит к.г.-м.н. Л.З. Резницкого, к.г.-м.н. А.С. Мехоношина и д.г.-м.н., профессора А.Т. Королькова.

За плодотворное сотрудничество автор признательна всем сотрудникам минералогической группы ООО ПК «Спирит». За консультации в области обогащения полезных ископаемых автор благодарит инженеров-обогатителей ООО ПК «Спирит», за проведение аналитических исследований - коллектив ЦКП «Геодинамика и геохронология», коллектив лаборатории физических методов анализа ГИН СО РАН и аналитика ЦКП «Изотопно-геохимических исследований» ИГХ СО РАН Л.А. Павлову, за предоставленные материалы - руководство ПАО «Русолово».

ГЛАВА 1. АНАЛИЗ ДАННЫХ ПО ТЕМЕ ИССЛЕДОВАНИЯ, ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ И ГЕНЕЗИС МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Правоурмийское оловорудное месторождение в административном отношении расположено в Верхнебуреинском районе Хабаровского края. Строение, геодинамика и металлогения района месторождения с позиций тектоники литосферных плит изучались очень активно и описаны во многих работах, в частности в [Гоневчук и др., 1993, 1996, 1998, 1999, 2000, 2003; Копылов, 2016; Крук, 2016; Митрофанов, 2015; Родионов, 2003; Ханчук, 2016].

В настоящее время руда Правоурмийского месторождения обогащается по гравитационно-флотационной технологии. Товарными продуктами обогащения являются оловянный концентрат марки КО-2 и вольфрамовый концентрат марки КВГ-3. Исследования технологических свойств руды проводились в конце 80-х годов прошлого столетия научно-исследовательскими институтами - ДВИМСом и ЦНИИОлово. На основании изучения естественной вкрапленности касситерита исследователи отнесли изучаемую руду к средне-мелковкрапленному типу, так как преобладающие размеры зёрен касситерита в руде относятся к мелковкрапленным и находятся в пределах от 0,1 до 1 мм и к рудам среднего качества по содержанию олова. Также была установлена минеральная ассоциация руды, определены две основные формы нахождения олова – касситерит и станнин, изучена степень раскрытия касситерита и типы минеральных сростаний, установлена неравномерная вкрапленность касситерита, которая варьирует в пределах от первых десятков микрометров до нескольких миллиметров. Также сделано предположение о вероятности потери олова со станнином в медно-сульфидных продуктах по причине его тесной ассоциации с минералами меди, однако детально этот вопрос не был изучен, изучаемая руда была отнесена к одному типу – крупновкрапленному.

В геологическом строении Баджальского оловорудного района участвуют осадочные породы палеозойско-мезозойского возраста и ранне-позднемиловые магматические образования. Район расположен в пределах одноименной вулканической зоны, занимающей центральную часть Хингано-Охотского вулканоплутонического пояса и развивавшейся на сочленении Буреинского кристаллического массива с Сихотэ-Алинской складчатой системой [Геодинамика, магматизм и металлогения..., 2006]. Особенности магматизма и рудной минерализации района в значительной степени согласуются с представлениями о блоковом (террейновом) строении этого сектора Тихоокеанской окраины Азии [Гоневчук, Семяняк, Коростелев, 2000]. Многие особенности строения и процесса формирования Хингано-Охотского вулканоплутонического пояса могут быть объяснены с учётом реконструируемой в мезокайнозойской эволюции региона геодинамической обстановки трансформной континентальной окраины. В обобщённом виде такая обстановка описывается как обстановка перехода от косой субдукции к латеральному скольжению плит относительно друг друга. С этих позиций Хингано-Охотский вулканоплутонический пояс интерпретируется как

ареальная область магматизма возникшая в обстановке трансформной континентальной окраины с формированием «slab-window» в её центральной части [Родионов, 2003].

Рудное поле месторождения Правоурмийское (ширина 1,0-1,5 км) занимает центральную часть Верхнеурмийского рудного узла и сложено породами позднемелового баджальского вулканоплутонического комплекса, включающего вулканиты, субинтрузивные (экструзивные) и интрузивные образования. Основными продуктивными образованиями рудной зоны являются кварц-топазовые грейзены. Исследователи выделяют на месторождении 6 стадий минерализации, объединённых в три этапа: безоловянный дорудный молибденовый, продуктивный оловорудный грейзеновый и пострудный антимонитовый [Геодинамика, магматизм и металлогения..., 2006]. Продуктивный оловорудный грейзеновый этап включает в себя четыре стадии минерализации, из которых первые две (касситерит-кварц-топазовая и кварц-турмалин-сульфидная) отличаются наибольшим минеральным разнообразием. Именно на этих стадиях отложились минералы, представляющие промышленную ценность.

ГЛАВА 2. МИНЕРАЛЬНЫЙ И ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВЫ РУДЫ ПРАВОУРМИЙСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Работы по изучению вещественного состава в рамках исследования на обогатимость ведутся с 2015 года в лаборатории ООО ПК «Спирит». За этот период было изучено 5 технологических проб руды.

Пробы руды близки по химическому составу. Основными компонентами, входящими в состав проб, являются оксиды кремния и алюминия при значительном преобладании по массе оксида кремния. Рудообразующие компоненты представлены оловом, вольфрамом, медью. Исследуемые пробы руды по содержанию олова классифицируются на богатые руды и руды среднего качества. Неблагоприятным фактором при переработке изучаемых проб руды является присутствие мышьяка, который затрудняет получение высококачественных оловянных концентратов, строго регламентированных по его содержанию.

Вмещающие породы представлены в разной степени изменёнными в процессе грейзенизации вулканитами кислого состава. Текстура пород неоднородная, пятнистая, прожилковая, брекчиевидная. Структура разномышечная, от тонко- до среднезернистой, участками порфиристая. Рудная минерализация отмечается в виде прожилково-вкрапленных и гнездовидных выделений касситерита, минералов мышьяка (арсенопирита и лёллингита), вольфрамитов, халькопирита и борнита (рис.1).

На основании петрографических и минераграфических исследований руды определён размер естественной вкрапленности касситерита, являющийся важнейшей технологической характеристикой для определения крупности граничного зерна при измельчении руды. Оптико-минералогическими исследованиями установлено, что в основной массе руда

состоит из породообразующих минералов и их сростаний. Главными породообразующими минералами являются кварц, топаз второстепенным - турмалин. Главными рудообразующими компонентами являются арсенопирит, лёллингит и сульфиды меди (халькопирит и борнит). Основным минералом-концентратором олова выступает касситерит (рис.2), второстепенным - станнин. Попутным ценным компонентом в руде является вольфрамит.

В результате определения размеров естественной вкрапленности касситерита на Правоурмийском месторождении можно выделить следующие типы руд [Методические рекомендации..., 2007]:

- средне-тонковкрапленные с преобладанием зёрен касситерита в интервале крупности 0,05-0,5 мм;
- средневкрапленные с преобладанием зёрен касситерита в интервале крупности 0,2-0,5 мм;
- крупновкрапленные с преобладанием зёрен касситерита в интервале крупности от 1 мм и более.

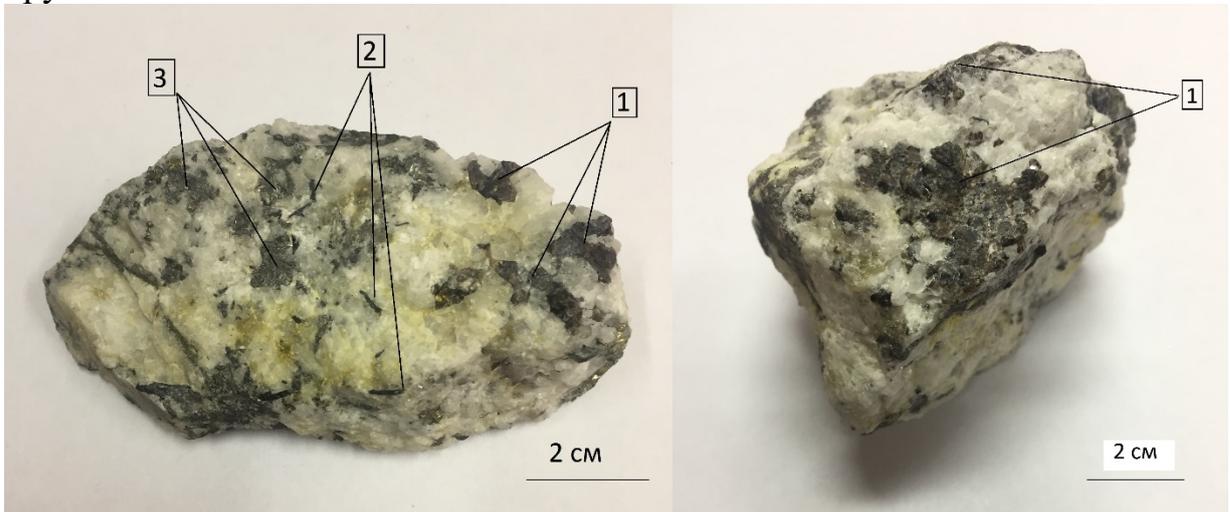


Рис.1. Образцы грейзенов с касситеритом (1), вольфрамитом (2) и арсенопиритом (3)

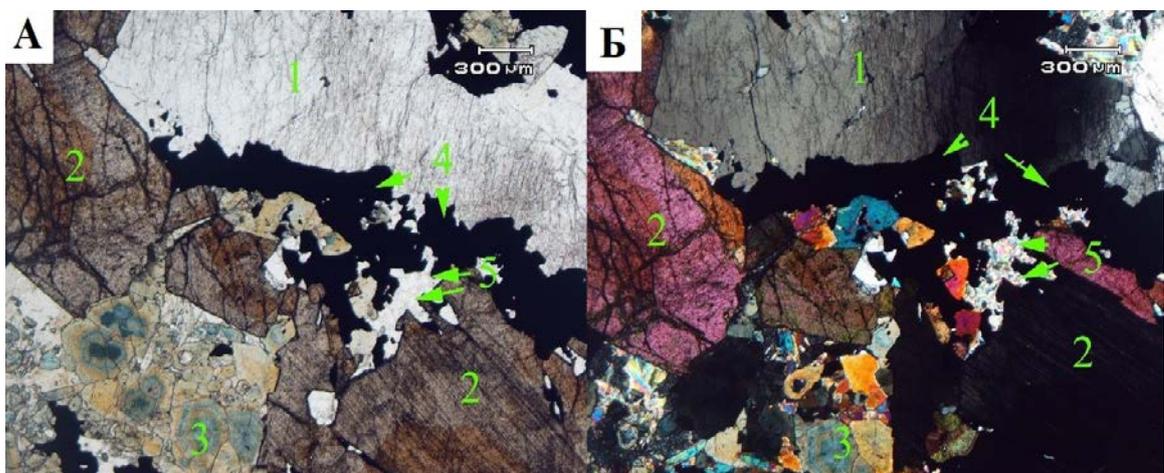


Рис. 2. Микрофотография грейзена. Кристаллически-зернистый топаз (1) в тесном сростании с касситеритом (2), турмалином (3), рудным минералом (4) и серицитом (5).
Прозрачный шлиф. А – николи ||, Б – николи Х

Касситерит, вольфрамит и сульфидные минералы имеют значительно более высокое значение плотности по сравнению с породообразующими минералами, что позволяет отделить их от пустой породы гравитационными методами обогащения. Для получения оловянного концентрата марки КО-1 и КО-2, арсенопирит и сульфиды меди должны быть извлечены из черного концентрата при помощи методов флотации.

ГЛАВА 3. ОСОБЕННОСТИ СОСТАВОВ, ВЗАИМООТНОШЕНИЙ И ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ РУДНЫХ МИНЕРАЛОВ

Продуктивная оловорудная минерализация приурочена к грейзеновому этапу формирования месторождения, в котором выделяются две стадии: касситерит-кварц-топазовая и кварц-турмалин-сульфидная [Геодинамика, магматизм и металлогения..., 2006]. В касситерит-кварц-топазовую стадию сформировались грейзены с кварц-топазовыми прожилками, содержащими касситерит, вольфрамит, арсенопирит и лёллингит. Исследования зёрен касситерита методами растровой электронной микроскопии показали наличие в нём включений топаза, флюорита, рутила, арсенопирита и лёллингита (рис.3). Иногда в зёрнах касситерита наблюдаются участки замещения его станнином (рис.3 Б). Отмечаются ксеноморфные зёрна касситерита в топазе (рис.3 Г). По данным сканирующей электронной микроскопии состав касситерита Правоурмийского месторождения близок к стехиометрическому. Изоморфно в него входят тантал и железо. Кроме упомянутых элементов для касситерита типичны примеси ниобия, титана и марганца, реже циркония и вольфрама [Бетехтин, 2010], однако в изученных нами зёрнах их содержания были ниже пределов обнаружения.

Кварц-турмалин-сульфидная стадия формирования месторождения интересна образованием медносульфидной минерализации, с которой ассоциируют сульфостаннаты железа и меди, индий, висмут, серебро, сурьма. Минералы меди представлены преимущественно халькопиритом и борнитом, сульфидные минералы олова - станнином ($\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$) и моусонитом ($\text{Cu}_6\text{Fe}_2\text{Sn}_4\text{S}_8$), реже встречается станноидит ($\text{Cu}_8(\text{Fe},\text{Zn})_3\text{Sn}_2\text{S}_{12}$). Все они генетически связаны с халькопиритом и борнитом и образовались после их отложения как следствие приспособления нестехиометрического состава твёрдого раствора к новым термодинамическим условиям [Минераграфическое изучение руд, 2018]. Моусонит, определён по оптическим свойствам в аншлифах, однако, при проведении электронно-микроскопических исследований выяснилось, что химический состав фазы более близок к станнину, а формулы не соответствуют стехиометрической, поэтому теоретически это может быть другой минерал из группы сульфостаннатов меди и железа. В настоящей работе эта фаза принята как моусонит, для определения её принадлежности к конкретному минеральному виду требуются дополнительные исследования. Сульфостаннаты железа и меди вместе с минералами меди занимают межзерновое пространство в грейзенах (рис.4 А) и заполняют трещинки, в результате чего формируются многочисленные прожилки (рис.4 Б). Срастания станнина и халькопирита,

образовавшиеся в процессе распада твёрдого раствора, имеют мирмекитовидные структуры в сочетании с решётчатыми (рис. 4 Г, Д). Моусонит чаще всего наблюдается в ассоциации с борнитом и станнином, реже с халькопиритом, образуя с ними сложные срастания (рис. 4 В, Е).

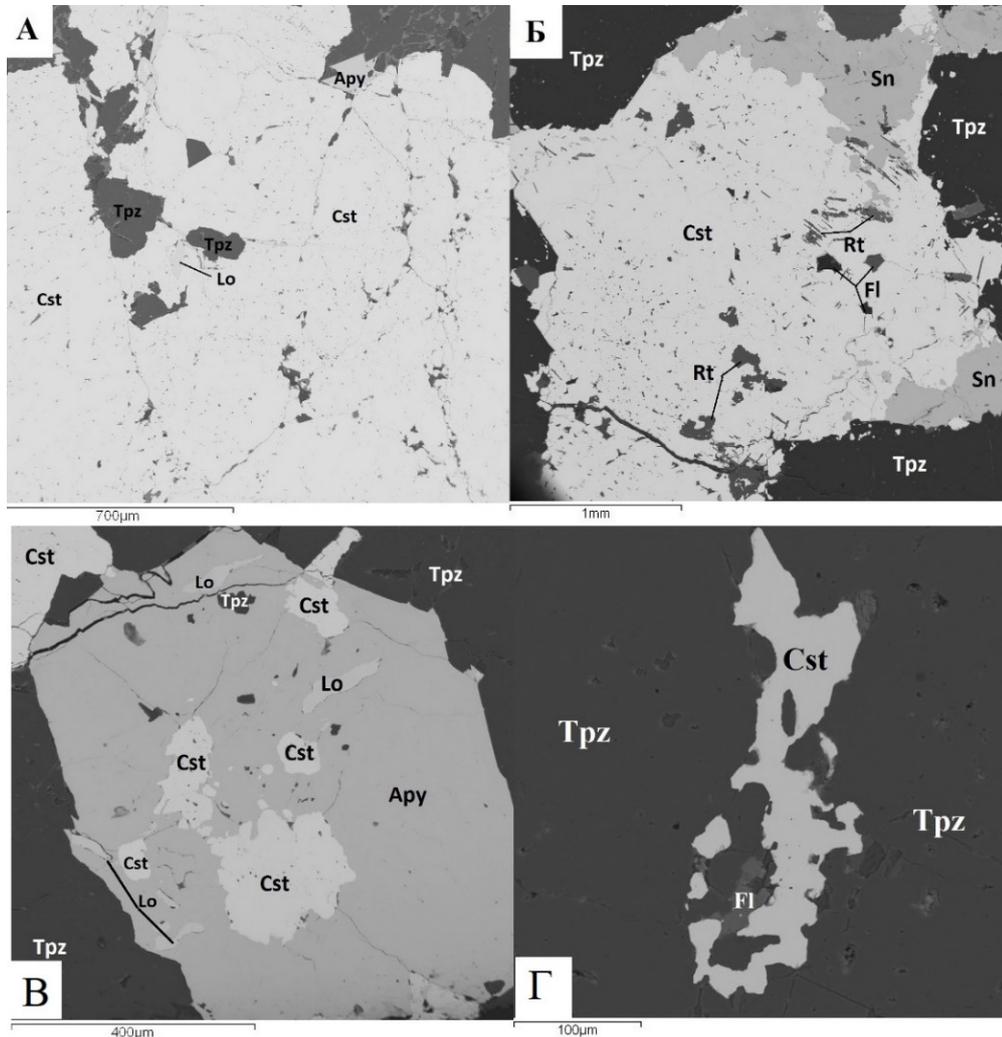


Рис.3. А - катаклазированное зерно касситерита с включениями топаза и лёллингита, на контакте – зерно арсенопирита. Б - катаклазированное зерно касситерита с многочисленными включениями других минералов. Касситерит частично замещён станнином. В- зерно арсенопирита с включениями касситерита и лёллингита в топазе, Г - ксеноморфное зерно касситерита в топазе в ассоциации с флюоритом. Изображения в обратно рассеянных электронах

Содержания меди, железа и олова в сульфидных минералах постоянно варьируют. На диаграмме (рис. 5), что станнин и халькопирит Правоурмийского месторождения формируют область составов с переменными содержаниями меди, железа и олова. Вероятной причиной переменного состава сульфидов может быть то, что они образовались при распаде твёрдого раствора [Добровольская и др., 2008]. В сочетании с характеристиками их срастаний это позволяет сделать вывод, что минералы меди и сульфидные минералы олова образуются при распаде твердого раствора в условиях средних и низких температур гидротермального процесса.

Самородный висмут образует эмульсионную вкрапленность в борните. Виттихенит образуется на контакте зёрен самородного висмута и борнита (рис. 5 А). Каймы обрастания виттихенита возникают при реакционном взаимодействии эмульсионных выделений самородного висмута с борнитом [Amcoff, 1990]. Самородный висмут может иметь примесь серебра, что в исследуемых образцах отмечено в единственном зерне (рис.5 Б). Индий в образцах руды Правоурмийского месторождения установлен как в виде примеси в станнине и в халькопирите, так и виде собственной минеральной формы – рокезита (CuInS_2). Рокезит относится к минералам группы халькопирита, тесно ассоциирует с самородным висмутом и виттихенитом и практически всегда встречается в одной ассоциации с ними (рис.5 В, Г). Серебро выявлено в качестве примеси в тетраэдрите и, в установленном впервые в рудах данного месторождения, скиннерите. Серебросодержащий скиннерит (Cu_3SbS_3) сходен с виттихенитом (Cu_3BiS_3), который является его висмутовым аналогом [Маковичку, Balic-Zunic, 1995]. Скиннерит образует ксеноморфные выделения в халькопирите и станнине (рис. 5 Д, Е). Кроме этого, в рудах отмечены фазы переменного состава, содержащие Cu, Fe, Ag, Sn, Sb и S.

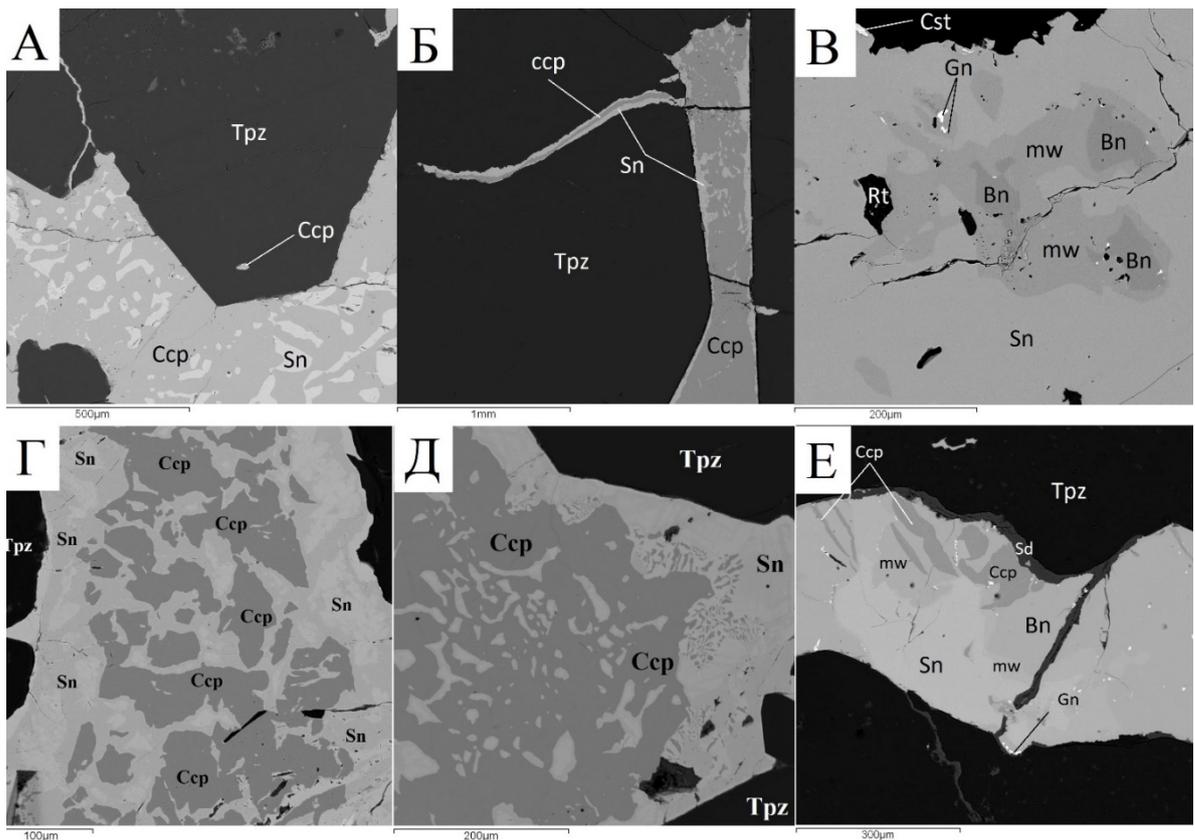


Рис.4. А - распад твёрдого раствора на халькопирит и станнин в межзерновом пространстве топаза, Б - прожилок халькопирита и станнина в топазе, Г, Д - станнин с халькопиритом в топазе, В - моусонит в срастании со станнином и борнитом. Отмечаются включения галенита, реликтовых зёрен аксессуарного рутила и касситерита, Е - срастание моусонита, станнина, борнита и халькопирита с включениями галенита (прожилков в топазе). Изображения в обратно рассеянных электронах

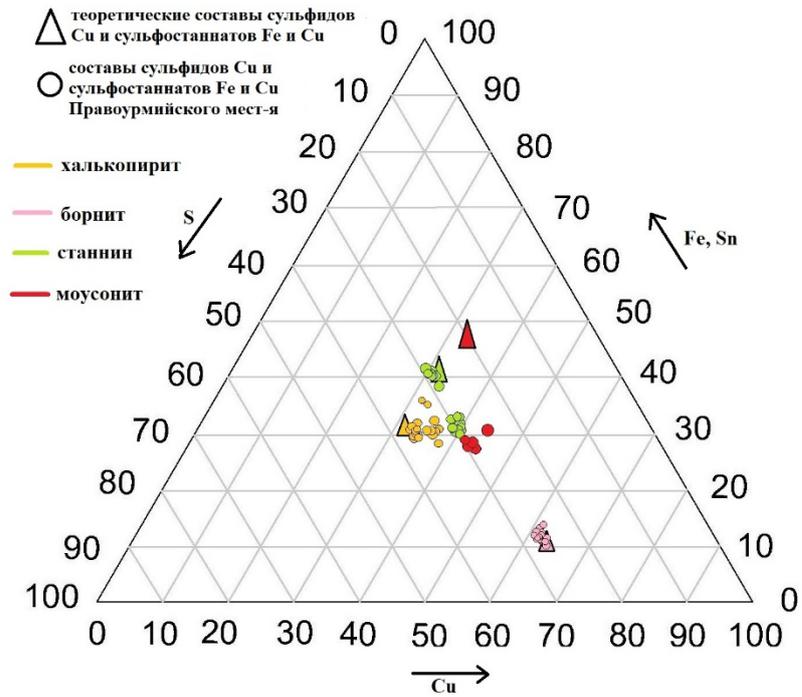


Рис.5. Диаграмма составов сульфидов меди и сульфостаннатов железа и меди

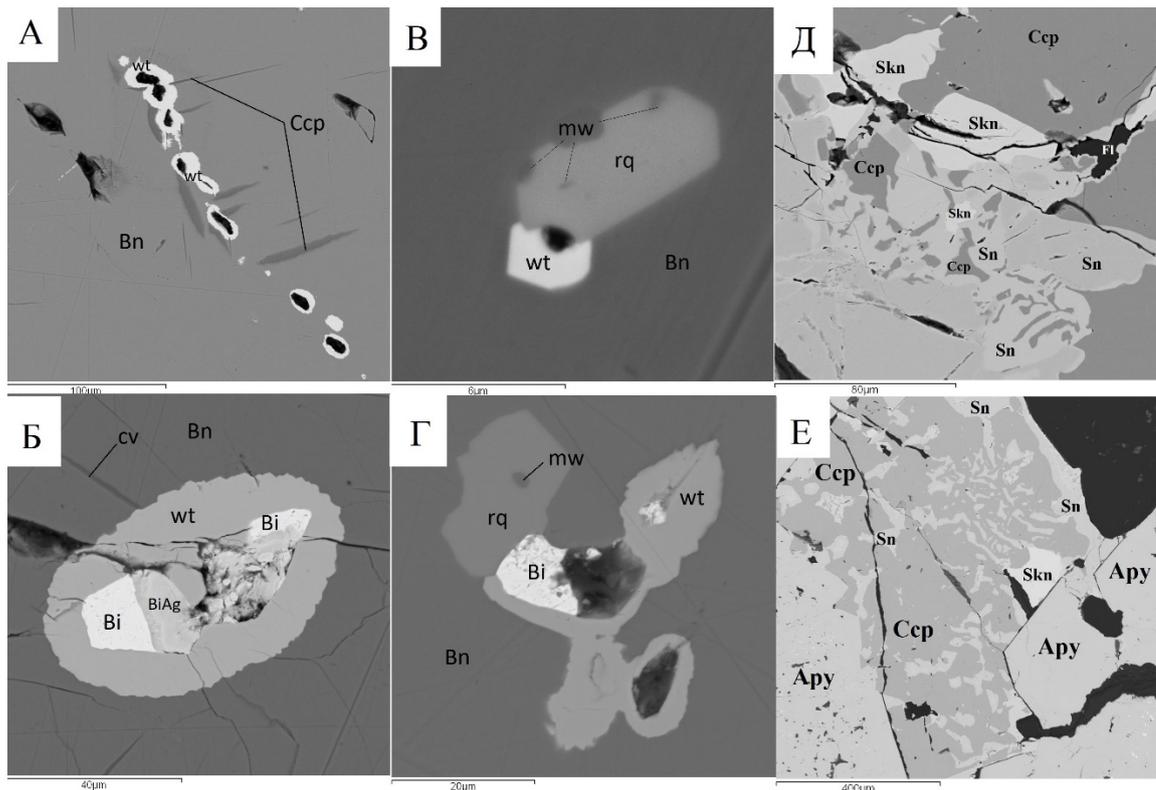


Рис. 5. А – виттехенит - каймы обрастания вокруг эмульсионных вкраплений самородного висмута (пустоты чёрного цвета), Б - самородный висмут и висмут с примесью серебра с каймой обрастания виттехенитом в борните с ковеллином, В – зерно рокезита с включениями моусонита в ассоциации с виттехенитом в борните, Г - рокезит с включением моусонита на контакте с виттехенитом и самородным висмутом в борните, Д - Скиннерит в срastании с халькопиритом и станнином, Е - скиннерит в срastании с халькопиритом и станнином на контакте с арсенопиритом. Изображения в обратно рассеянных электронах

В результате изучения образцов руды методами растровой электронной микроскопии выявлено большое разнообразие сульфидных минералов, образовавшихся в течении кварц-турмалин-сульфидной стадии формирования месторождения, в том числе минеральные фазы, которые ранее не отмечались в рудах изучаемого месторождения. Вариации составов сульфидных минералов и большое распространение изоморфных замещений в них даёт основание полагать, что многообразие минеральных видов далеко не ограничивается теми, что описаны в этой работе. При дальнейшем исследовании руды с разных горизонтов месторождения могут быть обнаружены новые минералы.

С учётом полученных данных была дополнена и уточнена схема стадийности образования рудных минералов Правоурмийского месторождения, которая представлена в работе [Геодинамика, магматизм и металлогения..., 2006]. Минеральные виды и фазы, впервые обнаруженные на месторождении или ранее не учтённые также добавлены в схему (рис.6). Согласно схеме и с учётом взаимоотношений рудных минералов индийсодержащие халькопирит и станнин появились вместе с другими сульфидами во второй половине кварц-турмалин-сульфидной стадии. Впервые установленные бисмит и интерметаллид состава $BiAg$ образовались вместе с самородным висмутом в середине касситерит-кварц-топазовой стадии. По предшествующим данным виттихенит также появился в середине этой же стадии, однако мы считаем, что он образовался позднее, в кварц-турмалин-сульфидную стадию, так как формирование кайм виттихенита вокруг зёрен самородного висмута происходит в результате реакционного взаимодействия висмутсодержащих фаз и борнита, который появляется только в конце касситерит-кварц-топазовой стадии. Серебросодержащий тетраэдрит образовался на завершающем антимонитовом этапе формирования месторождения. Впервые установленные скиннерит и фазы переменного состава, содержащие Cu, Fe, Ag, Sn, Sb и S формировались в конце кварц-турмалин-сульфидной и, возможно, начале антимонитового этапа в связи с привнесением сурьмы. Богатая полиметалльная сульфидная минерализация оловянных руд безусловно повышает их ценность. Современный подход к освоению месторождений предполагает комплексное извлечение всех ценных компонентов минерального сырья, что в свою очередь требует разработки сложных многостадийных схем обогащения и металлургического передела. Возможность комплексного извлечения олова, вольфрама и меди из руды Правоурмийского месторождения показана в следующей главе настоящей работы.

Минерал	Молибденовый этап	Грейзеновый этап		Антимонитовый этап
		Касситерит-кварц-топазовая стадия	Кварц-турмалин-сульфидная стадия	
Касситерит	—	—	—	
Вольфрамит	—	—	—	
Арсенопирит	—	—	—	
Лёллингит	—	—		
Молибденит	—	—		
Халькопирит			—	
Борнит			—	
Станнин			—	
Моусонит (?)			—	
Станноидит			—	
Рокезит			—	
In - халькопирит			—	
In - станнин			—	
Висмут самородный		—		
Фаза Bi-Ag		—		
Бисмит		—		
Виттихенит			—	
Тетраэдрит				—
Ag - тетраэдрит				—
Скиннерит			—	
Фазы переменного состава, содержащие Cu, Fe, Ag, Sn, Sb, S			—	

— редкие
 — преобладающие
 — изменения и дополнения

Рис. 6. Стадийность образования рудных минералов на Правоурмийском месторождении по [Геодинамика, магматизм и металлогения..., 2006] с изменениями и дополнениями

ГЛАВА 4. МИНЕРАЛОГО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РУДЫ

В исследуемых пробах дроблёной руды касситерит представлен обломками неправильной формы, иногда с сохранившимися гранями кристаллов. Окраска зёрен неравномерная, пятнистая, иногда зональная от тёмно-коричневого до бледно-жёлтых цветов (рис. 7). Касситерит отмечается как в виде свободных зёрен, так и в сростках различного качества. Касситерит является хрупким, шламующимся минералом, что необходимо учитывать при проведении процессов дробления и измельчения руды. Содержание олова в касситерите близко к стехиометрическому показателю и варьирует в интервале 78,4-78,9 %.

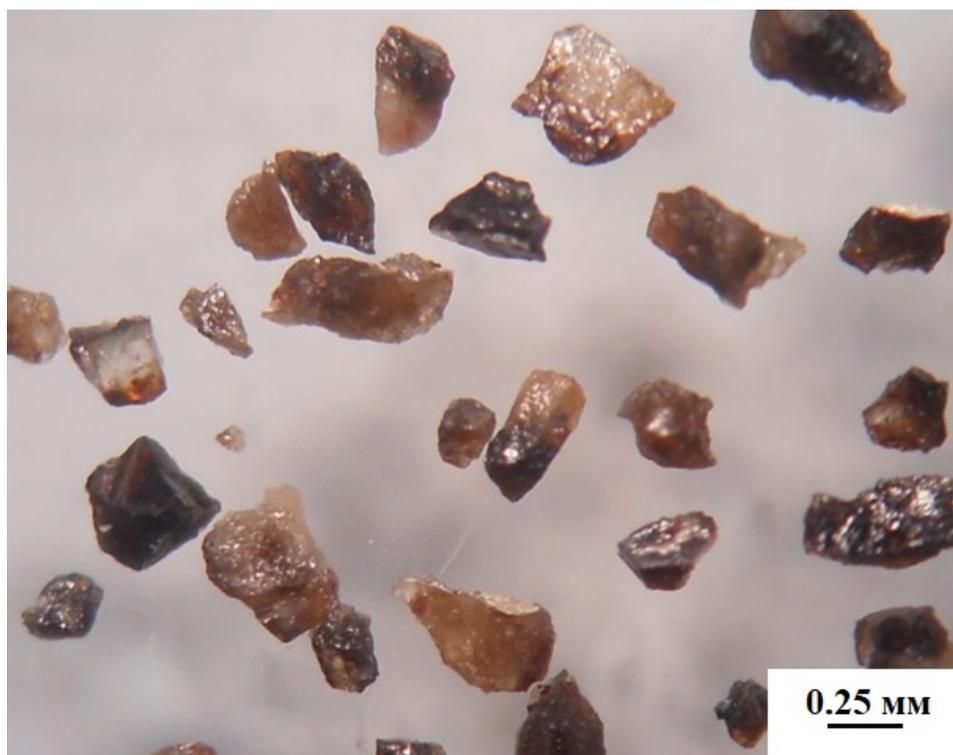


Рис. 7. Свободные зёрна касситерита

В исследуемой руде выделяются следующие типы вкрапленности рудных минералов:

- рудные и нерудные минеральные индивиды не образуют вкраплений друг в друге;
- рудные минералы образуют вкрапления внутри зёрен породообразующих минералов;
- рудный минерал образует вкрапления в других рудных минералах;
- в зёрнах рудных минералов имеются вкрапления породообразующих минералов.

Наиболее благоприятен для обогащения первый тип, так как разрушение руды происходит по границам зёрен слагающих её минералов (на межзерновых границах минералов порода обладает наименьшей прочностью). Более сложным является второй тип вкрапленности. В исследуемых рудах часто встречаются вкрапления касситерита в топазе, который обладает высокой прочностью. Руда с вкрапленностью такого типа разрушается с образованием большого количества сростков, в том числе закрытого типа, дальнейшее измельчение которых приводит к ошламованию зёрен касситерита. Кроме того, микроскопические исследования показали, что визуально наблюдаемые в образцах руды крупные выделения касситерита чаще всего являются агрегатами, состоящими из отдельных зёрен касситерита, часто в тонком срастании с другими минералами руды и с варьирующейся в широких диапазонах крупностью зёрен касситерита (от 0,1 до 2 мм). В большинстве случаев зёрна касситерита в значительной степени катаклазированы, разбиты системами многочисленных трещин. За счет этого агрегаты и зёрна касситерита уже на первых стадиях измельчения руды могут

перейти в крупность менее 0,1-0,3 мм. Разнозернистость структуры вмещающей породы и руды, а также наличие сростаний касситерита закрытого типа с пороодообразующими и рудными минералами, наличие в нём вкраплений пороодообразующих минералов и рассеянной по пустой породе тонкой вкрапленности касситерита приводит к образованию большого количества сростков в дроблёной руде.

Руда Правоурмийского месторождения обогащается по многостадийной схеме, включающей в себя отсадку, обогащение на винтовых сепараторах и концентрационных столах с последовательным выделением свободных зёрен касситерита и его сростков по мере их раскрытия. Доводка черновых концентратов выполняется методами флотации (для удаления и селекции сульфидных минералов) и магнитной сепарации (для извлечения вольфрамита). Конечными продуктами доводочных операций являются селективные товарные концентраты: оловянный, вольфрамовый и медный.

Минералогическим анализом установлено, что основные потери касситерита связаны с его сростками с другими минералами руды и со свободными зёрнами. В сульфидных хвостах флотации потери олова связаны со сростками касситерита с арсенопиритом и со станнином, ассоциирующим с сульфидами меди – халькопиритом и борнитом, а также со станнином.

В результате минералогического изучения продуктов обогащения руды Правоурмийского месторождения, можно сделать вывод, что в хвостах гравитационного обогащения потери касситерита наблюдаются в основном в крупности менее 0,04 мм. Ошламование неизбежно на любой стадии дробления и измельчения, так как касситерит минерал хрупкий и легко шламуется. Степень ошламования существенно увеличивается при переизмельчении, также значительно большее ошламование даёт измельчение мелковкрапленных руд [Матвеев, Еремеева, 2011]. С сульфидными хвостами олово теряется в виде сульфостаннатов железа и меди, реже со сростками касситерита. Извлечь касситерит из данных продуктов можно при условии экономической целесообразности. Извлечение сульфостаннатов железа и меди также потребует проведения операции доизмельчения и последующей селективной флотации сульфидов. При этом из-за неравномерной вкрапленности минералов рекомендуется применять многостадийные схемы измельчения и флотации [Бочаров и др., 2017].

Заключение

В ходе проведения исследования было выполнено комплексное минералогическое изучение, которое позволило оценить минералогические особенности руды Правоурмийского месторождения с позиций современных представлений об изучении вещественного состава минерального сырья в соответствии с общепринятыми методиками. Благодаря современным методам исследований была дополнена уже имеющаяся минералогическая характеристика руд и уточнена их типизация по технологическим свойствам по обновленной классификации ГКЗ.

Исследование нескольких технологических проб позволило комплексно оценить вариации технологических свойств руды. Изучение контрастности физических свойств минералов пробы, исследование сростков касситерита и определение плотности зёрен, содержащих его включения, позволило получить представление о минеральном составе продуктов первичного гравитационного обогащения, что дало технологам возможность разработать оптимальную схему доводочных операций. В результате минералогического исследования продуктов обогащения удалось установить формы потерь олова с хвостами обогащения и обосновать причины неизбежных потерь. Исследования образцов руды методами растровой электронной микроскопии позволили выделить на месторождении новые минеральные фазы, что в комплексе с изучением взаимоотношений минералов дало возможность уточнить и дополнить схему стадийности образования сульфидных минералов.

Наиболее важные результаты:

1. В результате определения крупности касситерита выделены следующие типы руд по вкрапленности:

- средне-тонковкрапленные;
- средневкрапленные;
- крупновкрапленные.

По содержанию олова – богатые руды и руды среднего качества.

Проведенные исследования показывают, что все они присутствуют на месторождении, при этом руды относятся к одной геологической формации и одному промышленному типу;

2. Зёрна касситерита часто содержат включения разных минералов – арсенопирита, рутила, флюорита, топаза и других. Электронно-микроскопическими исследованиями выявлено, что основная масса примесей в касситерите находится в виде микровключений отдельных минералов;

3. Минералы с промежуточной плотностью (2,9-4,0 г/см³), такие как топаз, турмалин, флюорит, при проведении гравитационного обогащения будут концентрироваться в промпродуктовой части и осложнять процесс их гравитационного отделения от касситерита. В результате изучения сростков касситерита и его распределения по зёрнам выявлено, что раскрытие касситерита достигается при крупности измельчения менее 2 мм;

4. Руды с размером минеральных агрегатов меньше 2 мм обогащаются с большими потерями, связанными со шламами. Процессы дезинтеграции, дробления и измельчения руды рекомендуется проводить стадийно с последовательным уменьшением конечной крупности частиц каждой стадии. Рудные и нерудные минеральные индивиды образуют вкрапления внутри зёрен друг друга. Такая руда разрушается с образованием большого количества сростков, дальнейшее измельчение которых приводит к ошламованию зёрен касситерита. Установлено, что при измельчении исследуемой руды образуются открытые и закрытые сростки касситерита различного качества с другими рудными и пороодообразующими минералами;

5. В гравитационный концентрат будут извлекаться свободные зёрна и богатые сростки касситерита как с топазом и кварцем, так и с минералами мышьяка и сульфидами меди. Помимо них в концентрат будут извлекаться рядовые и бедные сростки и включения касситерита в минералах, обладающих высокой плотностью (арсенопирит, лёллингит и минералы меди), что повлияет на качество концентрата по содержанию мышьяка и меди. В промпродуктовой зоне будут концентрироваться рядовые и бедные сростки касситерита с породообразующими минералами, а также его включения в топазе. В хвостовую часть будут распределяться включения касситерита в кварце.

6. Основная масса касситерита в хвостах гравитационного обогащения теряется в крупности менее 0,04 мм. Выявлено, что в сульфидном продукте флотации потери олова преимущественно связаны с сульфидными минералами олова (станнином, моусонитом, станноидитом), которые находятся в тесной ассоциации с сульфидами меди – халькопиритом и борнитом, меньшее значение имеют потери олова со сростками касситерита с арсенопиритом преимущественно закрытого типа;

7. Редкие минералы индия, висмута, серебра и сурьмы образовались в кварц-турмалин-сульфидную стадию формирования месторождения при распаде твердого раствора в условиях средних и низких температур гидротермального процесса;

8. В исследуемой руде индий установлен в качестве примеси в халькопирите и станнине, а также в виде собственной минеральной формы – рокезита. Тесная ассоциация индия с минералами меди предполагает его извлечение в медный концентрат вместе с редкими минералами висмута и серебра. Впервые для руд Правоурмийского месторождения обнаружены серебросодержащий минерал скиннерит и серебросодержащие фазы. Минералы редких элементов как правило имеют размеры менее 0,1 мм, чаще всего первые микрометры до первых десятков микрометров. Малый размер минералов и нахождение редких металлов в виде примесей в других минералах указывает на то, что извлечь их из руд месторождения можно только при дальнейшем металлургическом переделе сульфидного продукта флотации.

Список статей по теме диссертационного исследования

В изданиях базы данных Scopus

1. Chikisheva T., Prokopyev S., Prokopyev E., Kolesov E., Kilin V., Karpova A., Tukuser V. Mineralogical and technological features of tin minerals at Pravourmiysky deposit (Khabarovsk region) / T.Chikisheva [et al.] // S. Glagolev (Ed.): ICAM 2019, Springer Proceedings in Earth and Environmental Sciences, 2019. - pp. 49–52. https://doi.org/10.1007/978-3-030-22974-0_12

В изданиях ВАК

2. Чикишева Т.А. Минералого-технологические особенности оловянной руды Правоурмийского месторождения / Т.А. Чикишева, С.А. Прокопьев, Е.С. Прокопьев, А.Г. Карпова // Разведка и охрана недр. - 2018.- № 10. – с. 55-59.

3. Чикишева Т.А. Особенности попутной медной минерализации Правоурмийского оловорудного месторождения / Т.А. Чикишева, С.А. Прокопьев, Шульгина М.Е., Е.С. Прокопьев // Разведка и охрана недр. - 2020.- № 4. – с. 61-67.
4. Chikisheva T. A., Prokopyev S. A., Prokopyev E. S. Mineralogical evidence of the inevitable losses of tin during ore processing at the Pravourmiysky deposit (Khabarovsk Region). Vestnik of Geosciences, 2020, 6(306), pp. 15—19. DOI: 10.19110/geov.2020.6.3.

Список тезисов докладов по теме исследования

1. Чикишева Т.А., Прокопьев С.А., Пономарева А.М., Шульгина М.Е. Минералогические особенности пробы оловянной руды месторождения «Правоурмийское» / XI Конгресс обогатителей стран СНГ. Сборник материалов. М.: МИСиС, 2017.-458с.
2. Чикишева Т.А., Прокопьев Е.С., Карпова А.Г. Технологические свойства минералов пробы оловянной руды месторождения Правоурмийское / Строение литосферы и геодинамика: Материалы XXVII Всероссийской молодежной конференции с участием исследователей из других стран (г. Иркутск, 22-28 мая 2017г.). – Иркутск: Институт земной коры СО РАН, 2017. – 294с.
3. Тукусер В. И., Карпова А. Г., Чикишева Т. А. Минералогический анализ и изучение технологических свойств минералов пробы оловосодержащей руды месторождения «Правоурмийское» / Вестник Иркутского университета – Иркутск: Изд-во ИГУ, 2017. – Вып. 20. – 318 с.
4. Карпова А.Г., Чикишева Т.А. Минералогический анализ и изучение технологических свойств минералов проб оловосодержащей руды месторождения «Правоурмийское» / Проблемы геологии и освоения недр : труды XXI Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 130-летию со дня рождения профессора М.И. Кучина. Том I. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2017 г. – 877 с.
5. Чикишева Т.А., Скляр Е.В., Прокопьев С.А., Прокопьев Е.С., Карпова А.Г. Минералогические особенности оловянной руды Правоурмийского месторождения (Хабаровский край) / Материалы Российского совещания с международным участием «Роль технологической минералогии в рациональном недропользовании» (г. Москва, 15-16 мая 2018г.) – М: ВИМС, 2018.-234 с.
6. Чикишева Т.А. Минералогические особенности касситерита и вольфрамита Правоурмийского месторождения и возможность их комплексного извлечения из руды / Т.А. Чикишева, С.А. Прокопьев, Карпова А.Г., Прокопьев Е.С., Демин И.А. // Вопросы геологии и комплексного освоения природных ресурсов Восточной Азии: Пятая Всерос.науч.конф.с междунар.участием : сб.докладов. – Благовещенск: ИГиП ДВО РАН, 2018. Т.2 – 126с. С. 103-106.
7. Чикишева Т.А. Минералогические особенности оловянной руды Правоурмийского месторождения и их влияние на обогатимость / Т.А.Чикишева, С.А. Прокопьев, Е.С. Прокопьев, А.Г. Карпова, В.И. Тукусер // Материалы XXIV Международной научно-технической конференции «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья», Уральский государственный горный университет, 9-11 апреля 2019 : сб. докладов. – Екатеринбург, 2019. – С. 122-127.
8. Чикишева Т.А. Минералогические исследования попутной медной минерализации на Правоурмийском оловорудном месторождении (Хабаровский край) // Проблемы и перспективы эффективной переработки минерального сырья в 21 веке (Плаксинские чтения – 2019) : материалы междунар. науч.конф., Иркутск, 9-13 сентября 2019 г. – Иркутск: ИРННТУ. - 2019. – с.255-2