

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт земной коры Сибирского отделения
Российской академии наук

На правах рукописи



Чикишева Татьяна Александровна

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

Специальность 25.00.05 – Минералогия, кристаллография

Диссертация на соискание учёной степени кандидата геолого-
минералогических наук

Научный руководитель
д.г.-м.н., чл.-корр. РАН
Скляр Евгений Викторович

Иркутск – 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. АНАЛИЗ ДАННЫХ ПО ТЕМЕ ИССЛЕДОВАНИЯ, ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ И ГЕНЕЗИС МЕСТОРОЖДЕНИЯ	12
1.1 Минералого-геохимическая характеристика олова и типы оловорудных месторождений	12
1.2. Степень изученности проблемы	17
1.3 Геологическое строение Баджальского оловорудного района и Правоурмийского месторождения.....	19
1.4 Генезис месторождения и закономерности формирования рудной минерализации.....	25
ГЛАВА 2. МИНЕРАЛЬНЫЙ И ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВЫ РУДЫ ПРАВОУРМИЙСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ	30
2.1 Химический состав руды	31
2.2 Минералогические исследования	33
2.2.1 Петрографические и минераграфические исследования.....	33
2.2.2 Оптико - минералогический анализ проб дроблёной руды.....	45
2.2.3 Изучение контрастности физических свойств минералов руды.....	47
ГЛАВА 3. ОСОБЕННОСТИ СОСТАВОВ И ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ РУДНЫХ МИНЕРАЛОВ	54
3.1 Касситерит-кварц-топазовая стадия	54
3.2 Кварц-турмалин-сульфидная стадия	63
3.2.1 Минералы меди.....	63
3.2.2 Сульфостаннаты железа и меди	68
3.2.3 Минералы висмута	76
3.2.4 Минералы индия.....	79
3.2.5 Минералы серебра и сурьмы	83
3.3 Содержания халькофильных элементов в руде.....	89
ГЛАВА 4. МИНЕРАЛОГО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РУДЫ.....	92
4.1. Морфологическая характеристика касситерита и его химический состав.....	92
4.2 Текстурно-структурные особенности руды и их влияние на обогащение	95
4.3 Анализ сростков касситерита	100
4.4 Исследования продуктов обогащения и анализ потерь олова	107
4.4.1 Зернистый и шламовый касситеритовые концентраты	108
4.4.2 Медносульфидный концентрат	112
4.5 Анализ потерь олова.....	113
Заключение.....	124
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	127

Список сокращений

ГОК – горно-обогатительный комбинат

Cst – касситерит

W – вольфрамит

Sn – станнин

Snd – станноидит

Mw – моусонит

Apy- арсенопирит

Lo – лёллингит

Csp – халькопирит

Bn – борнит

Chc – халькозин

Cv – ковеллин

Rq – рокезит

Bi - самородный висмут

Wt – виттихенит

Bst – бисмит

Gn – галенит

Trt – тетраэдрит

Skp – скиннерит

Trz – топаз

Fl – флюорит

Tur – турмалин

Qz – кварц

Ms – мусковит

Mnz – монацит

Zrn – циркон

Rt – рутил

Sd – сидерит

Kln - каолинит

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

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследований. На протяжении постсоветского периода российская оловорудная промышленность переживала затяжной кризис, а к 2010 г. 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. Поскольку 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 настоящей работы является исследование форм нахождения индия, добыча которого при наличии его

запасов не ведётся в России. Главную добычу металла осуществляют Китай, Южная Корея и Япония, запасами индия также обладают США и Канада. Индий не образует собственных месторождений, его добыча осуществляется попутно из комплексных оловянно-сульфидных руд и руда Правоурмийского месторождения может быть потенциальным сырьём для его получения.

Цель работы. Основной целью работы является выявление 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 обогатимость и причины потерь олова с хвостами 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 крупнообъёмных 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.

В процессе изучения вещественного состава были выполнены:

1. Химический анализ проб исходной руды;
2. Гравитационное фракционирование в тяжёлых жидкостях и ситовый анализ;
3. Оптико-минералогические исследования руды;
4. Определение плотности сростков касситерита микрометодом уравнивания в тяжелой жидкости;
5. Рентгенофазовый и рентгеноспектральный флуоресцентный анализы;
6. Рентгеноспектральный микроанализ;
7. Исследование методами растровой электронной микроскопии.

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.

Методы исследований. Минералогическое исследование руды, обобщение данных.

Минералогические исследования выполнены в минералогическом отделе ООО ПК «Спирит» и в отделе комплексного использования минерального сырья ИЗК СО РАН в соответствии с нормативно-методическими документами Научного совета по минералогическим методам исследований (НСОММИ) с использованием следующих методов исследования вещественного состава:

1. Работы по определению химического состава руды и продуктов обогащения выполнены в Испытательном Аналитическом центре ОАО «ИРГИРЕДМЕТ» (аттестат аккредитации № РОСС RU.0001.510043) с применением методов рентгеноспектрального, рентгенофлуоресцентного, силикатного, гравиметрического и атомноэмиссионного анализа с индуктивно связанной плазмой (ICP-AES);
2. Оптическая микроскопия (петрографический, минераграфический и оптико-минералогический анализы) с целью определения минерального состава и структурно-текстурных характеристик руды и вмещающих пород, а также для определения раскрытия касситерита и рудных минералов с применением бинокулярных стереоскопических микроскопов Микромед - МС-2-ZOOM 2CR, Микромед - МС-5-ZOOM LED, поляризационных микроскопов Микромед ПОЛАР 3, Nikon Eclipse LV 100 Pol, ООО ПК «Спирит», ОКИМС ИЗК СО РАН, АО «Иргиредмет» (г. Иркутск);
3. Рентгенографический анализ с целью проведения количественной оценки содержаний минералов крупностью менее 40 мкм и для диагностики минералов мышьяка (арсенопирит и лёллингит) на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3.0, ЦКП «Геодинамика и геохронология», ИЗК СО РАН (г. Иркутск);
4. Рентгеноспектральный флуоресцентный микроанализ с целью определения химического состава продуктов обогащения на спектрометре TIGER, ЦКП «Геодинамика и геохронология», ИЗК СО РАН (г. Иркутск);

5. Определение плотности сростков касситерита микрометодом уравнивания в тяжелой жидкости с измерением показателя преломления жидкости на рефрактометре ИРФ-22, лаборатория палеогеодинамики, ИЗК СО РАН (г. Иркутск);

6. Рентгеноспектральный микроанализ с целью определения элементного состава минеральных фаз и диагностики включений в них (рентгеноспектральный микроанализатор CAMEBAX SX50 - АО «Иргиредмет» (г. Иркутск), электронно-зондовый рентгеноспектральный микроанализатор JXA8200 (JEOL Ltd, Япония) - ИГХ СО РАН (г. Иркутск). Спектры элементов получены с помощью системы энергодисперсионного микроанализа.

7. Растровая электронная микроскопия с целью диагностики минеральных фаз, не диагностируемых оптическими методами (растровый электронный микроскоп LEO -1430VP (Carl Zeiss, Германия) с системой энергодисперсионного микроанализа INCA Energy 350 (Oxford Instruments, Великобритания) - ГИН СО РАН (г. Улан-Удэ).

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, вольфрамовый 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.

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 отчётов и научной работы, таблиц и иллюстраций.

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 139 страниц, в том числе 90 рисунков и 31 таблица.

Благодарности

Автор глубоко признательна своему научному руководителю чл.-корр. РАН Евгению Викторовичу Склярору 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-обогащителей 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

1.1 Минералого-геохимическая характеристика олова и типы оловорудных месторождений

Олово (химический символ — Sn, лат. *stannum*) — элемент 4-й группы периодической системы химических элементов, пятого периода, с атомным номером 50, относящийся к группе лёгких металлов.

Олово – достаточно распространенный в земной коре элемент, кларк по А.П. Виноградову составляет $2,5 \cdot 10^{-4}$ %. Повышенные концентрации отмечаются в гранитах, грейзенах, пегматитах. Известно десять стабильных изотопов олова с массовыми числами 112, 114–120, 122 и 124, среди которых преобладают ^{116}Sn , ^{118}Sn и ^{120}Sn [<https://studfiles.net/preview/6447694/page:15/>].

Олово имеет две модификации: серебристо-белое α Sn и белое β Sn. Ионный радиус Sn^{4+} (0,71Å) близок к Fe^{3+} (0,64Å), Ti^{4+} (0,68Å), Nb^{5+} (0,68Å), Ta^{5+} (0,69Å), Sc^{3+} (0,81Å), что делает возможным замещение этих элементов друг другом в минералах [Dill, 2010]. Олово – элемент с двойственной геохимической природой, преимущественно литофильный и отчасти халькофильный, в зависимости от режима кислорода и серы. В эндогенных условиях олово образует высоколетучие галоидные соединения, в форме которых оно обычно выносится из магматического очага.

В природе известно около 20 минералов олова. Основное промышленное значение имеют касситерит, станнин, тиллит и франкеит. В гипергенных условиях касситерит устойчив и может образовывать россыпи, в то время как сульфостаннаты олова окисляются и замещаются колломорфным касситеритом. Олово нашло широкое применение благодаря своей легкоплавкости, ковкости, химической устойчивости и способности давать высококачественные сплавы.

Запасами и ресурсами олова располагает 41 страна мира; его запасы составляют 3,2 млн.т металла, ресурсы – около 16,7 млн.т [О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов РФ в 2016 и 2017 годах:

государственный доклад]. Наиболее значительными ресурсами олова обладают Бразилия (12,8 % суммарных мировых ресурсов), Китай (12,3 %), Индонезия (10,6 %), Малайзия (9,8 %), Таиланд (9,6 %) и Россия (7,6 %) [<https://studfiles.net/preview/6447694/page:15/>]. Крупнейшим продуцентом олова на протяжении более 25 лет является Китай, в настоящее время обеспечивающий около 30 % мировой добычи металла и почти половину его мировой выплавки [О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов РФ в 2016 и 2017 годах: государственный доклад].

Оловорудная минерализация не формировалась в больших количествах в земной коре до появления щелочных гранитоидов в позднем протерозое [Harlov, 2013], поэтому большинство оловорудных месторождений локализовано в тектонических поясах, интродуцированных гранитами возрастом от позднедокембрийского до кайнозойского [Tin resources of the world, 1969]. Среди промышленных месторождений олова выделяют: магматические, в том числе пегматитовые, скарновые, грейзеновые и россыпные [Dill, 2010]. В магматических месторождениях олово генетически связано интрузивными и изверженными породами кислого состава. Этот тип среди месторождений олова имеет достаточно широкое распространение. Такие месторождения в России известны на Чукотке (Валькумей), в Приморье (Хрустальное), Забайкалье (Хапчеранга, Шерлова Гора), Республике Саха (Эге-Хая, Депутатское), а также в Великобритании (Крофти, Долкоатс), Австралии (Маунт-Бишоф), Канаде (Маунт-Плезант), в Малайзии (Менсон-Лод) и других странах. Месторождения связаны в основном с малыми интрузиями гранитоидов повышенной основности, реже с плутонами нормальных гранитоидов. Вулканогенные месторождения известны в России на Малом Хингане (Хинганское, Джалиндинское), Боливии (Ллалагуа, Оруро, Потоси), Мексике (Дуранга, Эль Сантин), Японии (Акенобе). Месторождения этого типа связаны с богатыми калием кислыми риолитами и умеренно-кислыми образованиями андезит-риолитовой формации (дациты и др.). Располагаются они среди вулканических

образований и находятся в тесной ассоциации с субвулканическими, жерловыми, экструзивными, эффузивными фациями. Месторождения олова в Боливии, как и медные, связаны с вулканитами активной континентальной окраины [Lehmann, 2000].

Оловорудные граниты обычно обогащены F, Li и (или) B, что связано с присутствием топаза, флюорита, лепидолита и турмалина [Heinrich, 1990]. В большинстве оловорудных провинций Европы, Австралии, Африки, обеих Америк, Азии и востока России установлены редкометальные литий-фтористые граниты, насыщенные промышленными минералами и ответственные за генерирование рудоносных растворов [Алексеев, 2016].

Пегматитовые месторождения, как правило, высокотемпературные, генетически связанные с интрузиями порфировидных гранитов с повышенной глинозёмистостью и преобладанием натрия над калием. Пегматитовые месторождения олова известны в России (Забайкалье), в Центральной Африке, США (Сильвер-Хилл), Канаде (Берд-Ривер), а также в Бразилии, связанные с гранитами-рапакиви оловянной провинции Рондония [Bettencourt, 1999]. В месторождениях пегматитового типа наряду с оловом встречается тантал, ниобий, цинк и другие элементы [Dill, 2010; Kinnard, 1984; Melcher, 2015; Mutima, Jian Wei Li, 2010].

Скарновые месторождения олова выявлены в России в Забайкалье (Ярославское) и в Карелии (Кителя, Питкяранта), а также в Китае (Лаочан), Малайзии (Беатрис), Индонезии (Кампит, Клаппа), Мексике, Австралии, США. Оруденение приурочено, как правило, к известковым скарнам. Помимо олова скарновые месторождения могут содержать вольфрам, медь, висмут, мышьяк, цинк и другие элементы [Dill, 2010; Kwak, Askins, 1981].

Грейзеновые месторождения олова широко распространены в России – на Чукотке (месторождение Экуг), на Дальнем Востоке (Правоурмийское, Тигриное), в Забайкалье (Этыка), Приморье (Чапаевское), Республике Саха (Кестер, Бутыгычаг), Германии (Альтенберг), США (Лост-Ривер), Китае (Лиму). Они связаны с гранитными интрузиями гипабиссальной фации и

кислыми вулканитами. Грейзеновые месторождения известны также на юго-западе Англии [Muller et al., 2006; Norman, 1989; Williamson et al., 2008]. Формирование оловянно-вольфрамовой минерализации в месторождениях данного типа вызвано привнесом гидротермального флюида. Грейзены являются источниками бериллия, тантала, ниобия, элементов редких земель [Evans, 1993].

Россыпные месторождения имеют важное экономическое значение. Они широко распространены в Малайзии, Индонезии, Таиланде, Китае, а также в России – на Чукотке (Пырकाкай), в Приморье (Воскресенское), Республике Саха (Депутатское). Оловоносные россыпи возникают за счет разрушения коренных месторождений – касситерит-пегматитовых, кварц-касситеритовых, оловоносных грейзенов, оловоносных скарнов и др. Наиболее крупные месторождения россыпного олова находятся на Малайском архипелаге (Малайзия, Индонезия). В Малайзии известно около 500 приисков и рудников. Наиболее важные из них Перак, Селангор, Сембилан, Негрри и др. В Индонезии месторождения сосредоточены преимущественно на трех островах – Банка, Биллитон и Сингкип. Главным районом добычи касситерита являются россыпи о. Банка [<https://studfiles.net/preview/6447694/page:15/>]. В Африке аллювиальные, реже элювиальные, россыпи касситерита образуются при выветривании оловоносных пегматитов [Dewaele et al., 2013].

Российская сырьевая база олова является одной из крупнейших в мире, однако степень её вовлечения в освоение находится на весьма низком уровне. Общее количество разведанных запасов превышает 2,16 миллиона тонн металла, что обеспечивает нашей стране пятое место в мире после Китая, Бразилии, Индонезии и Австралии, при этом доля России в добыче олова крайне мала – 0,2 % [О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов РФ в 2016 и 2017 годах: государственный доклад]. Основой российской сырьевой базы олова являются коренные оловорудные месторождения со средним содержанием олова от сотых долей процента до

5 % и более. На долю россыпей приходится менее 11 % российских запасов олова. Более 90 % запасов олова сконцентрированы в Дальневосточном федеральном округе. Около 40 % запасов находится в недрах республики Саха (Якутия) в пределах Яно-Индибирской оловоносной провинции (Депутатское оловорудное месторождение, россыпи ручьёв Тирехтях и Одинокий), 22 % в месторождениях Приморского края в пределах Сихотэ-Алинской оловоносной провинции (Тигриное). На долю Хабаровского края приходится 16,5 % запасов олова, сосредоточенных в коренных месторождениях (Правоурмийское, Солнечное, Фестивальное). Около 16 % запасов олова разведано в Чукотском автономном округе (Пыркакайский рудный узел и россыпь Валькумей). Остальные запасы олова Дальневосточного федерального округа заключены в месторождениях Еврейской автономной и Магаданской областей, среди которых доминируют коренные объекты [О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов РФ в 2016 и 2017 годах: государственный доклад]. Согласно данным ведущей китайской исследовательской организации, в области цветной металлургии Antaike мировой спрос на олово в ближайшие годы должен превысить предложение, а темпы прироста его использования составят более 10 % в год. Однако, наблюдается снижение объёмов поставок в мире в результате сокращения производства олова в Индонезии, являющейся его главным мировым экспортёром. Поэтому вложения в открытие новых месторождений олова и развитие его добычи имеют хорошую перспективу [Данилов, Григорьев, 2017].

В России разрабатываются три коренных месторождения оловянных руд: два в Хабаровском крае и одно – в Приморском, при этом переработка руд с извлечением олова в концентраты осуществляется только на объектах Хабаровского края [О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов РФ в 2018 году: государственный доклад]. Главным оловорудным объектом с экономической точки зрения выступает Правоурмийское грейзеновое месторождение, на сегодняшний день являющееся практически

единственным в стране источником оловянного сырья [О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов РФ в 2016 и 2017 годах: государственный доклад]. Месторождение является комплексным. Попутно из руд месторождения добывается вольфрам. В настоящее время ведётся проектирование нового ГОКа со схемой обогащения, позволяющей комплексно получать касситеритовый, вольфрамитовый и медносульфидный концентраты. Руды месторождения также содержат висмут, серебро, сурьму и, что особенно ценно, индий, который применяется в современном высокотехнологичном производстве, что привело к существенному повышению его цен и дефициту на мировом рынке [Павлова и др., 2016]. По подсчётам компании «Indium Corporation», спрос на индий в следующее десятилетие должен увеличиться в два раза [Гаськов и др., 2017]. Кроме того, индий несёт обширную информацию об условиях кристаллизации касситерита [Гореликова и др., 2008, Никулин, Зими́на, 1985], что может представлять научный интерес при изучении некоторых аспектов генезиса месторождения.

1.2. Степень изученности проблемы

Геологическое строение и генезис оловорудных месторождений Дальнего Востока и, в частности, Правоурмийского месторождения хорошо изучены и описаны многими исследователями. История исследований связана с именами И.Н. Говорова, В.Г. Гоневчука, Г.Г. Грушкина, Г.В. Ициксон, И.Н. Кигая, П.Г. Коростелева, А.М. Кокорина, Ю.В. Макеева, Р.И. Петраченко, Е.А. Радкевич, Ю.Н. Размахнина, Э.М. Размахниной, М.Г. Руб, Д.В. Рундквиста, Е.П. Сапрыкина, Ф.Г. Федчина, В.К. Финашина, И.Г. Хельвас, Л.И. Щербак и многих других геологов [Крюков, 1986]. Поисковые и геологосъемочные работы Баджальского района проведены в 70-80 гг. прошлого столетия. Огняновым Н.В. изучены металлогенические особенности района [Огнянов, 1978]. Большое внимание исследователи уделили изучению метасоматической зональности рудных полей [Алексеев, 1989; Крюков, 1986; Крюков 2016] в связи с вопросами генезиса

месторождения. Изучение редкометальной акцессорной минерализации в гранитоидах Дальнего Востока, и, в частности, Баджальского района, ее состав и эволюция детально изучены В.И. Алексеевым [Алексеев, 2014, 2016, 2017, <http://www.minsoc.ru/2012-1-3-0>]. Текстурно-структурные особенности руд и рудовмещающих грейзенов, как отражение условий генезиса Правоурмийского месторождения, изучены и описаны Б.И. Семеняком [Семеняк, 2014]. Особенности минеральных парагенезисов месторождения в связи с его генезисом рассмотрены в работе [Погребс, 1993].

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. В результате проведения полупромышленных испытаний руд Правоурмийского месторождения по договору между ДВИМСом, Ингичкинской опытно-методической экспедицией (ИМТЭ), ПГО «Самаркандгеология» и Комсомольско-на-Амуре геологоразведочной экспедицией были получены данные о вещественном составе и минералого-петрографических особенностях руды. 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 были установлены минеральные ассоциации 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. В ходе исследований 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. В рамках работ по минералого-технологическому картированию институтом ЦНИИОлово также была выполнена минералого-технологическая оценка руд месторождения Правоурмийское. Минеральный состав и исследования гранулометрических характеристик касситерита изучались на классифицированном материале минераграфическими методами в брикетных шлифах, изготовленных из материала тяжёлых фракций бромформа. Материал крупностью менее 0,074 мм анализировался на олово химическими методами и из дальнейшего рассмотрения исключался. Материал лёгких фракций также анализировался на олово. В результате работ ЦНИИОлово получены данные о распределениях ценного компонента, вредных примесей и попутно извлекаемых минералов по горизонтам зоны Правоурмийской, составлены разрезы с погоризонтными содержаниями компонентов, изучен характер зависимости между содержанием олова в руде и оловоносностью шламов. Установлены формы нахождения олова: оксидная – касситерит и сульфостаннаты – станнин и моусонит, а также показано, что обогатимость касситерита напрямую зависит от его гранулометрии. Данные отчета свидетельствуют о стабильности гранулометрического состава касситерита. Изучаемая руда была отнесена к одному типу – крупновкрапленному.

1.3 Геологическое строение Баджальского оловорудного района и Правоурмийского месторождения

Правоурмийское оловорудное месторождение в административном отношении расположено в Верхнебуреинском районе Хабаровского края (рис. 1) на правом берегу реки Урми в 40 километрах южнее трассы БАМ. Связь с ближайшей железнодорожной станцией Сулук осуществляется по автодороге длиной 117 км.



Рис.1. Обзорная карта

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 геологическом строении Баджальского оловорудного района участвуют осадочные породы палеозойско-мезозойского возраста и ранне-поздне меловые 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 Баджальского оловорудного района, который является одним из главных рудных районов Хингано-Охотского пояса, в значительной степени согласуется с представлениями о блоковом (террейновом) строении этого сектора Тихоокеанской окраины Азии [Гоневчук, Семеняк, Коростелев, 2000]. Возраст пояса в целом охватывает интервал 135-55 млн лет, при этом наблюдается слабо выраженная тенденция относительного «омоложения» с юго-востока на северо-запад вкост простираения пояса. 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 косо́й субдукции к латеральному скольжению плит друг относительно друга. В результате такого скольжения в ранее субдуцированной части литосферной плиты возникают разрывы («slab-window»), по которым проникает вещество астеносферной мантии. 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 (рис.2). Баджальский вулканоплутонический комплекс – наиболее важный геологический блок рудного района с точки зрения его металлогении [Gonevchuk et al. 2010]. Вулканиты представлены в основном игнимбритами, туфами риолитов и, в меньшей степени, туфами риодацитов и

дацитов. Общая мощность покровов от первых десятков до сотен метров. Большую часть рудного поля занимают экструзивные кристаллоигнимбриты риолитов. Они выполняют центральную часть кальдерообразной структуры, слагая субинтрузивное тело – Урмийский лакколлит. Рудная зона месторождения приурочена к дайке гранит-порфиров протяженностью более 9 км (рис.2). Гранит-порфиры не имеют секущих контактов с вмещающими вулканитами, а постепенно переходят в субвулканические риолиты, что вероятнее всего связано с внедрением дайки в сравнительно неостывшую среду и образованием в ее эндоконтакте менее раскристаллизованной породы. На контакте с рудной зоной гранит-порфиры гидротермально изменены.

Геологическая позиция месторождения определяется несколькими факторами. Первый – расположение месторождения в восточном экзоконтакте Верхнеурмийского массива биотитовых гранитов, в зоне пологого погружения его кровли. Вторым фактором – приуроченность его к центральной части Урмийской кальдеры, выполненной крупной экструзией (лакколлитом) кристаллоигнимбритов. Третьим фактором – локализация месторождения в субширотной рудоносной структуре, трассируемой на поверхности дайкой гранит-порфиров, в узле ее пересечения со структурой северо-западного простирания [Геодинамика, магматизм и металлогения..., 2006].

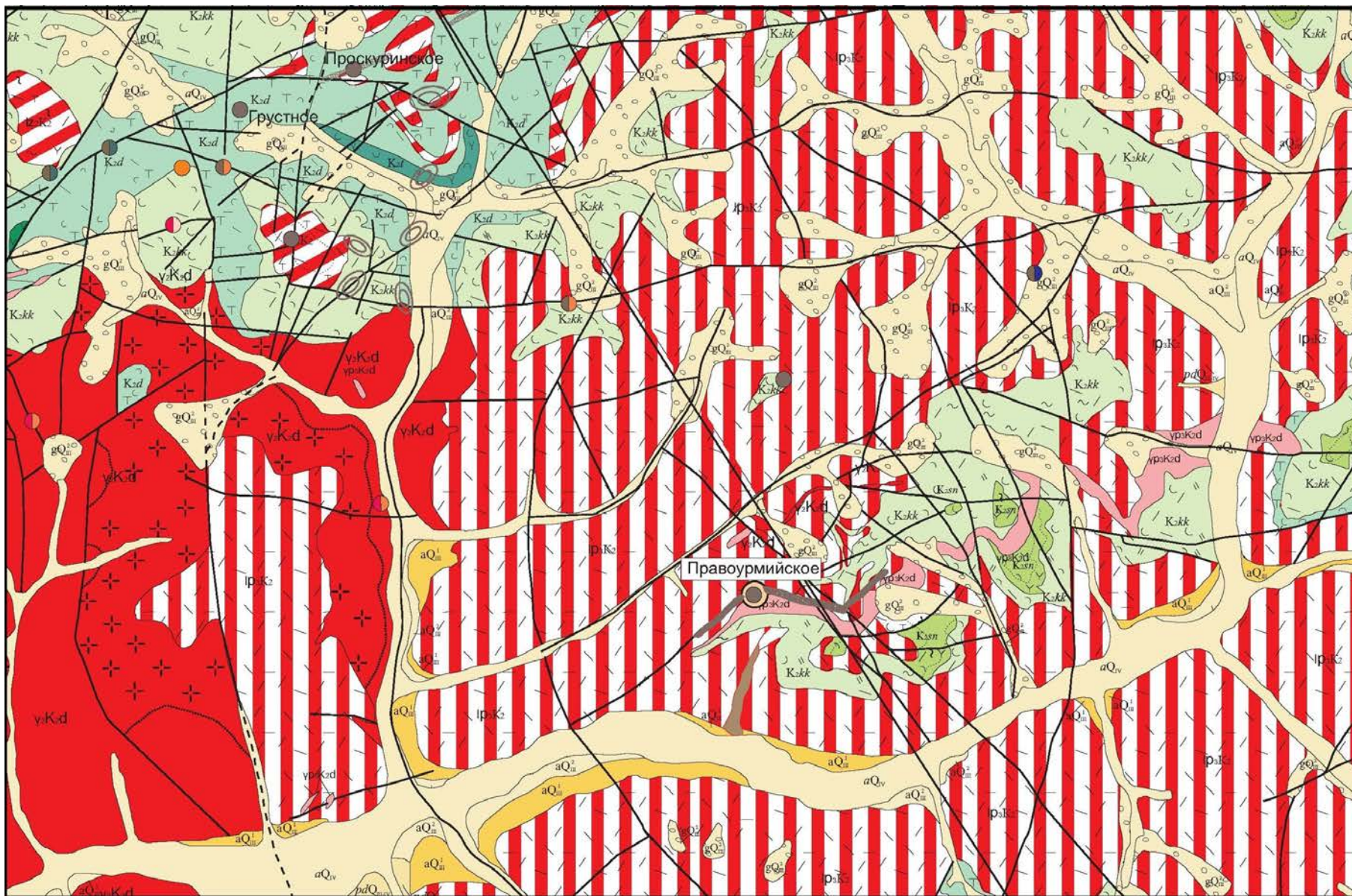


Рис. 2. Геологическая карта Центральной части Верхнеурмийского рудного узла. Масштаб 1:50000

	Современное звено. Аллювиальные пески, галечники, суглинки
	Верхнее - современные звенья. Проловиально-делювиальные глыбы, щебень, дресва, супесь, суглинки
	Аллювиальные (а) пески, галечники, ледниковые (g) валунники, гравий, щебень, дресва, супесь.
	Аллювиальные пески, глины, суглинки.
БАДЖАЛЬСКАЯ ВУЛКАНО-ПЛУТОНИЧЕСКАЯ АССОЦИАЦИЯ: Покровные фации	
	Правосюигачанская толща. Игнимбриты, спекшиеся туфы дацитов, риолито-дацитов.
	Наддынская толща. Игнимбриты риолито-дацитов, дацитов.
	Олгосинская толща. Игнимбриты, туфы, лавы риолитов
	Снежинская толща. Игнимбриты и туфы дацитов, риолито-дацитов, туфопесчаники.
	Кукачанская толща. Туфы, игнимбриты риолито-дацитов, риолитов, дацитов и их лавы.
	Дацитовая толща. Игнимбриты и туфы дацитов, риолито-дацитов.
	Туфовая толща. Туфы андезитов, туффиты, туфоконгломераты.
	Андезитовая толща. андезиты, их кластолавы и туфы.
Гипабиссальные интрузии	
	Четвертая фаза - малые тела и байки диоритовых порфиритов (др ₄), кварцевых диоритовых порфиритов (qjpkab), андезитов (а).
	Третья фаза - гранит-порфиры биотитовые.
	Вторая фаза - граниты биотитовые порфиroidные.
} Дайка гранит-порфиров крупнокрапленниковых (yc), аляскитовых мелвокрапленниковых гранитов (gi)	
СУБВУЛКАНИЧЕСКИЕ ИНТРУЗИИ, ЭКСТРУЗИИ И ЖЕРЛОВЫЕ ФАЦИИ	
	Третья фаза. Риолиты средне- и крупнокрапленниковые (lzkz)
	Вторая фаза. Риолито-дациты (lz-kz)
	Туфы псаммитовые кристалло- и витрокристаллокластические: риолитов (1), риолито-дацитов (2), дацитов (3), андезитов (4)
	Туфы риолитов, дацитов пепловые витрокристаллокластические пелитовые и алевро-псаммитовые (1), туфы риолитов кристалло- и литокристаллокластические псаммо-псефитовые и крупнопсаммитовые (2).
	Туфы литокристаллокластические агломератовые и псефитовые риолитов (1), дацитов (2), андезитов (3)
	Туфоигнимбриты, спекшиеся туфы риолитов (1), риолито-дацитов (2)
	Игнимбриты риолитов (1), риолито-дацитов (2), дацитов (3).
	Туффиты (1), туфоконгломераты (2)
	Кристаллоигнимбриты риолитов (1), риолито-дацитов (2)
	Риолиты среднекрапленниковые (1), риолиты крупнокрапленниковые (2), риолито-дациты (3), дациты (4), андезиты (5)
	Граниты порфиroidные мелкозернистые
	Ледниковые отложения
	Конусы выноса
	Роговики биотитовые
	Ареалы развития грейзеновой минерализации: сидерофиллит-кварцевые (сдк), мусковит-кварцевые (мк), топаз-кварцевые (тпк) грейзены
	Ареалы развития зон прожилково-метасоматической минерализации: турмалин-кварцевого (тк), серицит-кварцевого (ск), хлорит-кварцевого (хк) состава
	Пропилиты: эпидот-актинолитовые (за), эпидот-хлоритовые (эк)
	Границы: между разновозрастными образованиями (1), фациальных и литологических разностей одного возраста (2)
	Разрывные нарушения установленные (1), предполагаемые под рыхлыми отложениями (2) Стрелкой показано направление падения, цифрой - угол наклона сместителя
	Минерализованные зоны дробления и трещиноватости
	Геофизические аномалии неустановленной природы: оси зон проводимости по данным метода ВП СДВР (1), аномалии МПП (2)
	Наклонное залегание пластов
	Наклонное залегание флюидальности пород
	Места отбора проб на абсолютный возраст и его числовое выражение, млн.лет
	Праворурийское
	Месторождение олова разведанное с промышленными запасами руд
	Двойное Рудные проявления олова перспективно оцененные
	Рудные проявления недостаточно изученные с невыявленными перспективами
	Сбоку ведущие компоненты, внизу - сопутствующие
	Комплексные рудные проявления
	Россыпное месторождение касситерита, разрабатываемое открытым способом

Продолжение рис. 2. Условные обозначения к геологической карте

Основными структурными элементами рудного поля являются разрывные нарушения субширотного и северо-западного простирания. Эти нарушения являются составными частями двух крупных рудоносных тектонических структур, на пересечении которых размещается месторождение (рис. 3).

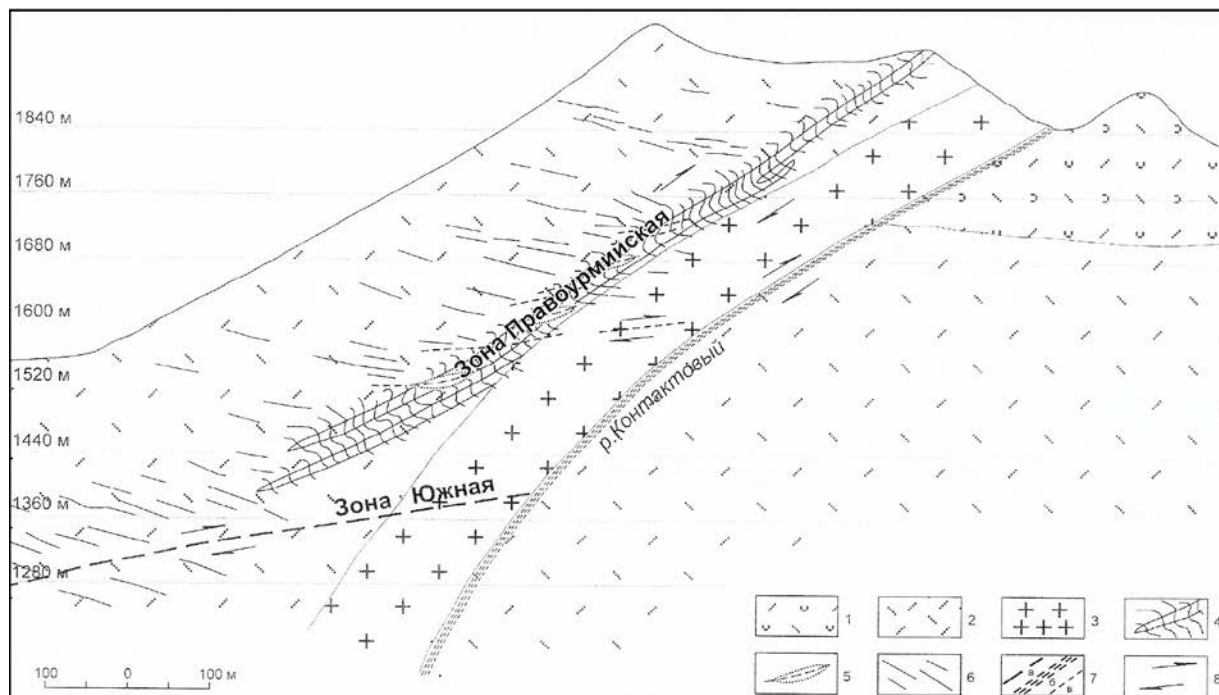


Рис. 3. Обобщенный схематический разрез Правоурмийского месторождения (Ханчук, 2006). 1 - туфы риолитов и риолито-дацитов, 2 - риолиты, 3 - гранит-порфиры, 4 - зона развития флексуорообразных трещин отдельности, концентрирующих оруденение, 5 - отдельные относительно крупные линзовидные тела кварц-топазовых грейзенов с их продольными осями, 6 - области развития пологозалегающих трещин отдельности с рассеянной прожилковой минерализацией, 7 - тектонические нарушения: зона Южная (а), разлом Контактный (б), отдельные мелкие трещины отрыва (в), 8 - направление перемещений

В лежачем боку дайки установлена зона трещиноватости разлома Контактный, а в висячем – Правоурмийская рудовмещающая зона смятия, которая является основной рудовмещающей структурой [Геодинамика, магматизм и металлогения..., 2006].

1.4 Генезис месторождения и закономерности формирования рудной минерализации

Оловоносная система развивалась в области взаимодействия литосферных плит, что предполагает вероятную активную роль мантийного

материала в её генезисе. Предположительно, взаимодействие коры и мантии привело к образованию оловоносных магматических ассоциаций и формированию рудной зоны путём проникновения расплавов и флюидов вдоль глубинных коровых разломов [Gonevchuk et al. 2010].

Основными продуктивными образованиями рудной зоны являются кварц-топазовые грейзены. Они формировались в условиях интенсивного замещения вмещающих пород новообразованными минералами и отложения вещества в приоткрывшихся в этот момент трещинах. В участках значительного сгущения трещин вместо прожилково-жильного выполнения образовались сравнительно крупные тела оловоносных кварц-топазовых метасоматитов. Нередко также их линзы приурочены к пологим трещинам, пересекавшим зону смятия, вмещающую оруденение. Кварц-турмалиновые образования с касситеритом слагают жилы и прожилки, секущие кварц-топазовые грейзены. Мощность жил обычно 0,2-0,3 м, иногда достигает 1 м. маломощные жилы и прожилки турмалинитов залегают как в осевой части кварц-топазовых тел, так и в зальбандах. 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].

Молибденовый этап проявлен на глубоких горизонтах месторождения и представлен маломощными адуляр-кварцевыми прожилками с редкими зёрнами и чешуйками эпидота, сидерофиллита, хлорита, мусковита. В центральной части прожилков сосредоточены тонкие прерывистые выделения молибденита, а ближе к зальбандам обнаруживаются редкие зёрна шеелита, вольфрамита и висмутина. Убогая молибденовая минерализация нижних горизонтов не представляет промышленного интереса, однако, в рамках генезиса месторождения она хорошо изучена и описана в работах [Коростелев и др., 1994; Семяняк, 1997].

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. В касситерит-кварц-топазовую стадию образовалась основная масса касситерита и вольфрамита вместе с топазом, сидерофиллитом, флюоритом и некоторыми сульфидами, среди которых заметно преобладает арсенопирит. В конце этой стадии появляется борнит.

Кварц-турмалин-сульфидная стадия характеризуется широким развитием медных минералов, среди которых преобладает халькопирит. Одновременно отложилась большая часть борнита, сульфостаннатов меди и железа и минералов индия. Касситерит здесь чаще всего ксеногенный, и лишь малая часть его образовалась в результате распада сульфостаннатов. В этих рудах сосредоточена основная масса попутных висмута, индия и серебра, заметно повышающих ценность месторождения. Завершающие грейзеновый этап эпидот-хлоритовая и карбонатная стадии безрудные.

Пострудный антимонитовый этап проявлен в субмеридиональных трещинах с небольшой амплитудой, разрывающих отдельные участки оловоносной зоны. Он представлен тонкими жилами и прожилками с редкими раздувами (до 20 см) антимонита в сидерофиллитизированных риолитах. К этому же этапу относятся редкие выделения тетраэдрита, обнаруженных в оловоносных жилах вблизи субмеридиональных разрывов [Геодинамика, магматизм и металлогения..., 2006].

Важной особенностью рудно-магматической системы является развитие последовательно образующихся оловорудных топаз-сидерофиллитовых грейзенов, которые вмещают оруденение (рис.4). Акцессорные магматические и разностадийные гидротермальные минеральные комплексы обладают едиными геохимическими чертами и закономерно сменяют друг друга во времени. Наблюдается наследование

горными породами каждой стадии минералого-геохимических особенностей пород предыдущей серии. Содержание и разнообразие минералов Sn, As и Вi резко возрастают при переходе от магматической стадии к гидротермальной и затем сокращаются [Алексеев, 2017].

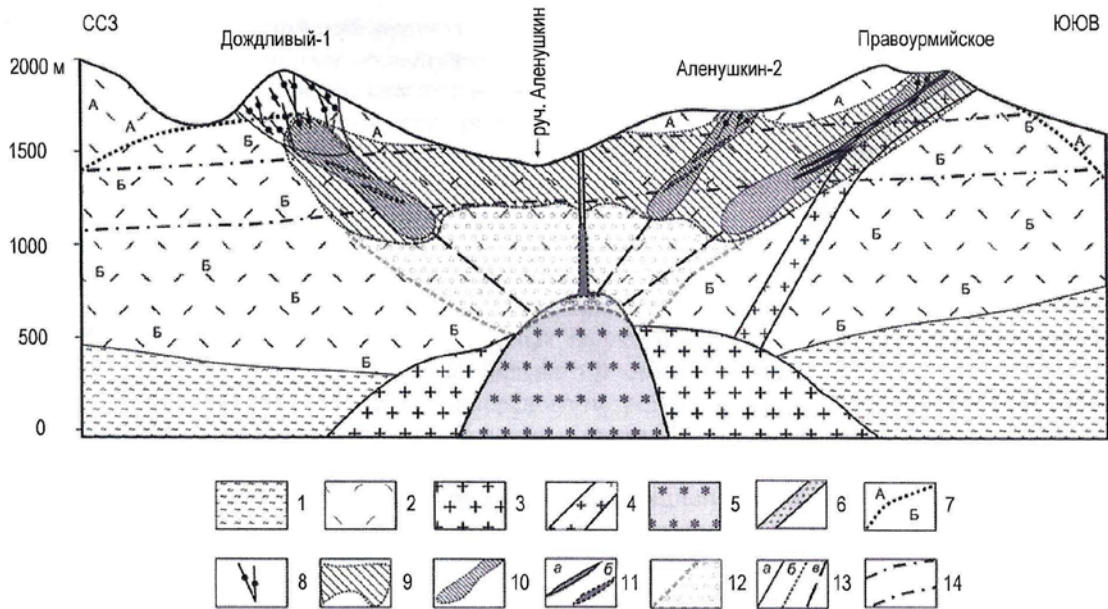


Рис.4. Верхний ярус Верхнеурмийской рудно-магматической системы (Алексеев, 2017). 1 – кристаллические сланцы, 2 – риолитовые игнимбриты, 3 – апикальный выступ биотитовых лейкогранитов Верхнеурмийского массива, 4 – дайка биотитовых гранит-порфиров, 5 – предполагаемая на глубине интрузия литий-фтористых гранитов, 6 – дайка сидерофиллит-альбитовых гранитов, 7 – граница зон региональных пропилитов: А – альбит-амфиболовых, Б – биотитовых, 8 – минерализованные зоны цвиттеров и турмалинитов нерасчленённые, 9, 10 – штокверки с ореолами цвиттеров сидерофиллит-топаз-кварцевой фации: умеренные (9), интенсивные (10), 11 – рудные зоны цвиттеров сидерофиллит-топаз-кварцевой фации: установленные (а) и предполагаемые на глубине (б), 12 – объёмная цвиттеризация, 13 – границы геологические (а), метасоматические (б), тектонические (в), 14 – границы зоны рудоотложения

Минералы халькофильных элементов образуются на всех стадиях магматического и постмагматического гидротермального процессов. Комплекс включает минералы Cu, Zn, Pb, In, Ag, количество которых последовательно возрастает к поздним стадиям гидротермального процесса. Типоморфными элементами халькофильной минерализации выступают Cu и In [Алексеев, 2017].

Возраст рудоносных Верхнеурмийских гранитов, определённый по изотопным данным разными авторами, составляет 94 млн.лет (Лебедев и др., 1997) или 98 млн.лет. (Крымский и др., 1997) и соотносится с цифрой 96

млн.лет (Гоневчук и др.,1998). Таким образом формирование рудоносных грейзенов следовало за становлением гранитов с перерывом, не превышающим 6 млн. лет [Гоневчук и др., 1998]. Возраст ранней Sn-W минерализации 95,6 млн.лет. Наиболее молодая сульфидная минерализация на месторождении, в экзоконтактовой зоне гранитов, сформировалась около 51 млн.лет назад, т.е. на 40-45 млн.лет позднее главной стадии оруденения [Гавриленко и др., 1997]. Следовательно, наблюдается постепенное смещение во времени фронта образования высокотемпературной редкометалльной минерализации от периферии к центру гранитного массива с параллельной сменой ее более низкотемпературным сульфидным оруденением. Гранитоиды и флюиды, сформировавшие редкометалльное оруденение, возникли под влиянием единого длительно существовавшего глубинного источника. Выплавление гранитов в коре и дальнейшее функционирование гидротермальной системы происходило под воздействием потока флюидов мантийного происхождения.

Выводы по главе

Месторождение находится в пределах Хингано-Охотского вулканоплутонического пояса, который интерпретируется как ареальная область магматизма возникшая обстановке трансформной континентальной окраины с формированием «slab-window» в её центральной части [Родионов, 2003]. Рудное поле месторождения сложено породами позднемелового баджальского вулканоплутонического комплекса, включающего вулканиты, субинтрузивные (экструзивные) и интрузивные образования. Месторождение имеет сложный многостадийный генезис. Основными продуктивными образованиями рудной зоны являются кварц-топазовые грейзены.

ГЛАВА 2. МИНЕРАЛЬНЫЙ И ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВЫ РУДЫ ПРАВОУРМИЙСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Для достижения более полного извлечения ценных компонентов из руды необходимо детальное изучение её вещественного состава, текстурно-структурных особенностей, физических свойств слагающих её минералов и степени их контрастности. Минералогические исследования лежат в основе изучения вещественного состава, структуры и текстуры руды, выбора направлений и методов подготовки сырья к переработке, технологий обогащения и металлургии [Башлыкова и др., 2005]. Изучение вещественного состава руд, характера минеральных ассоциаций, размеров кристаллов и агрегатов минералов имеет определяющее значение в создании оптимальной технологии переработки минерального сырья, обеспечивающей, в свою очередь, высокую комплексность, вплоть до его безотходного использования. Минералого-технологические и промышленные классификации руд позволяют на основе параметров вещественного состава прогнозировать схемы и результаты обогащения [Кушпаренко, 1997].

Работы по изучению вещественного состава в рамках исследования на обогатимость руды ведутся с 2015 года в лаборатории ООО ПК «Спирит». За этот период было изучено 5 технологических проб руды. Шифры проб приведены в таблице 1. Точки отбора проб из рудных блоков указаны на рисунке 5.

Таблица 1. Шифры технологических проб по годам исследований

Годы выполнения исследований	2015	2016	2017	2018
Шифры проб	РПО	ТП-1, ТП-2	БТ-2	ТП-4

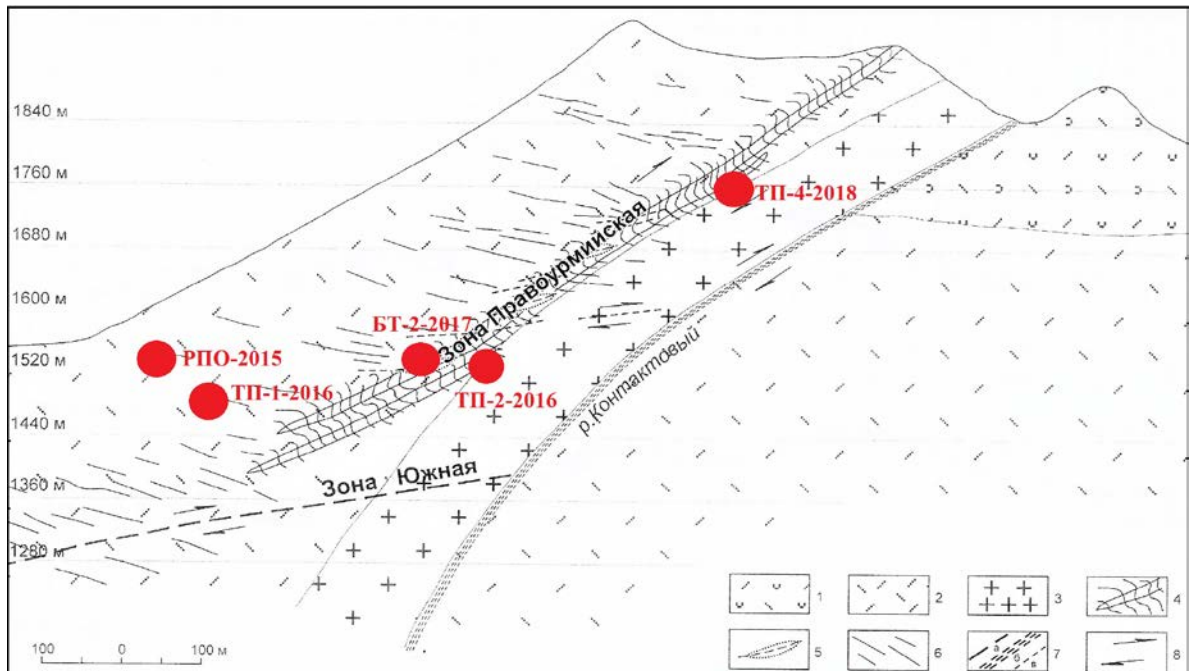


Рис.5. Точки отбора проб руды. 1 - туфы риолитов и риолито-дацитов, 2 – риолиты, 3 – гранит-порфиры, 4 – зона развития флексуорообразных трещин отдельности, концентрирующих оруденение, 5 – отдельные относительно крупные линзовидные тела кварц-топазовых грейзенов с их продольными осями, 6 – области развития пологозалегающих трещин отдельности с рассеянной прожилковой минерализацией, 7 – тектонические нарушения: зона Южная (а), разлом Контактный (б), отдельные мелкие трещины отрыва (в), 8 – направление перемещений

2.1 Химический состав руды

Для изучения химического состава проб были выполнены рентгеноспектральный, рентгенофлуоресцентный, гравиметрический и атомно-эмиссионный анализ с индуктивно связанной плазмой (ICP-AES). Результаты химического анализа представлены в таблице 2. Пробы руды близки по химическому составу. Основными компонентами, входящими в состав проб, являются оксиды кремния, алюминия, магния при значительном преобладании по массе оксида кремния. Общим для проб также является то, что рудообразующие компоненты в них представлены оловом, медью и мышьяком. Неблагоприятным фактором при переработке изучаемых проб руды является присутствие мышьяка, который затрудняет получение высококачественных оловянных концентратов, строго регламентированных по его содержанию. Мышьяк присутствует в них в разных количествах. В количестве 1,42 и 1,24 % он содержится в пробах ТП-1 и ТП-2 соответственно, тогда как пробы РПО и ТП-4 отмечаются более высоким

содержанием мышьяка – 5,13 и 4,41 % соответственно. Самое высокое содержание мышьяка установлено в пробе БТ-2 – 8,31 %.

Таблица 2. Химический состав проб исходной руды

Компоненты	Массовая доля, %				
	РПО	ТП-1	ТП-2	БТ-2	ТП-4
SiO ₂	63,20	73,90	73,80	75,10	62,90
Al ₂ O ₃	12,30	6,20	4,68	6,30	13,0
TiO ₂	0,08	0,16	0,09	0,16	0,14
CaO	2,10	2,80	2,62	2,11	2,51
MnO	0,12	0,11	0,08	0,083	0,07
MgO	1,61	0,33	0,23	0,155	0,158
P ₂ O ₅	0,09	0,05	0,018	0,036	0,036
K ₂ O	0,63	1,40	0,98	1,22	1,10
Na ₂ O	0,10	0,43	0,40	0,189	0,218
Sn	1,23	0,61	3,21	0,42	1,71
WO ₃	0,105	0,026	0,091	0,15	0,08
Fe	5,18	5,10	2,95	5,60	5,03
Cu	0,42	0,44	0,16	0,235	0,294
Pb	0,0005	<0,0003	0,0008	0,0008	<0,0003
Zn	0,0087	0,011	0,007	0,0054	0,0120
As	5,13	1,42	1,24	8,31	4,41
S _{общ.}	1,00	1,00	0,43	-	0,78
B	0,50	0,001	0,01	<0,0005	<0,0005
Sb	0,0015	0,0046	0,0053	0,0076	0,025
Ba	He обн.	0,029	0,015	0,0160	0,015
Be	0,0004	0,0004	<0,0002	<0,0002	<0,0002
Bi	0,0400	0,0038	0,0110	0,0160	0,0087
Cd	He обн.	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002
Co	0,0008	0,0004	0,0007	0,0007	0,0004
Cr	0,0010	0,0049	0,0046	0,0004	0,0010
Hg	He обн.	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005
La	He обн.	0,003	0,0017	0,00024	0,0024
Mo	0,0005	0,0004	0,0007	0,0004	0,0004
Ni	0,0020	0,0023	0,0021	0,0011	0,0006
Sc	He обн.	0,0004	0,0002	0,0002	0,0003
Se	He обн.	0,0008	<0,0005	0,0021	0,0013
Sr	He обн.	0,0045	0,0041	0,0019	0,0025
Te	He обн.	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005
V	He обн.	0,0012	0,0007	0,0008	0,0008
Y	0,0030	0,0016	0,0014	0,0011	0,0015
Zr	0,0100	0,006	0,0019	0,0031	0,0024

Содержание меди в пробах РПО и ТП-1 практически одинаково - 0,42 и 0,44 % соответственно. В пробах БТ-2 и ТП-4 медь содержится в количестве 0,23 и 0,29 %. Наиболее низкие концентрации меди отмечаются в пробе ТП-2 – 0,16 %. В небольшом количестве в пробах присутствует вольфрам. Содержания цинка и свинца составляют лишь тысячные или сотые доли процента.

Основным промышленно-ценным компонентом на месторождении является олово. Полученные содержания олова позволяют отнести руды к богатым (РПО, ТП-2 и ТП-4, с содержанием олова, %: 1,23, 3,21 и 1,71 соответственно) и рудам среднего качества (ТП-1 и БТ-2 с содержанием олова, %: 0,61 и 0,42 соответственно) [Методические рекомендации..., 2007].

2.2 Минералогические исследования

2.2.1 Петрографические и минераграфические исследования

Вмещающие породы представлены в разной степени измененными в процессе грейзенизации вулканитами кислого состава. Цвет пород от светло-серого до тёмно-серого. Текстура пород неоднородная, пятнистая, прожилковая, брекчиевидная, рассланцованная. Структура разномерная, от тонко- до среднезернистой, участками порфиристая. Рудная минерализация отмечается в виде прожилково-вкрапленных и гнездовидных выделений касситерита, минералов мышьяка (арсенопирита и лёллингита), вольфрамита и минералов меди (халькопирита и борнита). Размер отдельных зерен рудных минералов иногда достигает 5,0 мм, видимая мощность скоплений доходит до 60 мм (рисунки 6-10).

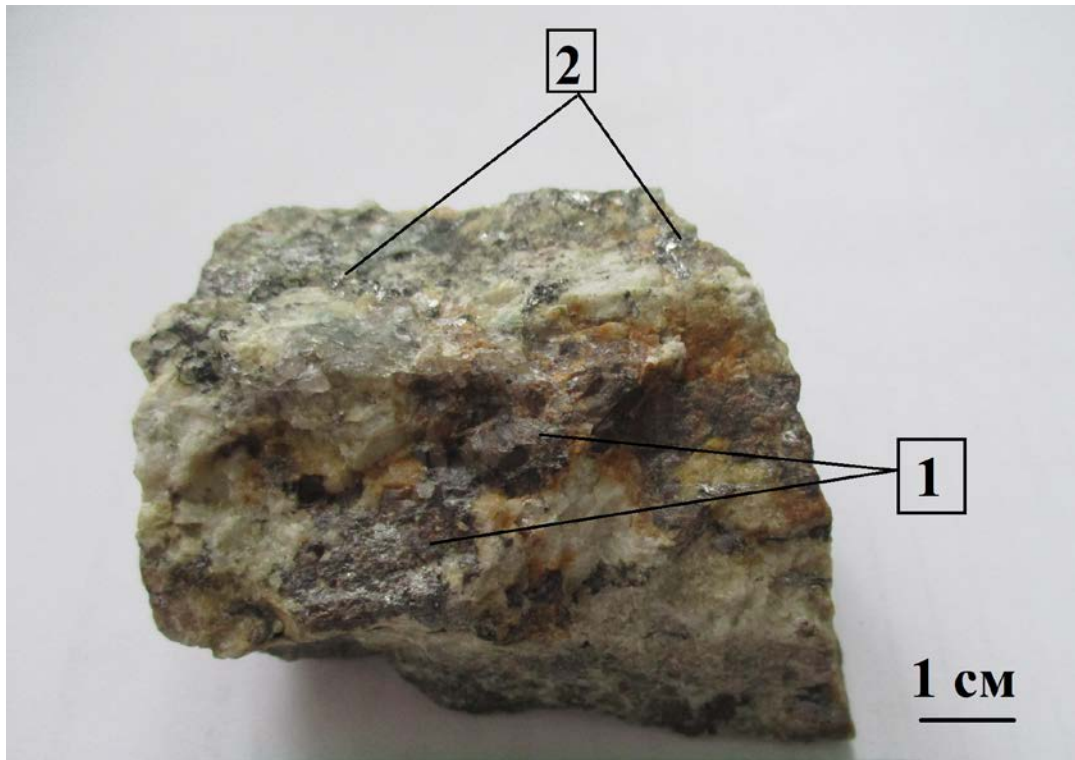


Рис. 6. Топаз-кварцевый грейзен с гнездовидными выделениями касситерита (1) и вкрапленностью арсенопирита и лёллингита (2)

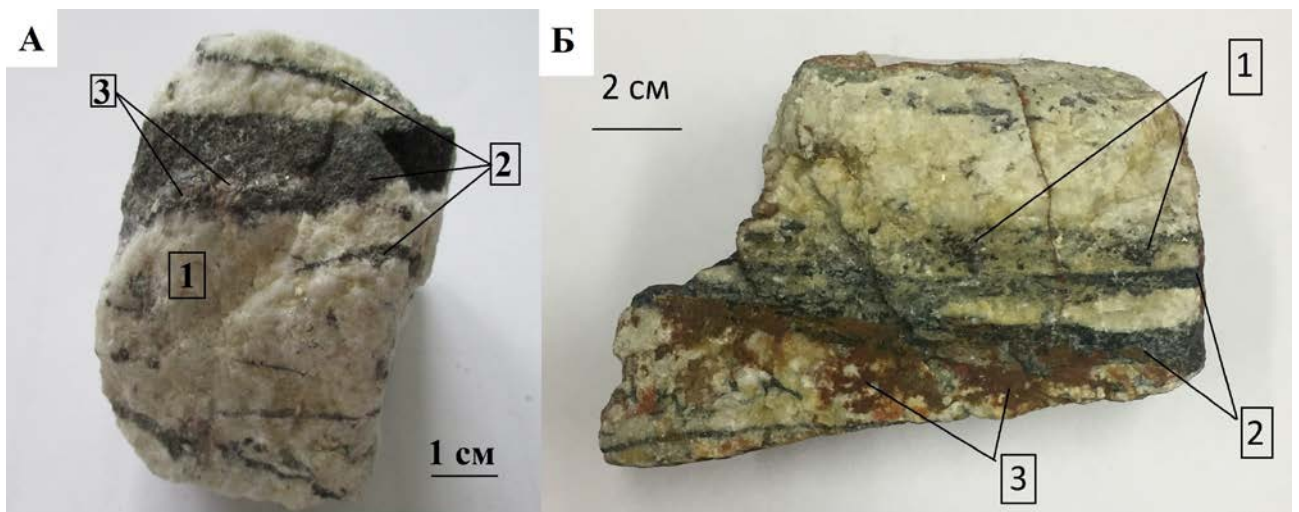


Рис. 7. А - топаз-кварцевый грейзен (1) с прожилками турмалина (2) и вкраплениями касситерита (3), Б - кварц-топазовый грейзен с прожилками турмалина (2), гнездовидными скоплениями касситерита (1) и гидроксидами железа (3)

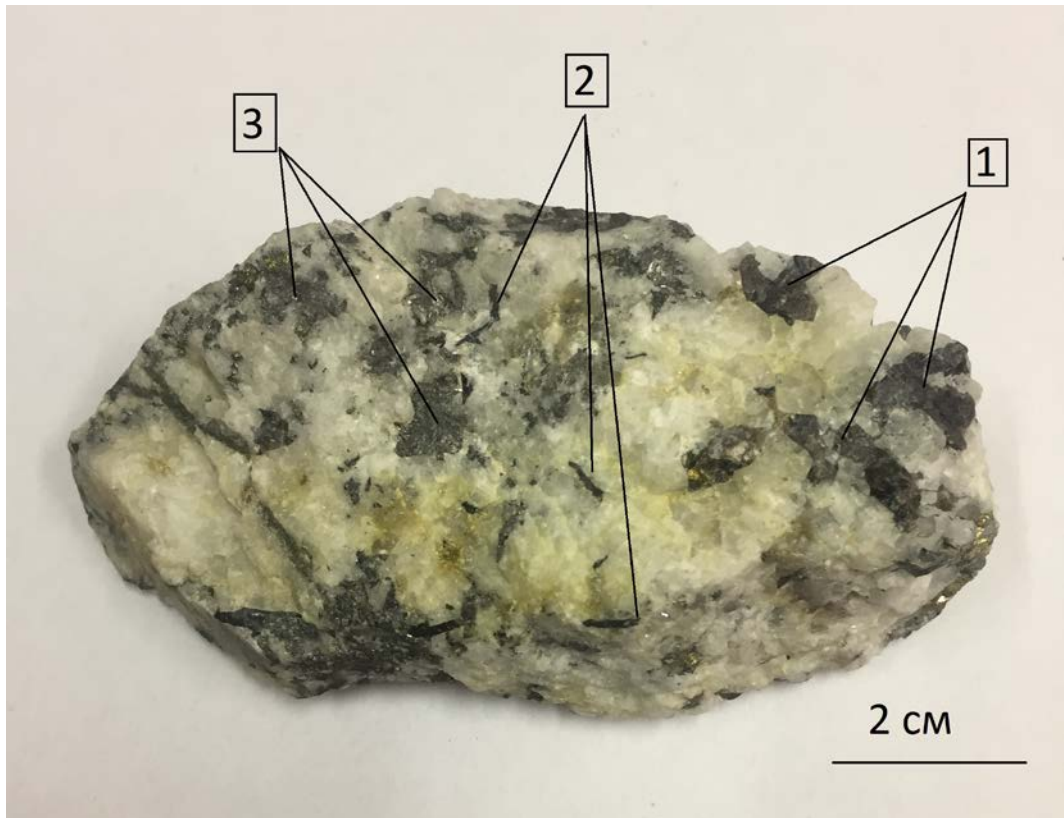


Рис.8. Кристаллы касситерита (1), вольфрамита (2) и скопления арсенопирита и лёллингита (3) в кварц-топазовом грейзене

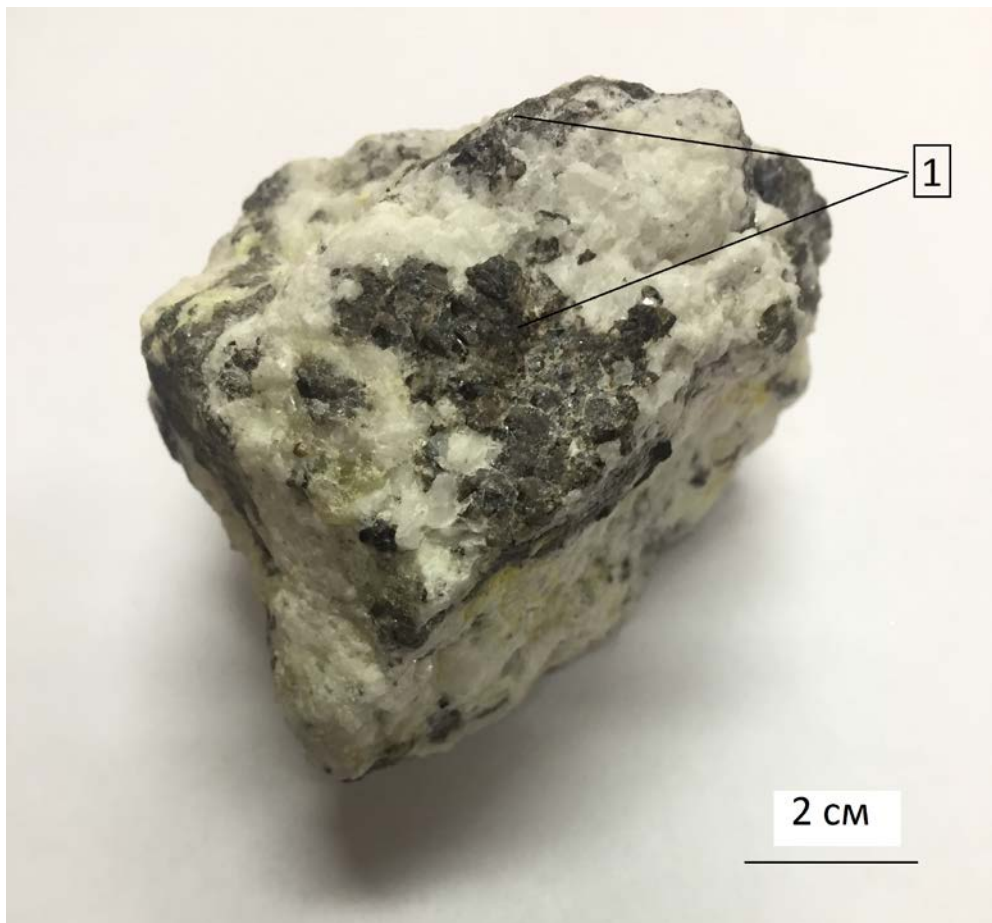


Рис. 9. Гнездовидное скопление зёрен касситерита (1) в кварц-топазовом грейзене

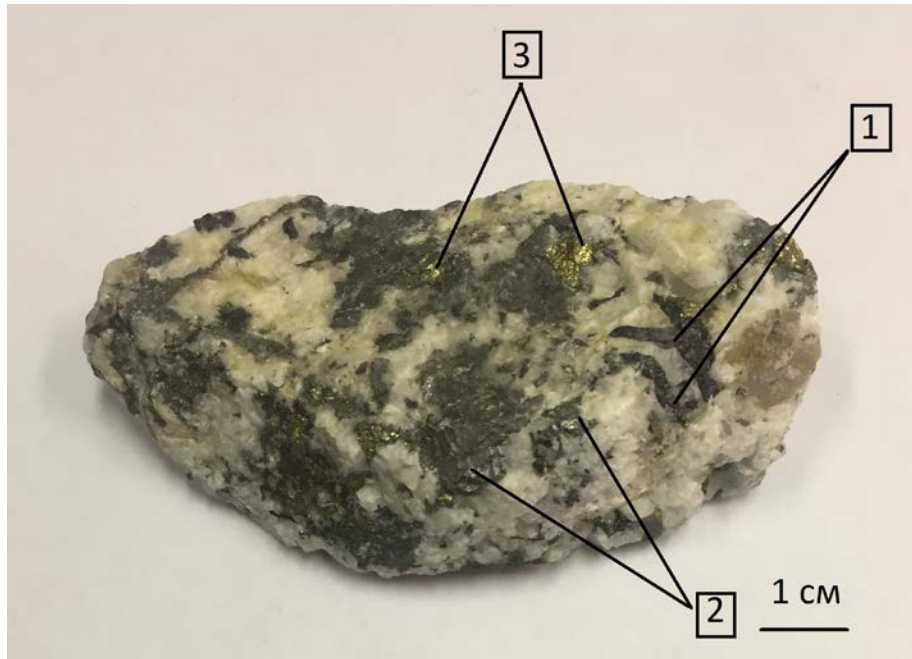


Рис. 10. Крупные призматические зёрна вольфрамита (1), гнёзда арсенопирита и лёллингита (2) и халькопирита (3) в кварц-топазовом грейзене

Среди медных минералов преобладающее значение имеют халькопирит и борнит, которые визуализируются в виде сплошных масс, прожилков и гнездовидных скоплений (рис.11-13).

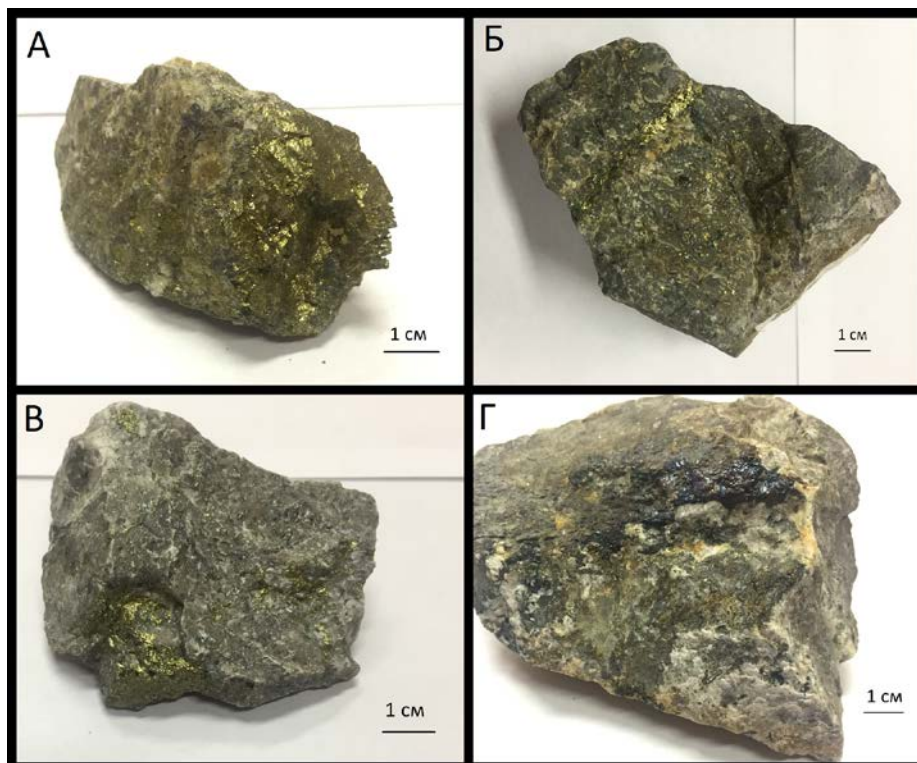


Рис. 11. Штуфные образцы кварц-топазового грейзена с халькопиритом (А – сплошные массы, Б - прожилки, В – гнездовидные скопления) и борнитом (Г)

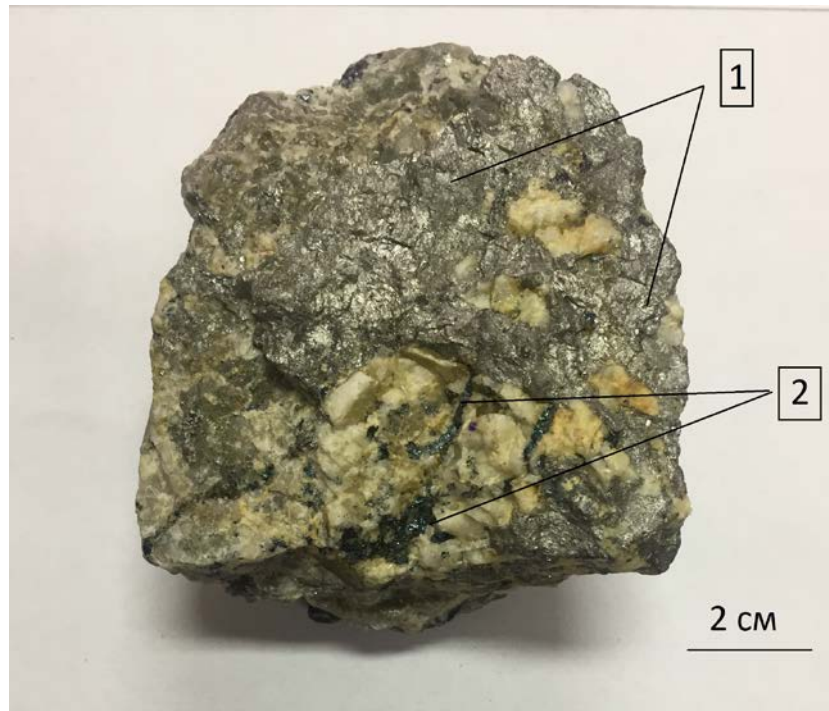


Рис. 12. Кварц-топазовый грейзен с прожилками арсенопирита (1) и борнита (2)



Рис. 13. Скопления борнита во вмещающих породах месторождения

При микроскопическом исследовании для метасоматически измененных пород характерна пятнистая, неоднородная, прожилково-вкрапленная, участками массивная, сланцеватая, ориентированная микротекстура.

Микроструктура – гетеробластовая, лепидо-гранобластовая, реликтовая порфириовидная, катакластическая. Порода состоит из неоднородного разномасштабного агрегата кварца, топаза, турмалина, а также полевых шпатов, флюорита, серицита, биотита, касситерита, рудных минералов, которые образуют мономинеральные скопления, либо находятся в тесном срастании между собой (рис. 14-17).

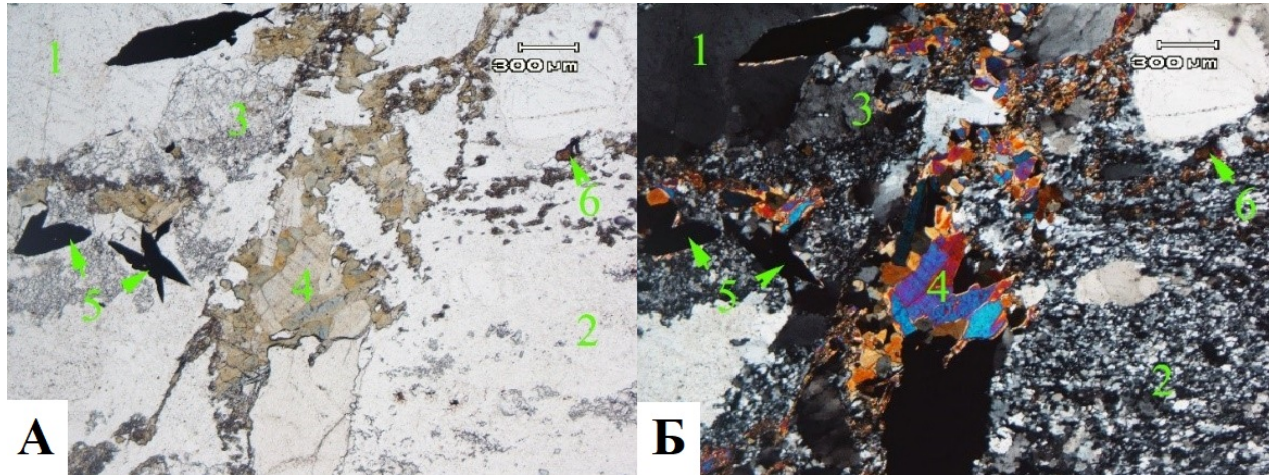


Рис. 14. Микрофотография фрагмента прозрачного шлифа. Реликтовые порфириовые выделения кварца (1) в неоднородной основной массе тонкозернистого кварца (2), топаза (3), турмалина (4) с вкраплениями рудного минерала (5) и касситерита (6)

А – николи ||, Б – николи Х

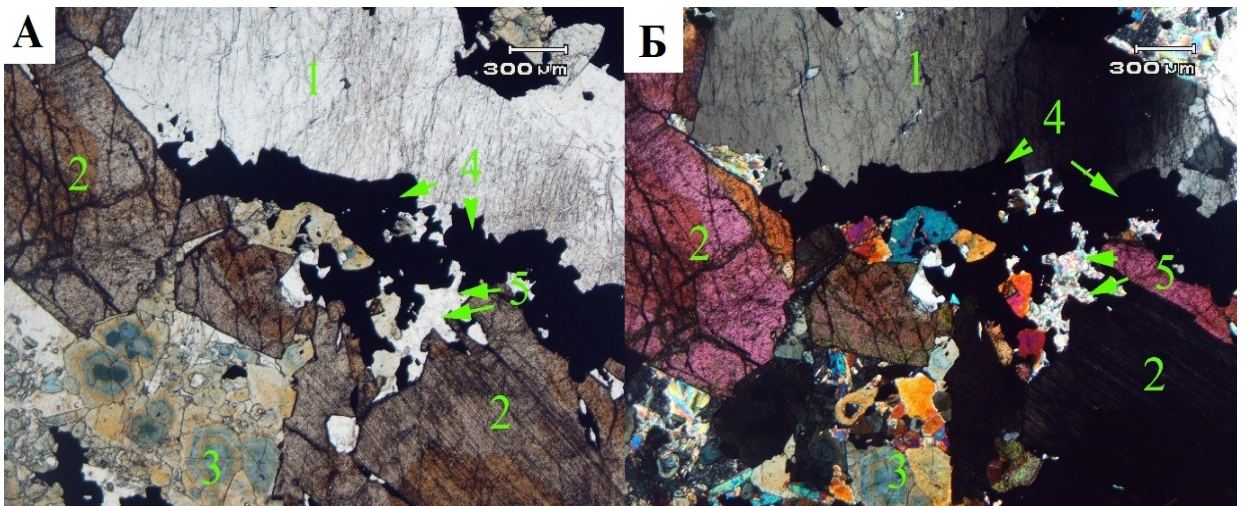


Рис. 15. Микрофотография грейзена. Кристаллически-зернистый топаз (1) в тесном срастании с касситеритом (2), турмалином (3), рудным минералом (4) и серицитом (5).

Прозрачный шлиф. А – николи ||, Б – николи Х

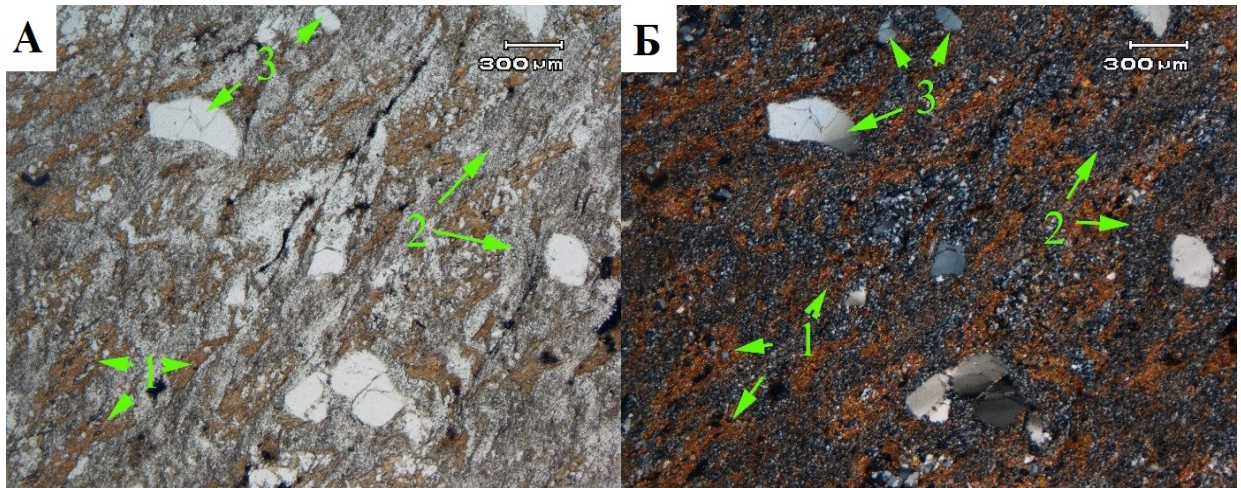


Рис. 16. Микрофотография грейзена. Ориентированные тонкочешуйчатые скопления биотита и серицита (1), линзовидные агрегаты преимущественно кварц-полевошпатового состава (2) и катаклазированные реликтовые фенокристаллы кварца (3). Прозрачный шлиф. а – николи ||, б – николи Х

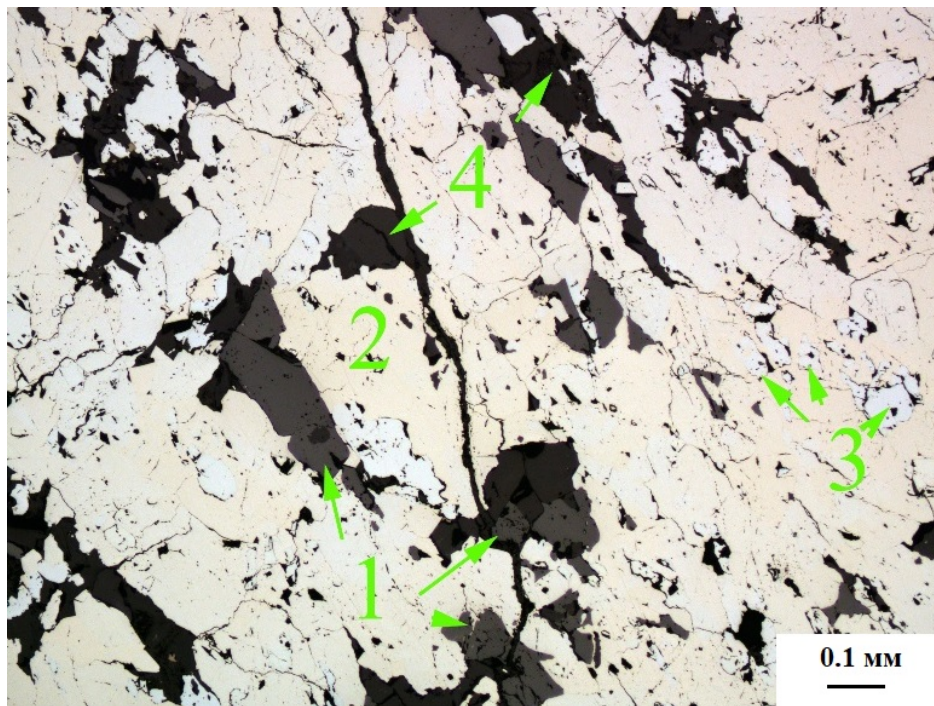


Рис. 17. Микрофотография массивных скоплений рудных минералов, в которых отмечается тесное срастание касситерита (1) с арсенопиритом (2), лёллингитом (3), топазом (4). Полированный шлиф. Николи ||

Вольфрамит, являющийся попутным ценным компонентом руды, ассоциирует с арсенопиритом и лёллингитом (рис. 18).

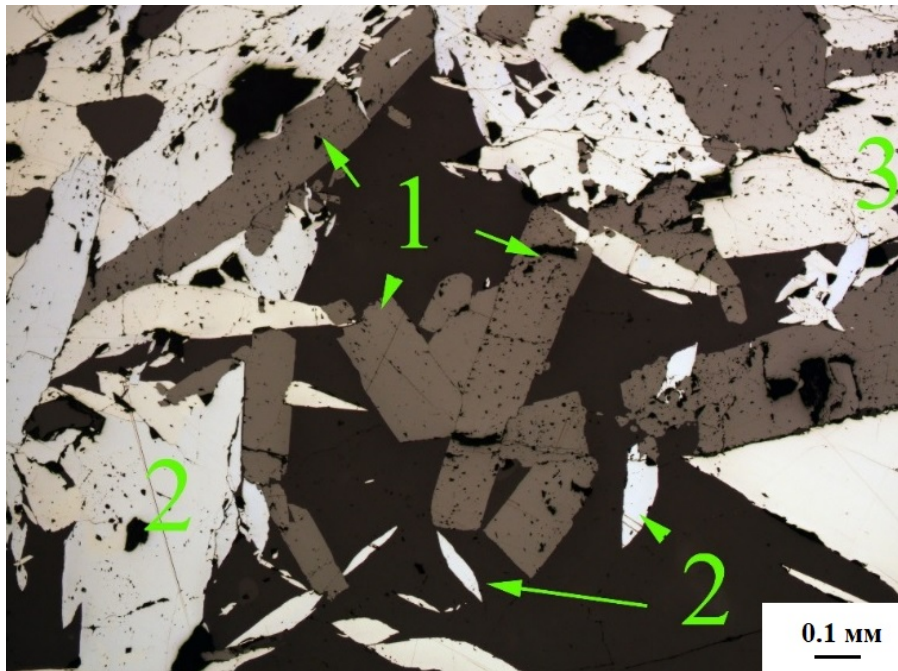


Рис. 18. Микрофотография призматических зерен вольфрамита (1), которые находятся в тесном срастании с копьевидными выделениями лёллингита (2), арсенопиритом (3) и породообразующими минералами (тёмно-серое). Полированный шлиф. Николи ||

Минералы меди – халькопирит и борнит образуют структуры распада твердых растворов (рис. 19). Часто по ним развивается ковеллин. С медной минерализацией ассоциирует станнин – сульфостаннат железа и меди (рис. 19, 20).

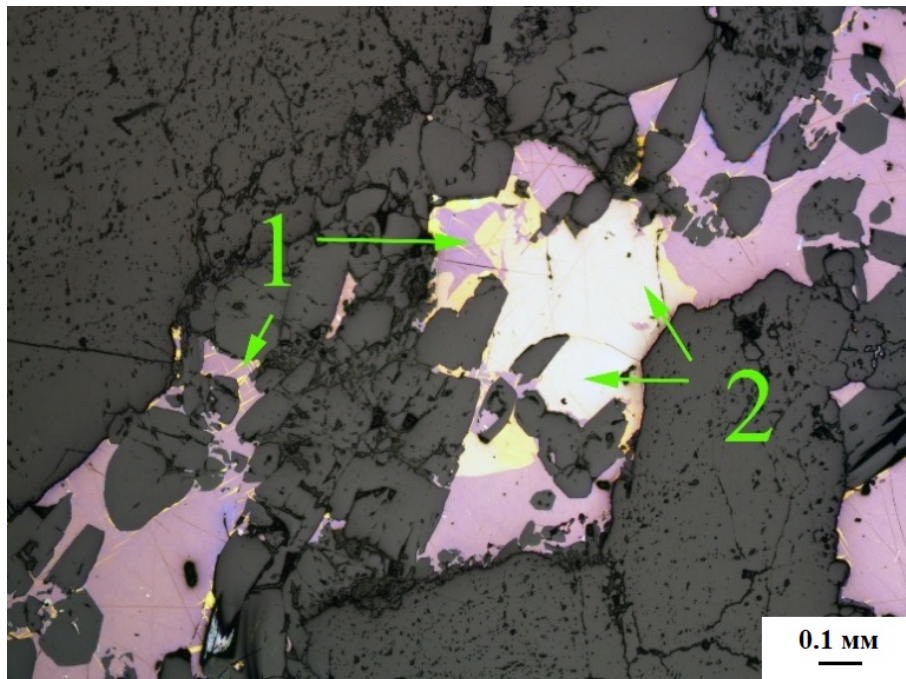


Рис. 19. Микрофотография брекчированного прожилка топаза с выделениями борнита и халькопирита (1), станнина (2). Полированный шлиф. Николи ||

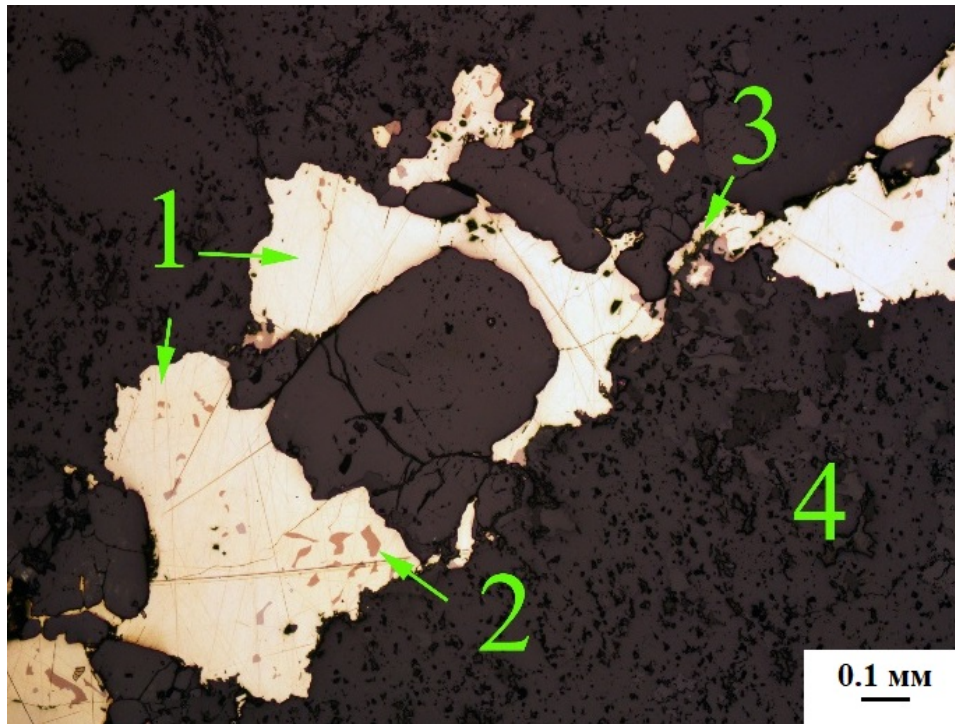


Рис. 20. Микрофотография фрагмента полированного шлифа. Халькопирит (1) с вкрапленностью борнита (2) и выделениями станнина (3) в топазе (4). Николи ||

При изучении пород из технологических проб руды отмечено, что минералы проб в целом имеют схожие морфологические и гранулометрические характеристики. Краткое описание минералов руды приведено ниже.

Кварц (рис. 14, 16) присутствует в виде трех генераций: реликтовых фенокристаллов, микролитов в основной массе породы, гранобластового агрегата в микротрещинах. Размер фенокристаллов кварца от 0,2 мм до 5,0 мм. Они зачастую катаклазированы. Микролиты кварца в основном имеют изометричную форму с неровными краями, их размер сотые доли миллиметра.

Топаз (рис. 14, 15) образует тонкозернистые выделения или крупные (до 5 мм в длину) призматические зёрна.

Турмалин (рис. 14, 15) в виде удлиненно-вытянутых, иногда деформированных призматических зёрен, образует прожилки, либо находится в тесном срастании с топазом, касситеритом, рудными минералами, серицитом, флюоритом. Размер отдельных зерен турмалина колеблется от 0,01 до 0,5 мм, мощность видимых прожилков до 20 мм.

Флюорит наблюдается в виде отдельной вкрапленности, микропрожилков, скоплений в сростках с кварцем, топазом, турмалином, выполняет отдельные удлиненные полости, напоминающие миндалины неправильной формы. Размер зерен от 0,01 до 1,0 мм.

Полевые шпаты отмечаются в породах, слабо затронутых метасоматическими процессами. Они отмечаются в виде агрегатов неправильных изометричных зерен с микровключениями серицита и кварца. Размер видимых выделений 0,05 – 0,3 мм. В процессе грейзенизации полевые шпаты прорастаются и замещаются турмалином и топазом.

Касситерит наблюдается в виде ксеноморфных зерен и их гнездовидных скоплений, реже отмечаются кристаллы пирамидально-призматического облика и их двойники (рис.21-23). Размер зерен от 0,01 до 10,0 мм, с преобладанием в интервале 0,1 – 0,5 мм для руды пробы ТП-4, 0,01-0,05 мм для руды пробы БТ-2 и 1-2 мм для руды проб РПО, ТП-1,2. Размер видимых скоплений зёрен касситерита до 10 - 20 мм. Для касситерита характерна неравномерная, пятнистая, участками зональная окраска, от светло-желтой до темно-бурой. Касситерит находится в тесном сростании с кварцем, топазом, турмалином, арсенопиритом и лёллингитом.

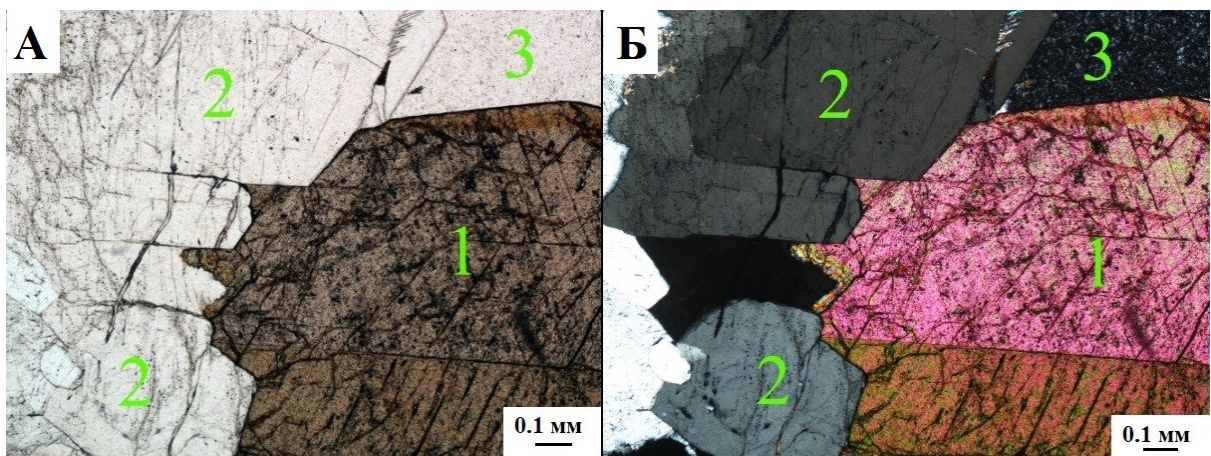


Рис. 21. Микрофотография фрагмента прозрачного шлифа. Двойник касситерита (1) в ассоциации с топазом (2), межзерновое пространство заполнено каолинитом (3). Прозрачный шлиф. А – николи ||, Б – николи X

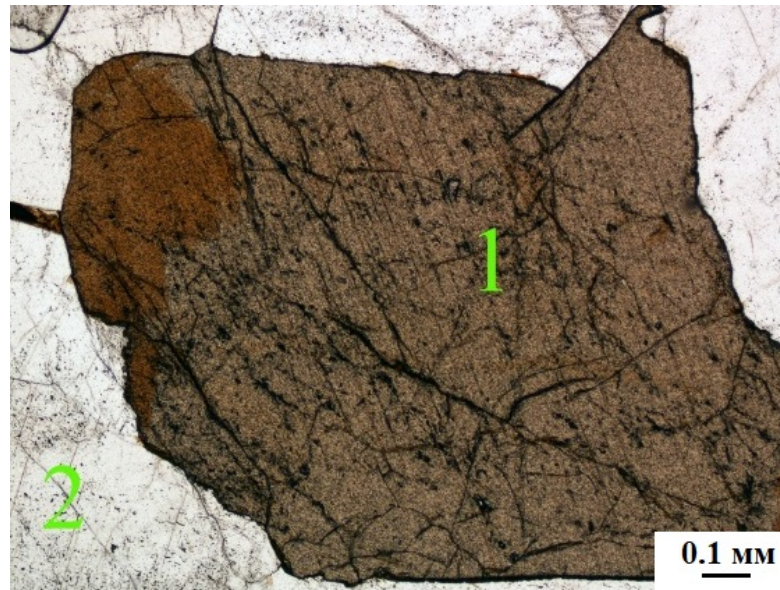


Рис. 22. Микрофотография фрагмента прозрачного шлифа Трещиноватое зерно касситерита (1) пятнистой окраски, в срastании с топазом (2). Прозрачный шлиф, николи ||

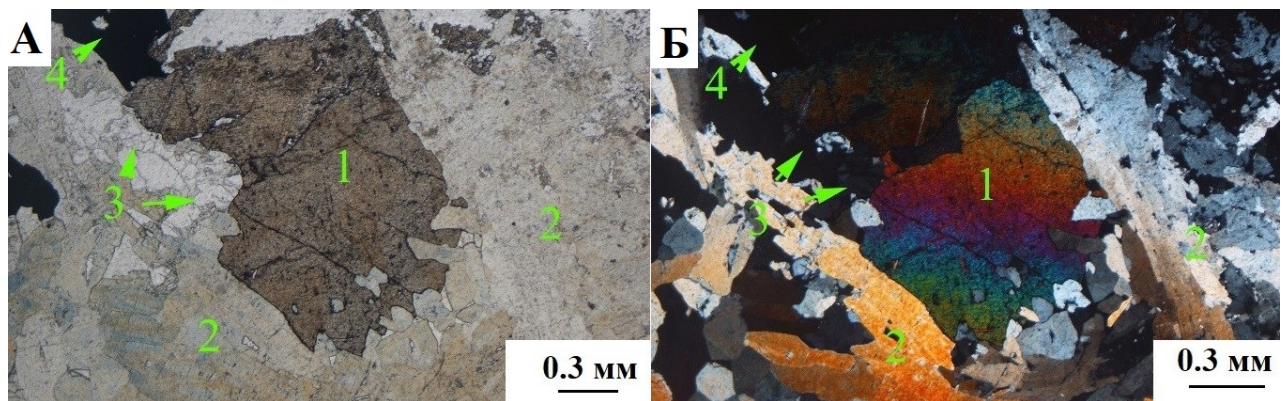


Рис. 23. Касситерит (1) в тесном срastании с турмалином (2), топазом (3) и рудным минералом (4). Прозрачный шлиф. а – николи ||, б – николи X

Арсенопирит образует неравномерную вкрапленность, прожилковые гнездовидные выделения в тесном срastании с лёллингитом, реже в виде мономинеральных скоплений во вмещающих породах. Арсенопирит наблюдается в виде ромбовидной, призматической или неправильной формы зёрен с ситовидной микроструктурой и их срastаний с кварцем, топазом, касситеритом и лёллингитом. Размер выделений от 0,01 до 1,0 мм, с преобладанием зерен в интервале крупности от 0,05 до 0,5 мм. Мощность видимых скоплений до 60 мм. Крупные зерна арсенопирита зачастую катаклазированы, иногда корродируются более поздними прожилковыми выделениями кварца, топаза, турмалина, касситерита. По микротрещинам арсенопирит частично замещается скородитом.

Лёллингит находится в тесной ассоциации с арсенопиритом. Для него наиболее характерны копьевидные выделения в виде отдельных зерен, их скоплений, однако чаще он находится в сростках с арсенопиритом. Размер зерен от 0,01 до 0,2 мм. По лёллингиту иногда развивается скородит в виде тонких пленок.

Халькопирит наблюдается в виде прожилково-вкрапленных выделений в сростках с *борнитом* в кварц-топазовом грейзене, а также образует секущие прожилки в рассланцованном грейзене в ассоциации с турмалином. Для него характерны ксеноморфные зерна, размером до 0,5 мм. Иногда по краям отдельных зерен халькопирит замещается ковеллином и халькозином.

Станнин образует ксеноморфные выделения, размером до 0,1 мм и находится в сростаниях с халькопиритом и борнитом. Кроме того, тонкие прерывистые каёмки станнина (до 10 мкм) отмечаются по краям отдельных зерен халькопирита.

Для *вольфрамит* характерны призматические зёрна и их сростки. Размер выделений от 0,02 до 1,0 мм, в основном десятые доли миллиметра. Вольфрамит приурочен к массивным выделениям мышьяковистой руды, где он находится в тесном сростании с арсенопиритом и лёллингитом.

Так как грейзенизация происходила в несколько этапов и сопровождалась неоднократными катакластическими воздействиями, по микротрещинкам в реликтовых фенокристаллах кварца, по плоскостям микротрещинок в породе образовались топаз, турмалин и серицит.

На основании петрографических и минераграфических исследований определён размер естественной вкрапленности ценного компонента, который является важнейшей технологической характеристикой, определяющей крупность граничного зерна при измельчении руды во избежание ошлавования его зёрен. Классификация исследуемой руды по вкрапленности выполнена в соответствии с методическими рекомендациями по применению классификации запасов месторождений и прогнозных ресурсов твердых полезных ископаемых Федерального государственного учреждения

«Государственная комиссия по запасам полезных ископаемых» (ФГУ ГКЗ) для оловянных руд [Методические рекомендации..., 2007]. В результате определения размеров естественной вкрапленности касситерита на Правоурмийском месторождении можно выделить следующие типы руд:

- 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.

2.2.2 Оптико - минералогический анализ проб дроблёной руды

Оптико-минералогический анализ дроблёных проб был выполнен на материале проб исходных руд, измельчённых до крупности менее 1 мм (БТ-2) и менее 2 мм (РПО, ТП-1, ТП-2, ТП-4), по методикам НСОММИ (научный совет по методам минералогических исследований) [Виды и последовательность..., 1990; Количественный минералогический анализ..., 1990; Оптико-минералогический анализ..., 2012]. Прозрачные минералы исследованы в иммерсионных препаратах. Для определения минерального состава материала диапазона крупности $-0,071+0,0$ мм, а также для определения минеральных видов минералов мышьяка применялся рентгенофазовый анализ методом порошковой дифракции.

Последовательность операций по определению минерального состава проб руды состояла в разделении исходного материала проб на классы крупности, с последующим фракционированием в тяжёлых жидкостях (удельный вес $2,89$ г/см³ и $4,0$ г/см³) и изучением распределения минералов по фракциям для каждого класса крупности. Содержания минералов в пробах руды приведены в таблице 3.

Таблица 3. Минеральный состав проб исходной руды

Минералы	Содержание, % мас.				
	РПО	ТП-1	ТП-2	БТ-2	ТП-4
1	2	3	4	5	6
Рудные минералы					
Касситерит	1,5	0,8	4,8	0,53	1,37
Станнин	0,2	-	ед.зн.	ед.зн.	ед.зн.
Вольфрамит	0,1	ед.зн.	0,1	0,04	0,04
Самородный висмут и минералы висмута	рзн	-	-	ед.зн.	ед.зн.
Арсенопирит	4,1	2,1	1,5	11,00	2,61
Лёллингит	4,4	1,2	0,4		2,30
Сульфиды меди (халькопирит, борнит)	0,7	0,5	ед.зн.	0,33	1,26
Молибденит	-	ед.зн.	-	-	-
Породообразующие минералы					
Кварц	47,0	22,4	34,8	26,32	23,69
Топаз	20,0	11,6	28,2	9,41	14,92
Полевые шпаты	-	0,2	0,4	0,22	0,73
Слюды и глинисто-слюдистые агрегаты	5,0	1,5	2,2	0,75	2,49
Флюорит	2,0	1,0	1,3	0,95	0,98
Турмалин	14,0	0,9	1,9	3,13	3,74
Карбонаты	0,5	ед.зн.	-		
Обломки пород	-	57,1	23,9	47,00	45,11
Акцессорные минералы					
Циркон, титанит, рутил, монацит	рзн	ед.зн.	ед.зн.	ед. зн	ед.зн.
Минералы зоны окисления					
Скородит	0,1	ед.зн.	ед.зн.	0,05	ед. зн
Гидроксиды железа	0,4	ед.зн.	0,1	0,02	0,65
Малахит	рзн	ед.зн.	ед.зн.	ед.зн.	ед.зн.
Ковеллин	В виде плёнок по халькопириту и борниту				
Всего:	100,0	99,3	99,6	100,00	99,93
ед.зн. – единичные зёрна, рзн – редкие зёрна					

Минералогическим анализом установлено, что в основной массе руда состоит из породообразующих минералов и их сростаний (обломки пород). Главными породообразующими минералами являются кварц, топаз второстепенным - турмалин. Главными рудообразующими компонентами являются арсенопирит, лёллингит и, в подчинённом количестве, сульфиды

меди (халькопирит, борнит, халькозин). Акцессорные минералы представлены цирконом, титанитом, рутилом и монацитом. Минералы зоны окисления образуются за счет вторичного изменения минералов руды. В основном это гидроксиды железа. По минералам мышьяка отмечается развитие плёнок скородита, по медным минералам – псевдоморфоз малахита и плёнок ковеллина.

Основным минералом-концентратором олова выступает касситерит. Содержание касситерита в руде месторождения непостоянно, что в целом коррелируется с данными химического анализа проб руды (см. табл. 2). Попутный ценный компонент вольфрамит устанавливается в единичных зёрнах или первых долях процента.

В результате изучения минерального состава можно сделать вывод, что Правоурмийское месторождение относится к олово-грейзеновому типу [Павловский, Печенкин, Луговская, 2015].

2.2.3 Изучение контрастности физических свойств минералов руды

Изучение контрастности физических свойств минералов проводилось путем выявления по справочным данным их основных технологических свойств – плотности и удельной магнитной восприимчивости.

Минералы руды по плотности условно можно разделить на три группы:

- Самые лёгкие минералы, обладающие плотностью менее 2,8 г/см³;
- Минералы с промежуточной плотностью в диапазоне 2,9-3,2 г/см³;
- Тяжелые минералы с плотностью 4,1-7,1 г/см³.

Особое место в ряду сравнения значений плотности занимают минералы промежуточной плотностью. Распределение минералов и минеральных агрегатов по фракциям плотности представлено в таблице 4 для каждого класса крупности на примере пробы ТП-4. Данные получены в результате гравитационного фракционирования классифицированного по крупности материала дроблёной руды и показывают возможность применения гравитационного разделения при обогащении данной руды [Берт, 1990]. Выходы каждой фракции плотности будут приблизительно

соответствовать выходам концентратов, промпродуктов и хвостов первичного гравитационного обогащения.

Основную массу лёгкой фракции ($<2.89 \text{ г/см}^3$) составляют кварц и обломки породы, состоящие из кварца, полевого шпата и слюды (рис.24). Минералы и сростки, обладающие такой плотностью, в процессе гравитационного обогащения руды будут распределяться в хвосты обогащения.

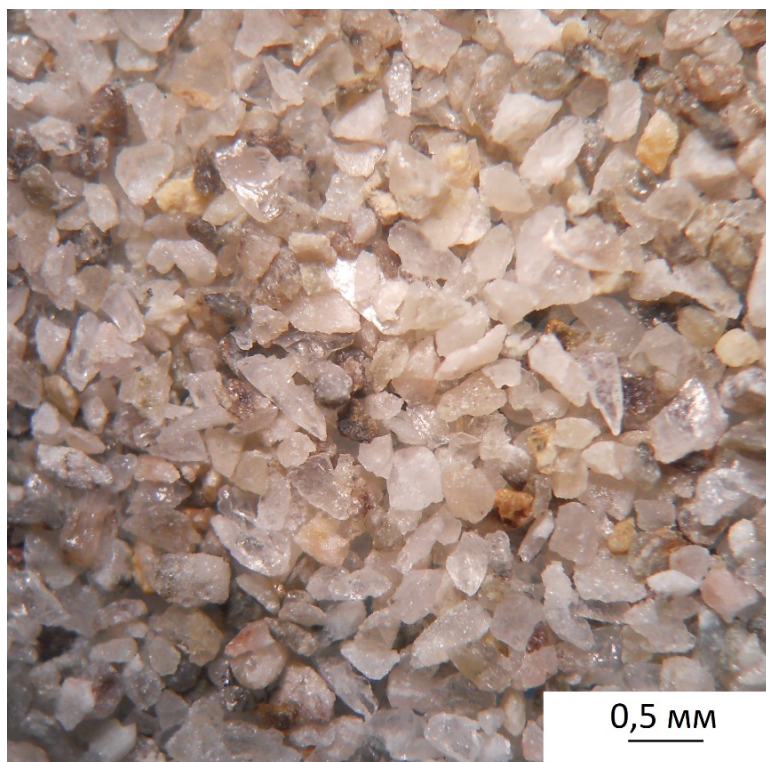


Рис.24. Лёгкая фракция. Кварц и кварц-полевошпат-слюдистые агрегаты

Промежуточная фракция плотностью $2.89-4.0 \text{ г/см}^3$ состоит преимущественно из топаза и турмалина, в подчинённом количестве присутствует флюорит (рис.25). Обломки породы топаз-турмалин-кварцевого состава (с преобладанием топазовой составляющей) в значимом количестве присутствуют в крупных классах диапазона крупности $-2+0,5 \text{ мм}$. Эта группа минералов при проведении гравитационного обогащения будет концентрироваться в промпродуктовой части. Минералы, обладающие такой плотностью, осложняют процесс их гравитационного отделения от касситерита, и потребуют дополнительных операций очистки касситеритового концентрата.

Таблица 4. Минеральный состав гравитационных фракций по классам крупности

Минерал	-2+1			-1+0,5			-0,5+0,315			-0,315+0,250		
	<2.89 г/см ³	2.89- 4.0 г/см ³	> 4.0 г/см ³	<2.89 г/см ³	2.89-4.0 г/см ³	> 4.0 г/см ³	<2.89 г/см ³	2.89- 4.0 г/см ³	> 4.0 г/см ³	<2.89 г/см ³	2.89- 4.0 г/см ³	> 4.0 г/см ³
	Выход фракций, %											
	69,40	21,64	8,96	66,21	24,08	9,71	64,79	25,59	9,62	62,14	27,85	10,01
	Содержание минерала в классе, %											
Касситерит			11,03			11,50			15,03			10,99
Сростки касситерита			2,85			1,38			0,86			0,56
Вольфрамит			0,61			0,61			0,69			0,47
Сульфиды меди			3,72			4,54			2,31			2,34
Арсенопирит			18,91			21,79			79,66			82,97
Лёллингит												
Топаз		50,77			60,99			62,96			72,19	
Флюорит		0,38			0,57			0,57		0,12	1,56	
Турмалин		0,71			0,54			2,16			7,36	
Гидроксиды железа								8,44			8,63	
Плагиоклаз	0,64			0,64			1,12			1,41		
Кварц	11,40			12,97			28,83			36,57		
Слюды								0,15				
Обломки пород	87,96	48,14	62,88	86,39	37,90	60,18	70,05	25,72	1,45	61,90	10,26	2,67
Всего:	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Таблица 4. Продолжение. Минеральный состав гравитационных фракций по классам крупности

Минерал	-0,250+0,125			-0,125+0,071			-0,071+0,040			-0,040+0,0		
	<2.89 г/см ³	2.89- 4.0 г/см ³	> 4.0 г/см ³	<2.89 г/см ³	2.89- 4.0 г/см ³	> 4.0 г/см ³	<2.89 г/см ³	2.89-4.0 г/см ³	> 4.0 г/см ³	<2.89 г/см ³	2.89- 4.0 г/см ³	> 4.0 г/см ³
	Выход фракций, %											
	57,91	31,16	10,93	54,79	33,12	12,09	49,79	39,49	10,72	61,15	34,38	4,47
	Содержание минерала в классе, %											
Касситерит			16,99			19,95			17,02			25,0
Сростки касситерита		0,23	0,30			0,13			Ед.зн.			
Вольфрамит			0,23			0,23			0,46			
Сульфиды меди			9,47			5,40			4,93		5,0	
Арсенопирит			72,61			74,29			77,59			30,0
Лёллингит												45,0
Борнит					2,80			12,23				
Топаз		66,71			64,83			51,95			25,0	
Флюорит	0,24	0,60		0,24	4,51		0,12	4,18			10,0	
Турмалин		22,60		0,10	22,35		0,11	23,46			20,0	
Магнетит				0,18								
Гидроксиды железа		8,83										
Калиевые полевые шпаты								0,16				
Кварц	34,64	1,03		26,36			42,05	4,91		90,0	25,0	
Плагиоклаз	1,50			2,32			5,13					
Пироксены							0,74					
Слюды	0,58			2,73	0,37		6,50	0,38		10,0	15,0	
Циркон					Ед.зн.							
Титанит					Ед.зн.							
Обломки пород	63,04		0,40	68,07	5,14		45,35	2,73				
Всего:	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0		100,0	100,0	100,0

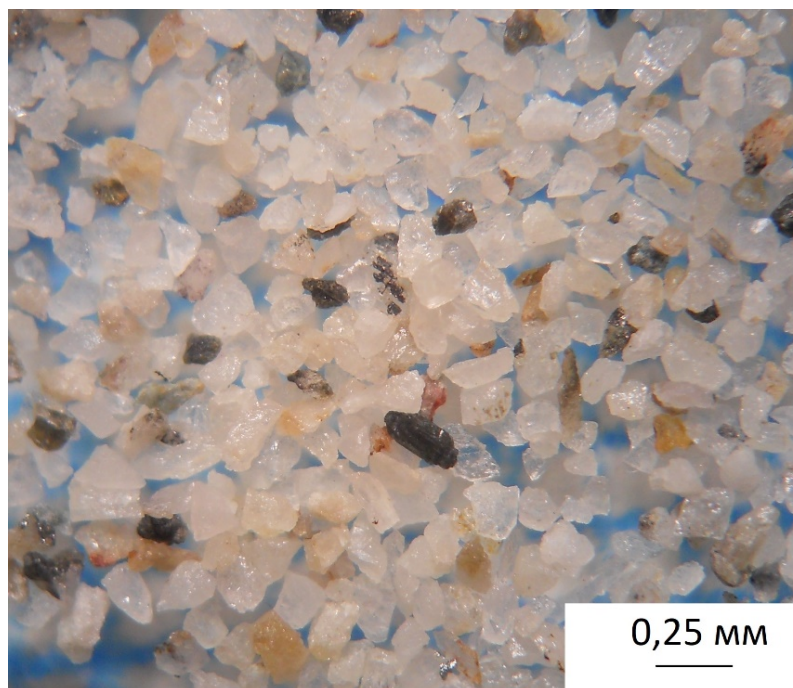


Рис. 25. Промежуточная фракция. Топаз, турмалин

Тяжелая фракция ($> 4.0 \text{ г/см}^3$) представлена в основной массе минералами мышьяка и касситеритом (рис. 26). В подчинённом количестве присутствуют сульфиды меди и сростки рудных минералов в крупных классах. Минеральный состав гравитационного концентрата будет соответствовать составу этой фракции плотности.

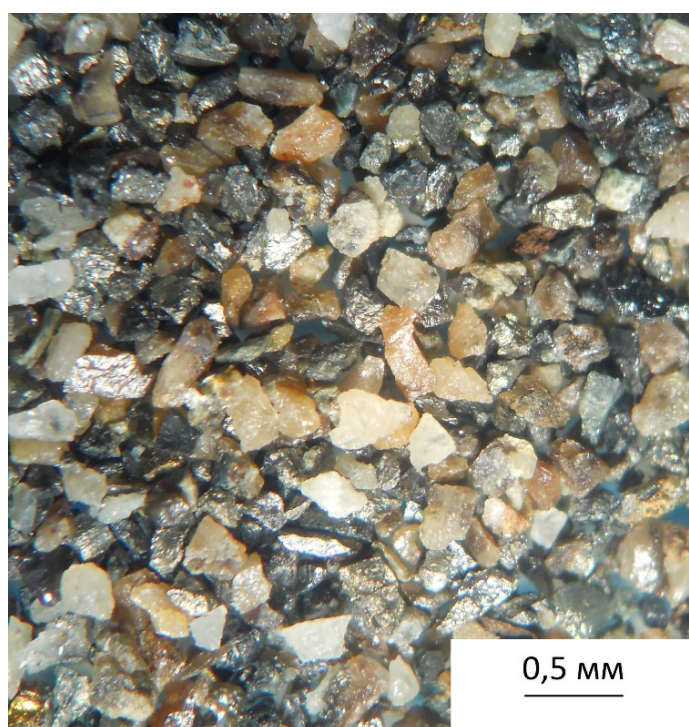


Рис. 26. Тяжелая фракция. Касситерит, минералы мышьяка, сульфиды меди

Анализ физических свойств минералов руды (таблица 5) свидетельствует о том, что наиболее контрастным показателем физических свойств минералов, слагающих руду, является плотность.

Таблица 5. Физические свойства основных минералов исследуемых проб

Минерал	Химическая формула	Плотность, г/см ³	Твердость по шкале Мооса	Удельная магнитная восприимчивость, $\chi \cdot 10^{-6}$ см ³ /Г
Касситерит	SnO ₂	6,8-7,1	6-7	-0,3 до 2,3
Вольфрамит	(Fe,Mn)WO ₄	6,7-7,51	4,5-5,5	34,4-100
Арсенопирит	FeAsS	5,9-6,3	5,9-6,3	-1,6-10
Лёллингит	FeAs ₂	7,0-7,4	7,0-7,4	0,6
Кварц	SiO ₂	2,5-2,8	7,0	-0,5
Топаз	Al ₂ [SiO ₄] [F, OH]	3,40-3,57	8,0	0,4
Флюорит	CaF ₂	3,1-3,6	4,0	-0,4
Турмалин	NaMg ₃ Al ₆ [Si ₆ O ₁₈]	2,9-3,27	7,0-8,0	0,2-3
Биотит	K(MgFe ²⁺) ₃ [AlSi ₃ O ₁₀] (OH, F) ₂	2,7-3,3	2-3	30-76
Мусковит	KAl ₂ [AlSi ₃ O ₁₀] (OH) ₂	2,7-3,1	2-3	3-5
Халькозин	Cu ₂ S	5,5-5,8	2,5-3,0	0,3-0,4
Борнит	Cu ₅ FeS ₄	4,9-5,3	3,0	7,4
Халькопирит	CuFeS ₂	4,1-4,3	3,0-4,0	0,8-4,5

Касситерит, вольфрамит, минералы мышьяка и меди по сравнению с породообразующими минералами имеют более высокую плотность, что позволит выделить их в черновой гравиконцентрат. Для получения оловянного концентрата, соответствующего требованиям, арсенопирит и сульфиды меди могут быть извлечены из черного концентрата при помощи методов флотации. С применением магнитной сепарации могут быть выделены вольфрамит, биотит и турмалин.

Выводы по главе

Правоурмийское месторождение относится к олово-грейзеновому типу. По содержанию олова руды месторождения можно классифицировать на богатые и руды среднего качества. Вмещающие породы представлены изменёнными в процессе грейзенизации вулканитами кислого состава. На этапе изучения кусковой и дроблёной руды оптическими методами выявлено,

что главным минералом-концентратом олова в рудах месторождения выступает касситерит, второстепенными – сульфостаннаты железа и меди. Содержание касситерита в рудах месторождения непостоянно. Рудообразующими компонентами на месторождении являются арсенопирит, лёллингит и, в подчинённом количестве, сульфиды меди (халькопирит, борнит, халькозин).

В результате определения размеров естественной вкрапленности касситерита на Правоурмийском месторождении можно выделить следующие типы руд: средне-тонковкрапленные, средневкрапленные и крупновкрапленные. 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]. Принадлежность некоторых минералов к конкретным видам определена по их химическому составу с помощью электронной таблицы [<https://www.mindat.org/chemsearch.php>]. Формульные коэффициенты оксидов рассчитаны по кислородному методу (Булах и др., 2014).

3.1 Касситерит-кварц-топазовая стадия

На этой стадии сформировались грейзены с кварц-топазовыми прожилками, содержащими касситерит, вольфрамит, арсенопирит и лёллингит. Рудовмещающие грейзены содержат акцессорные минералы первичных гранитоидов - монацит и циркон (рис.27).

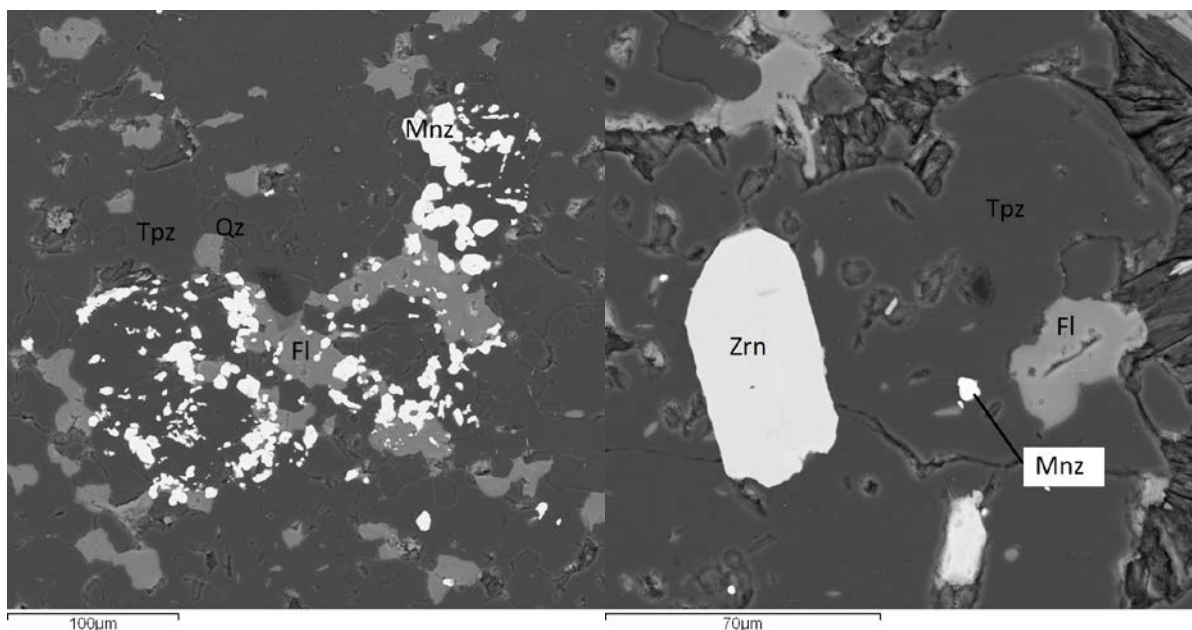


Рис. 27. Кварц-топазовый грейзен с монацитом и цирконом. Изображение в обратно рассеянных электронах

Самый ранний минерал этой стадии – вольфрамит. Вольфрамит идиоморфен по отношению к касситериту (рис.28) и минералам вмещающей породы. При микроскопическом изучении в вольфрамите наблюдаются

многочисленные трещинки и системы трещин (рис. 29), которые образовались в результате многократного тектонического воздействия на всех этапах формирования месторождения.

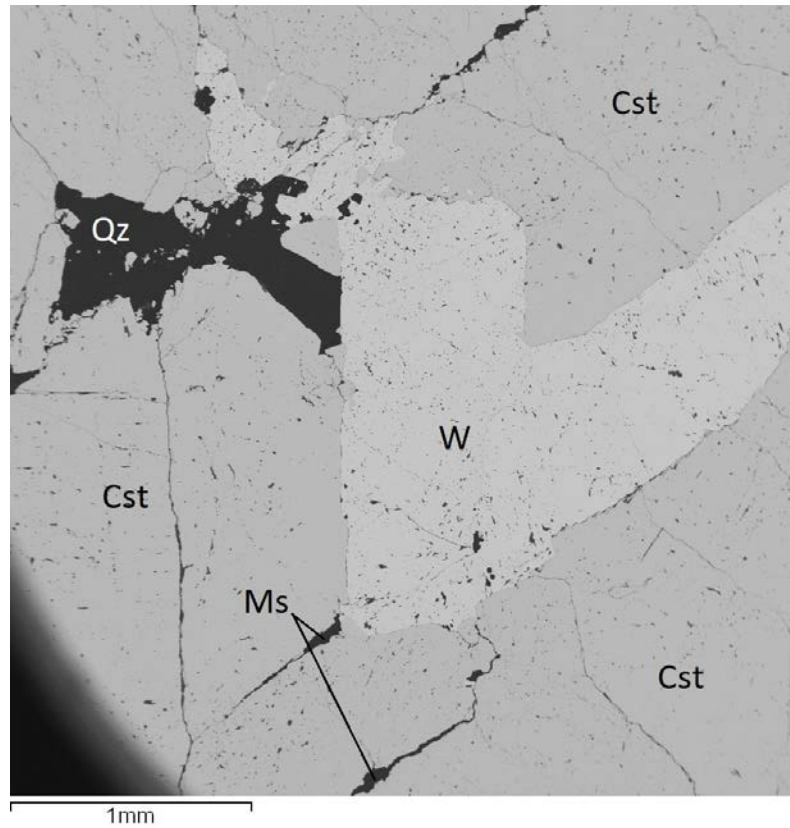


Рис. 28. Удлиненно-призматические зёрна вольфрамита в касситерите с кварцем. Фрагмент аншлифа. Изображение в обратно рассеянных электронах

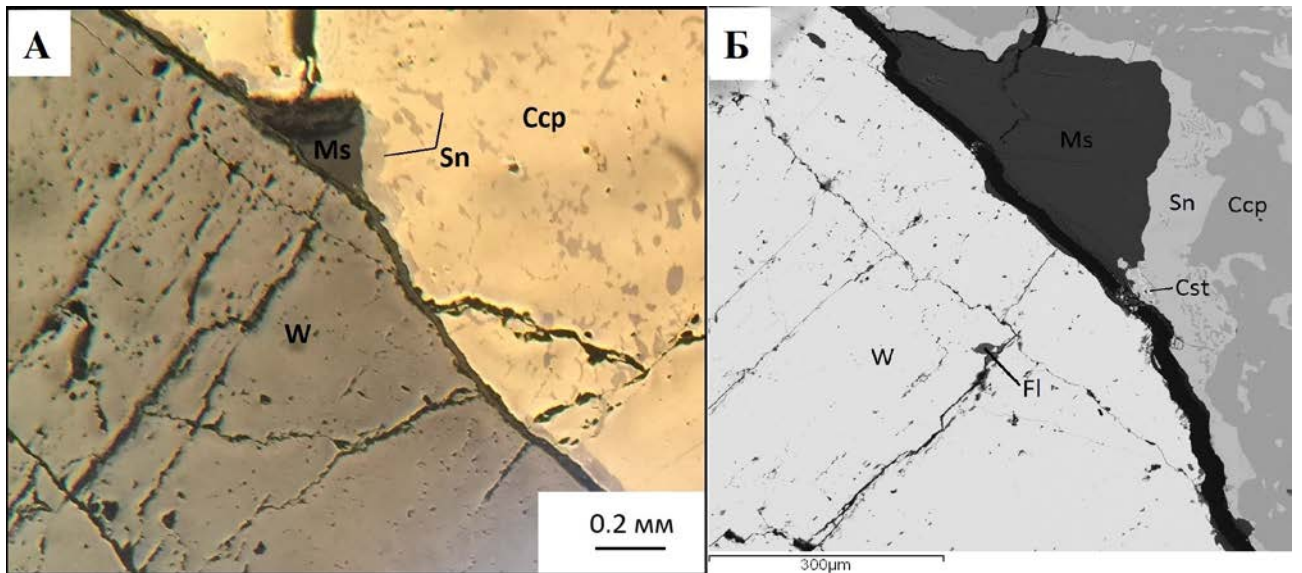


Рис. 29. Зерно вольфрамита с микротрещинами на контакте с твёрдым раствором халькопирита и станнина. Микрофотографии фрагмента аншлифа: А – отражённый свет, николи ||, Б – Изображение в обратно рассеянных электронах

Измерения химического состава (таблица 6) вольфрамита показали, что содержание оксида железа в нём преобладает над содержанием оксида марганца. Таким образом, можно сделать вывод, что в исследованных зёрнах вольфрамита преобладающее значение имеет ферберитовый минерал (табл. 6).

Таблица 6. Химический состав вольфрамита $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$

№ измерения	FeO	MnO	WO ₃	Сумма	Формула
1	14,13	10,54	82,22	106,88	$(\text{Fe}_{0.56}\text{Mn}_{0.42})_{0.98} \text{W}_{1.01}\text{O}_{4.00}$
2	15,55	8,60	78,16	102,32	$(\text{Fe}_{0.64}\text{Mn}_{0.36})_{1.00} \text{W}_{1.00}\text{O}_{4.00}$
3	14,99	9,62	80,38	104,99	$(\text{Fe}_{0.6}\text{Mn}_{0.39})_{0.99} \text{W}_{1.00}\text{O}_{4.00}$
4	14,34	9,15	74,77	98,27	$(\text{Fe}_{0.62}\text{Mn}_{0.4})_{1.02} \text{W}_{1.00}\text{O}_{4.00}$
5	14,81	8,83	76,23	99,87	$(\text{Fe}_{0.63}\text{Mn}_{0.38})_{1.01} \text{W}_{1.00}\text{O}_{4.00}$
6	14,07	8,88	76,77	99,73	$(\text{Fe}_{0.6}\text{Mn}_{0.38})_{0.98} \text{W}_{1.01}\text{O}_{4.00}$
7	15,09	8,20	76,88	100,17	$(\text{Fe}_{0.64}\text{Mn}_{0.35})_{0.98} \text{W}_{1.00}\text{O}_{4.00}$
8	15,45	8,39	76,42	100,27	$(\text{Fe}_{0.65}\text{Mn}_{0.36})_{1.01} \text{W}_{1.00}\text{O}_{4.00}$
9	15,40	8,16	78,77	102,33	$(\text{Fe}_{0.64}\text{Mn}_{0.34})_{0.98} \text{W}_{1.01}\text{O}_{4.00}$

Касситерит образуется в гидротермальный этап в грейзенах вместе с мусковитом, топазом, турмалином, вольфрамитом арсенопиритом и другими минералами [Dimange, 2012]. Исследования методами растровой электронной микроскопии показали наличие в крупных зёрнах касситерита включений топаза, флюорита, рутила (рис.30 А, Б). Иногда в зёрнах касситерита наблюдаются участки замещения его станнином (рис.30 Б).

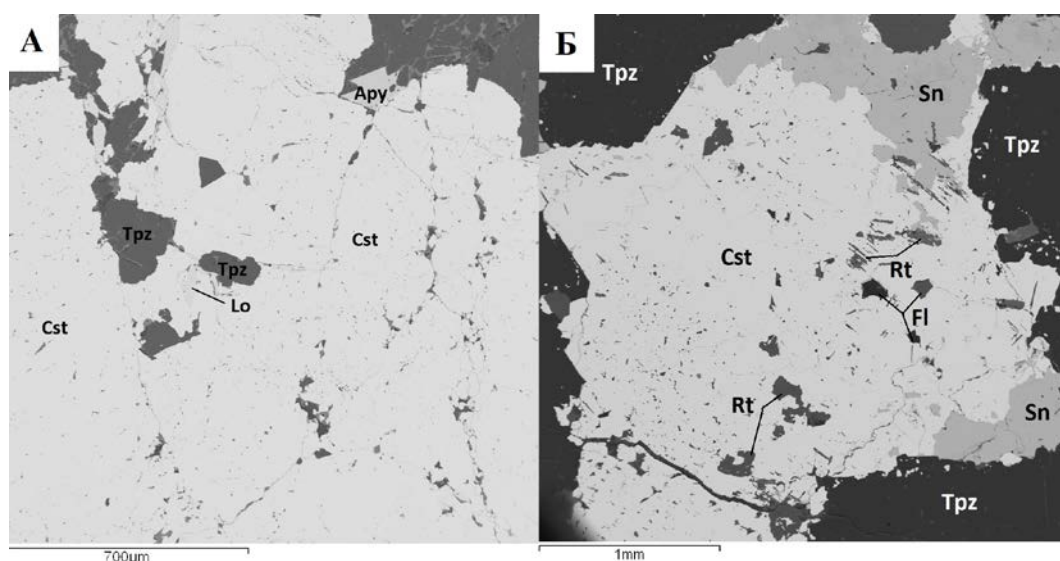


Рис.30. А - катаклазированное зерно касситерита с включениями топаза и лёллингита, на контакте – зерно арсенопирита. Б - катаклазированное зерно касситерита с многочисленными включениями других минералов. Касситерит частично замещён станнином. Изображения в обратно рассеянных электронах

Касситерит тесно ассоциирует с минералами мышьяка – арсенопиритом и лёллингитом. Касситерит и лёллингит часто образуют включения внутри зёрен арсенопирита (рис.31 А). Отмечаются ксеноморфные зёрна касситерита в топазе (рис.31 Б).

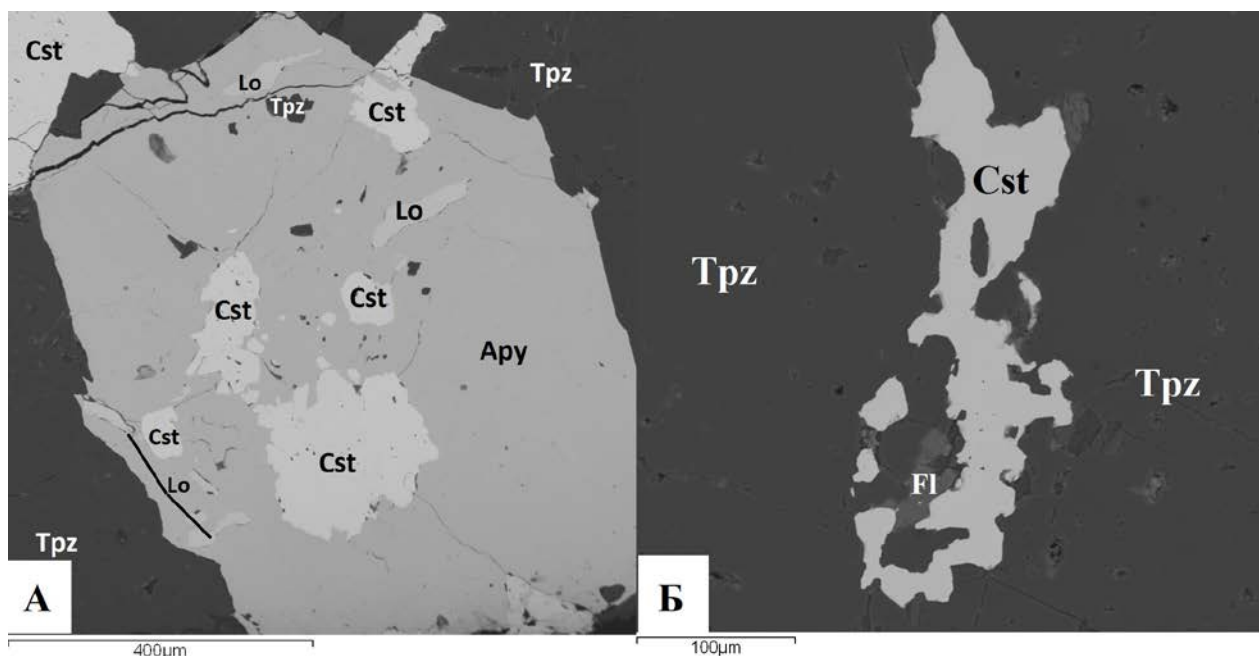


Рис.31. А - зерно арсенопирита с включениями касситерита и лёллингита в топазе. Б - ксеноморфное зерно касситерита в топазе в ассоциации с флюоритом. Изображения в обратно рассеянных электронах

Химический состав касситерита приведён в таблице 7.

Таблица 7. Химический состав касситерита (SnO_2)

№ п/п	SnO_2	FeO	Ta_2O_5	Сумма	№ п/п	SnO_2	FeO	Ta_2O_5	Сумма
1	102,71			102,71	12	100,49			100,49
2	100,83			100,83	13	100,69			100,69
3	102,47			102,47	14	101,85			101,85
4	102,17			102,17	15	101,62			101,62
5	103,35			103,35	16	102,94		0,96	103,90
6	101,63	0,94		102,57	17	103,55			103,55
7	100,83			100,83	18	100,62			100,62
8	101,66			101,66	19	101,02			101,02
9	101,21		0,79	102,01	20	100,26			100,26
10	102,84		0,87	103,71	21	100,13			100,13
11	99,58			99,58	22	103,12			103,12

По составам проанализированных зёрен можно сказать, что касситерит содержит небольшое количество типичных для него изоморфных примесей тантала и железа [Бетехтин, 2010]. В работе Погребс Н.В. [Погребс, 1993] представлены химические составы касситерита, которые показывают, что в качестве постоянных примесей в касситерите Правоурмийского месторождения присутствуют ниобий, вольфрам, скандий, индий и бериллий. Анализ был выполнен на материале монофракций зёрен касситерита, и, вероятнее всего, некоторые элементы могут входить в состав микровключений других минералов в касситерите. Этот факт подтверждается нашими данными - касситерит образует сложные срастания с другими минералами руды, в том числе закрытого типа (см. рис. 30, 31). В касситеритах из других месторождений Дальнего Востока (Фурмановский, Дальнегорский, Арминский, Кавалеровский и другие рудные районы) разными авторами обнаружено большое разнообразие элементов-примесей по сравнению с последним из руды Правоурмийского месторождения. Это такие элементы как ниобий, индий, скандий, вольфрам, ванадий, бериллий, циркон, марганец, титан, кадмий [Симаненко, Раткин, Турчин, 2015, Семеняк, Коростелёв, Гоневчук, 2018, Гоневчук, Коростелев, Семеняк, 2005]. Однако, опять же, примеси могут быть связаны с включениями других минеральных фаз в зёрнах касситерита. Этот факт подтверждается современными методами исследования. С помощью сканирующей электронной микроскопии диагностируются не только минеральные включения размером первые микрометры, но и определяется состав в любой точке зерна минерала. Так, например, в работе [Гореликова, Таскаев, Рассулов, 2019] показано, что индий на месторождении Верхнее (Приморье) содержится в колломорфном касситерите в виде собственных минеральных фаз – индита и джалиндита. Таким образом можно сделать вывод, что 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.

Характерной чертой оловорудных грейзенов является развитие сульфидной минерализации. На глубоких горизонтах месторождений образуется лёллингит, сменяющийся по восстанию рудных тел арсенопиритом [Алексеев, Марин, 2014]. Арсенопирит (рис.32.) также образовывался на более поздней кварц-турмалин-сульфидной стадии формирования месторождения.

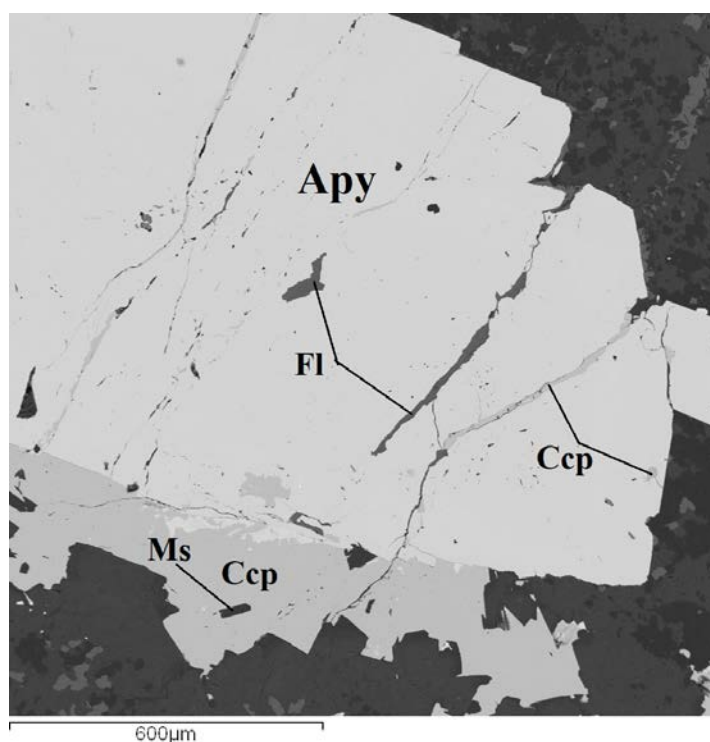


Рис.32. Катаклазированное зерно арсенопирита. Трещинки в арсенопирите выполнены флюоритом и халькопиритом, на контакте с вмещающей породой – халькопирит. Изображение в обратно рассеянных электронах

Минералы мышьяка (арсенопирит и лёллингит) в руде тесно ассоциируют друг с другом и с минералами висмута (рис. 33 А, 34). Арсенопирит образует идиоморфные и гипидиморфные зёрна. Зёрна арсенопирита часто катаклазированы, трещинки заполнены более поздними халькопиритом и флюоритом (рис.32). Часто в арсенопирите и лёллингите наблюдаются включения породообразующих минералов и борнита (рис.32, 33 Б). Химический состав минералов мышьяка приведён в таблице 8.

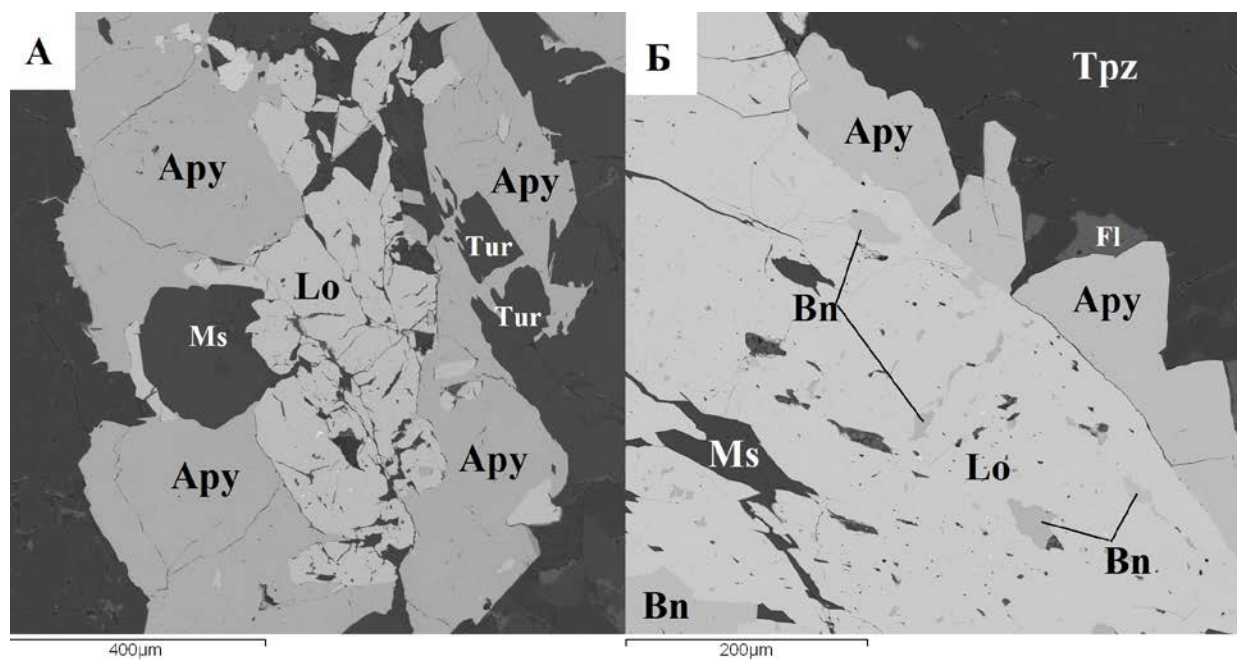


Рис.33. А – арсенопирит в ассоциации с лёллингитом во вмещающей породе. На контакте наблюдается катаклазированное зерно турмалина. Б – зерно лёллингита с включениями мусковита и борнита на контакте с субидiomорфными зёрнами арсенопирита в топазе. Изображения в обратно рассеянных электронах

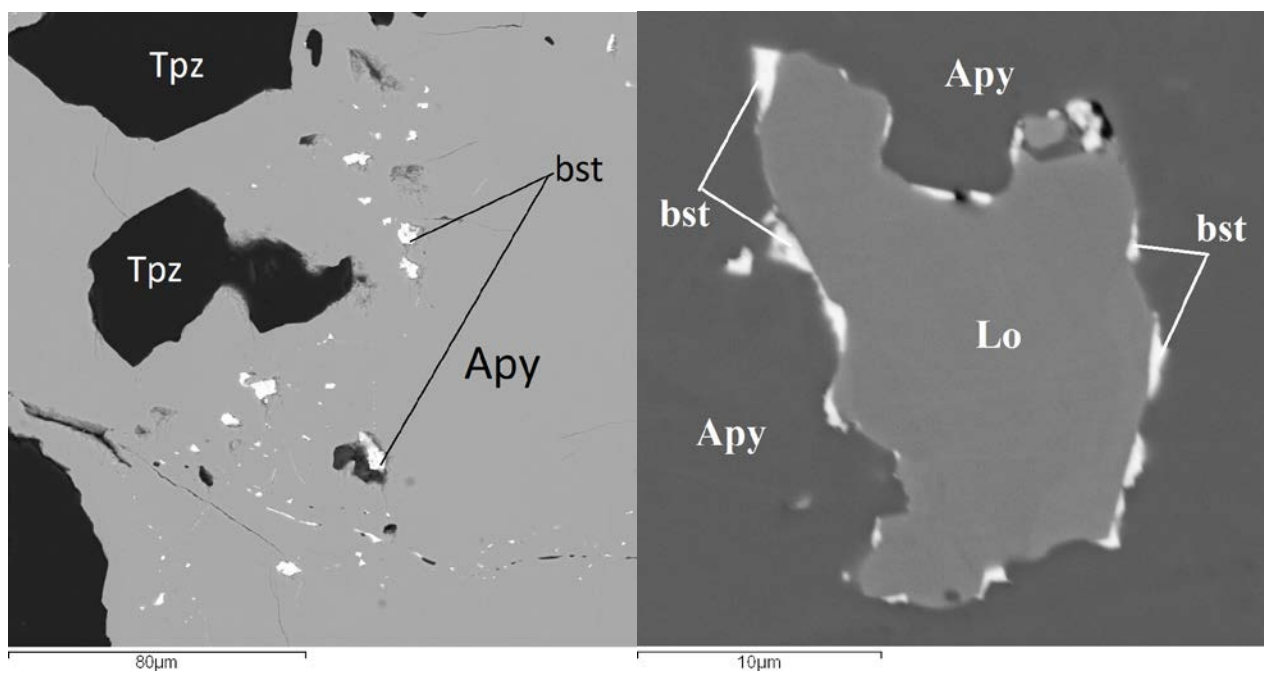


Рис.34. Бисмит в ассоциации с арсенопиритом и лёллингитом. Изображения в обратно рассеянных электронах

Таблица 8. Химический состав минералов мышьяка

№	Fe	Cu	As	S	Сумма	Формула
Арсенопирит (FeAsS)						
1	36,42		46,95	18,44	101,81	Fe _{1,06} As _{1,01} S _{0,93}
2	36,84		46,62	19,98	103,44	Fe _{1,04} As _{0,98} S _{0,98}
3	36,82		48,13	18,23	103,18	Fe _{1,06} As _{1,03} S _{0,91}
4	34,98		45,20	18,77	98,95	Fe _{1,04} As _{1,0} S _{0,97}
5	36,27		45,78	19,70	101,74	Fe _{1,04} As _{0,98} S _{0,98}
6	34,98		45,73	18,22	98,93	Fe _{1,04} As _{1,01} S _{0,94}
7	34,80		46,08	18,26	99,14	Fe _{1,03} As _{1,02} S _{0,95}
8	34,73		45,21	18,80	98,75	Fe _{1,03} As _{1,0} S _{0,97}
9	35,23		44,95	18,72	98,9	Fe _{1,04} As _{0,99} S _{0,97}
10	34,11	0,80	49,40	19,32	103,63	Fe _{0,97} Cu _{0,02} As _{1,05} S _{0,96}
11	34,89		44,62	18,45	97,96	Fe _{1,04} As _{0,99} S _{0,96}
12	35,37		44,37	19,71	99,44	Fe _{1,03} As _{0,97} S _{1,0}
13	35,41		46,81	18,13	100,35	Fe _{1,04} As _{1,03} S _{0,93}
14	35,37		47,65	18,24	101,26	Fe _{1,03} As _{1,04} S _{0,93}
15	36,02		45,76	18,39	100,17	Fe _{1,06} As _{1,0} S _{0,94}
Лёллингит (FeAs ₂)						
1	29,12		67,63		96,76	Fe _{1,1} As _{1,9}
2	29,27		66,03	2,35	97,65	Fe _{1,06} As _{1,76} S _{0,15}
3	29,05		70,20	1,11	100,36	Fe _{1,05} As _{1,88} S _{0,07}
4	29,43		71,85	1,12	102,4	Fe _{1,04} As _{1,89} S _{0,07}
5	29,53		71,17	1,37	102,08	Fe _{1,04} As _{1,87} S _{0,08}
6	29,03		70,94	0,76	100,72	Fe _{1,05} As _{1,91} S _{0,05}
7	29,25		68,52	2,19	99,96	Fe _{1,04} As _{1,82} S _{0,14}
8	28,89		69,20	0,80	98,89	Fe _{1,06} As _{1,89} S _{0,05}
9	28,66		69,81	0,97	99,44	Fe _{1,04} As _{1,89} S _{0,06}
10	29,80		66,97	2,24	99,01	Fe _{1,07} As _{1,79} S _{0,14}

По данным таблицы 8 видно, что полученные формульные коэффициенты арсенопирита варьируют на первые сотые доли процента, что находится в пределах ошибки анализа и в целом приблизительно соответствуют стехиометрическим. Иногда содержание железа в арсенопирите превышает стехиометрический показатель приблизительно на 1 %. Содержание мышьяка, в некоторых случаях, наоборот ниже стехиометрического приблизительно на 1 % и реже превышает его почти на

2 % [Дорошенко, Башлыкова, 2007]. В арсенопирите отмечается примесь меди, которая является для него типичной.

Полученные составы лёллингита отличаются от стехиометрического. В качестве постоянной примеси в лёллингите обнаружена сера, что для него характерно [Бетехтин, 2010]. Содержания железа в лёллингите всегда повышены в среднем на 1-2 %, в то время, когда содержания мышьяка понижены в среднем на 2-3, а иногда и на 5 % [Дорошенко, Башлыкова, 2007]. За счёт вариаций содержаний железа и мышьяка формульные коэффициенты отличаются от стехиометрических на сотые доли процента для железа и на десятые – для мышьяка. Графически особенности составов арсенопирита и лёллингита Правоурмийского месторождения показаны на диаграмме (рис. 35).

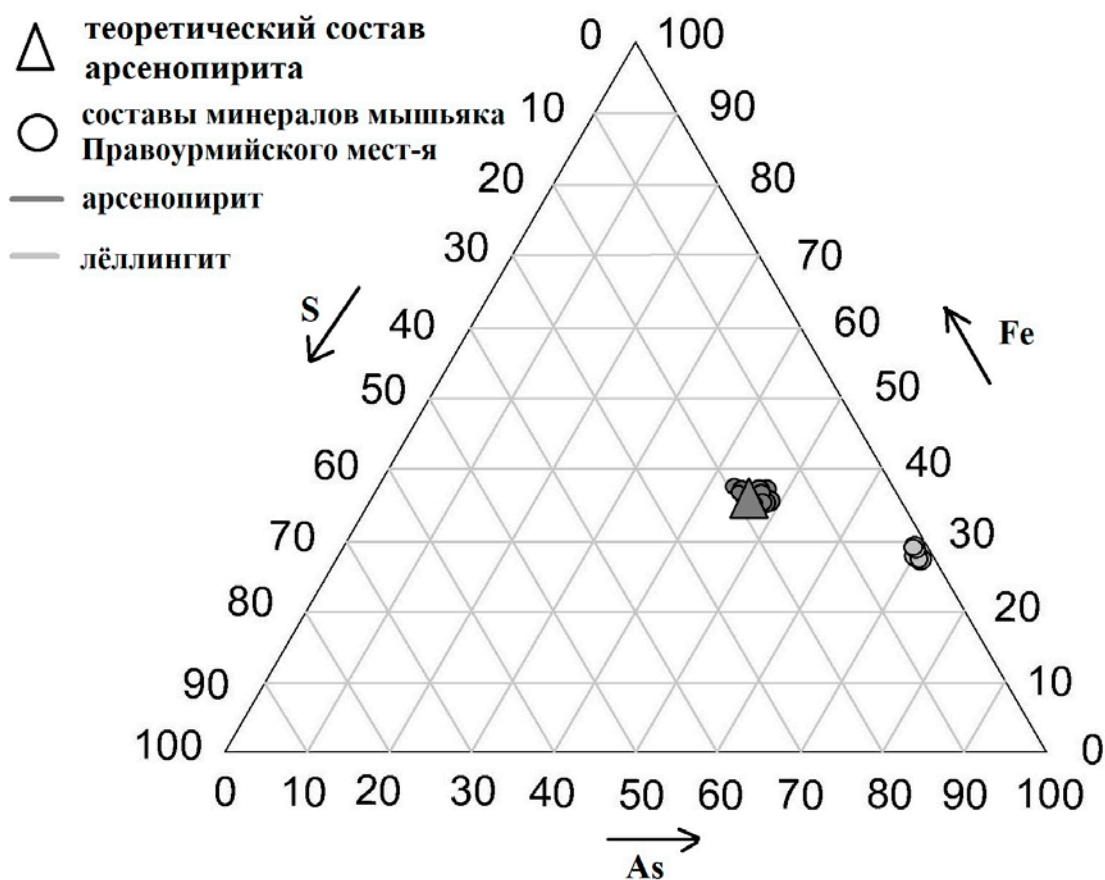


Рис.35. Диаграмма составов арсенопирита и лёллингита

3.2 Кварц-турмалин-сульфидная стадия

Эта стадия формирования месторождения интересна образованием медносульфидной минерализации поскольку с ней ассоциируют сульфостаннаты железа и меди, индий, висмут, серебро, сурьма. Минералы этих элементов могут быть выделены из руд месторождения в сульфидный продукт флотации вместе с сульфидами меди, что заметно повысит его стоимость.

3.2.1 Минералы меди

Образование сульфидных минералов оловорудных грейзеновых месторождений связано с деятельностью флюидов и гидротермальных растворов [Алексеев, Марин, 2014]. Медносульфидные минералы представлены халькопиритом, борнитом, халькозином и ковеллином. Борнит образовывался как в течении касситерит-кварц-топазовой, так и на кварц-турмалин-сульфидной стадии, в данной работе он охарактеризован вместе с минералами кварц-турмалин-сульфидной стадии. Медь, как и вольфрам, является еще одним ценным компонентом, который может добываться из руды месторождения.

Минералы меди занимают межзерновое пространство в грейзенах (рис. 36). Арсенопирит, образовавшийся в течении касситерит-кварц-топазовой стадии, идиоморфен по отношению к ним (рис.36 А). При микроскопическом изучении выявлены мирмекитовидные (рис.41), пластинчатые и решётчатые (рис.40) прорастания халькопирита, борнита и сульфостаннатов железа и меди. Это указывает на то, что эти минералы образовались в процессе распада твёрдого раствора в условиях его медленного охлаждения. Кроме того, в борните отмечаются эмульсионные вкрапления висмутовых минералов (рис.40). Ковеллин и халькозин замещают халькопирит (рис. 37), реже борнит (рис.38, 39).

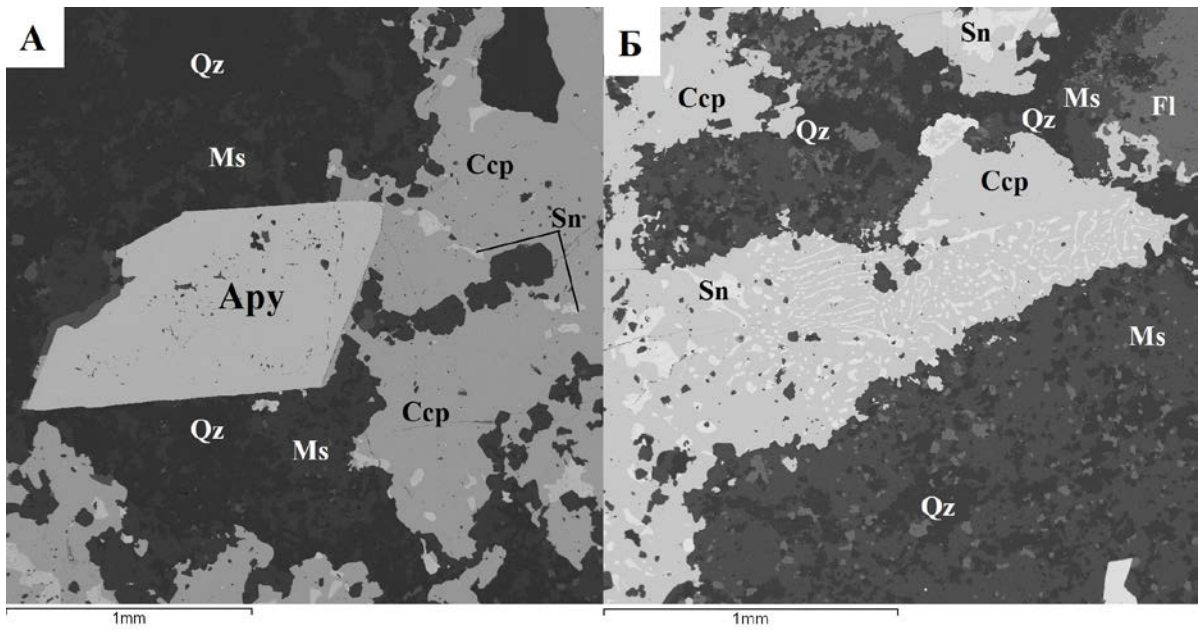


Рис. 36. Структуры распада твёрдых растворов. А – минералы меди со станнином на контакте с зерном арсенопирита, Б - минералы меди со станнином в грейзене. Изображения в обратно рассеянных электронах

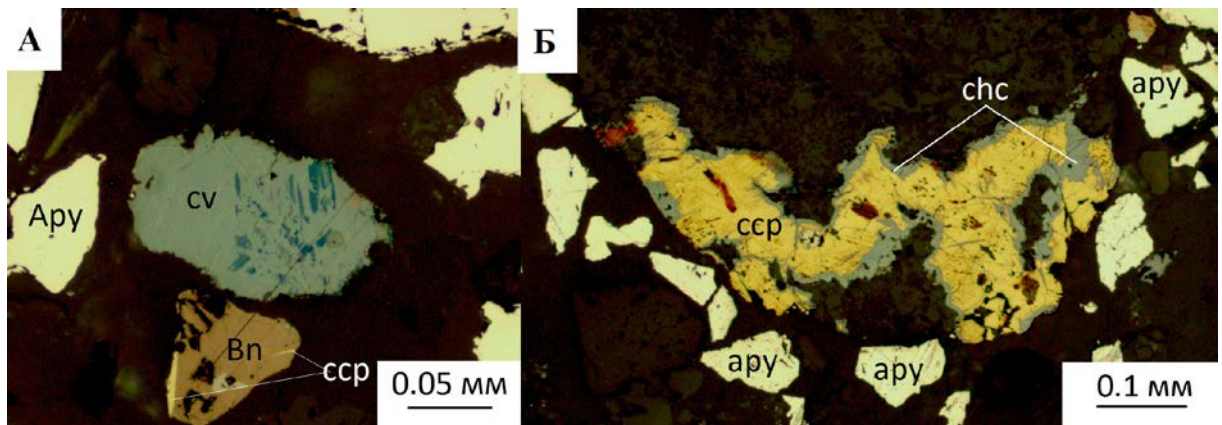


Рис. 37. А – зерно ковеллина, Б – замещение халькопирита халькозином. Микрофотографии фрагментов брикетного шлифа

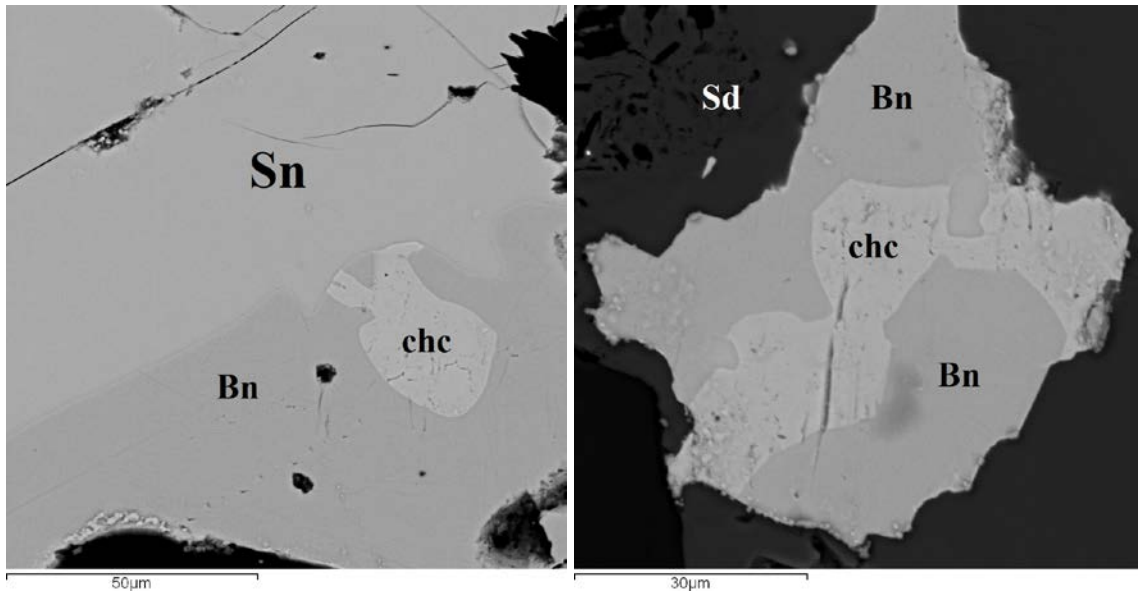


Рис. 38. Замещение борнита халькозином. Изображения в обратно рассеянных электронах

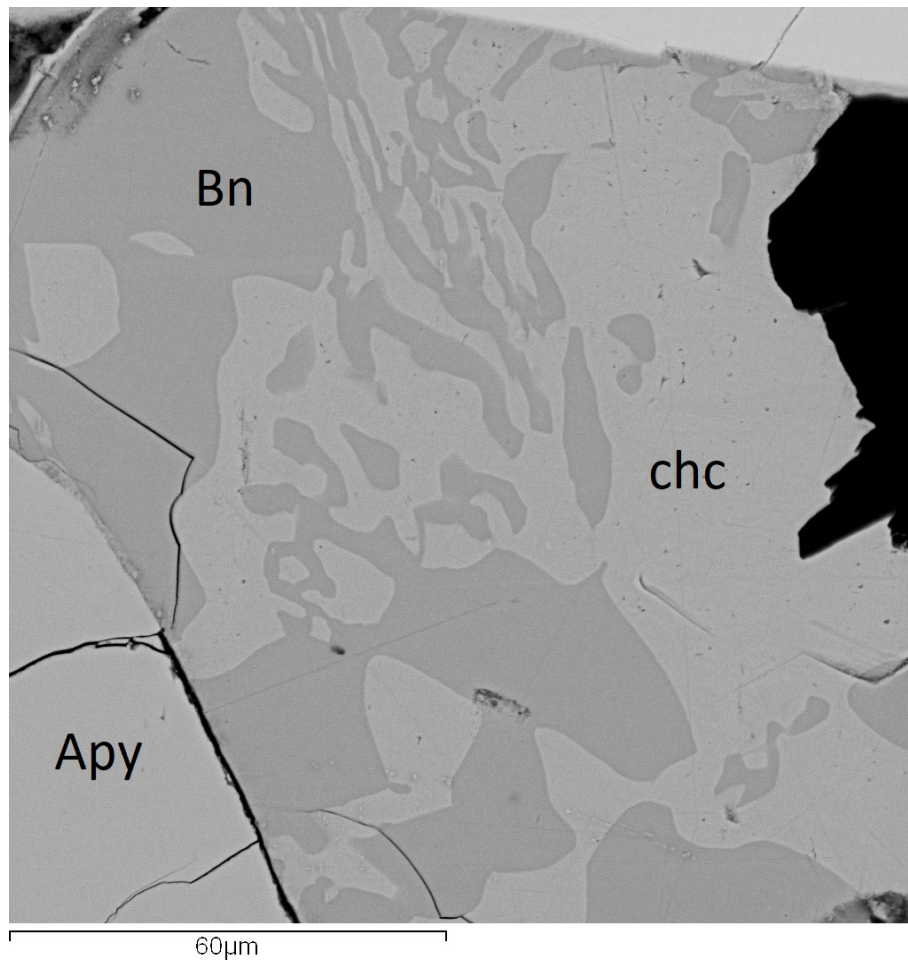


Рис. 39. Замещение борнита халькозином. Изображение в обратно рассеянных электронах

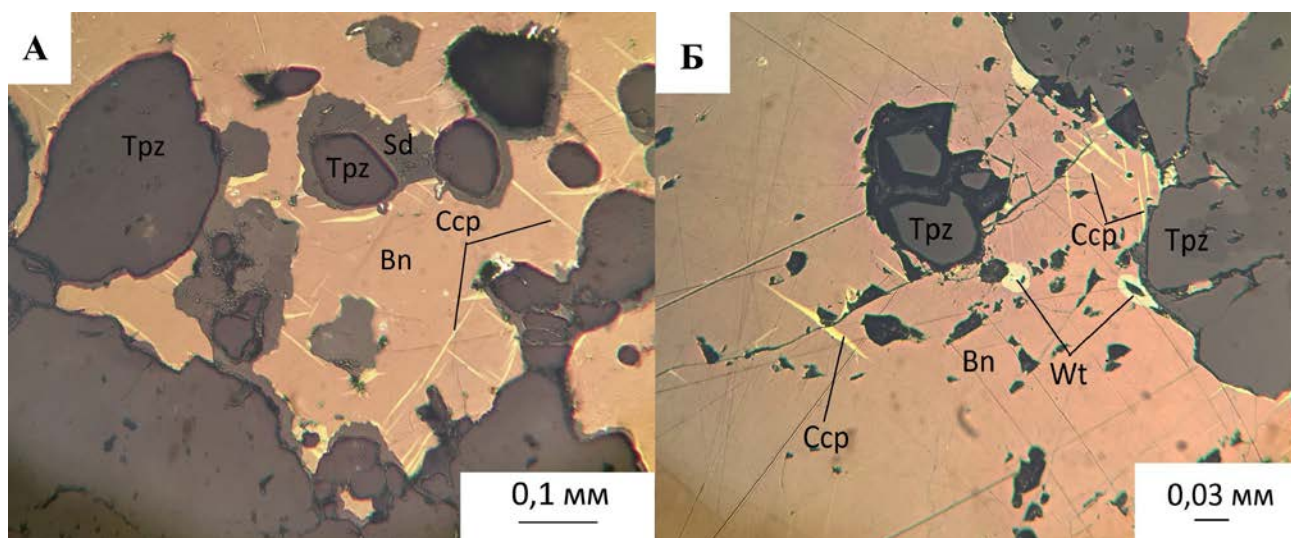


Рис. 40. Структуры распада твёрдых растворов. Ламели халькопирита в матрице борнита с эмульсионными вкраплениями виттихенита. По границе зёрен топаза визуализируется сидерит. Микрофотографии фрагментов аншлифа. Отражённый свет, николи ||

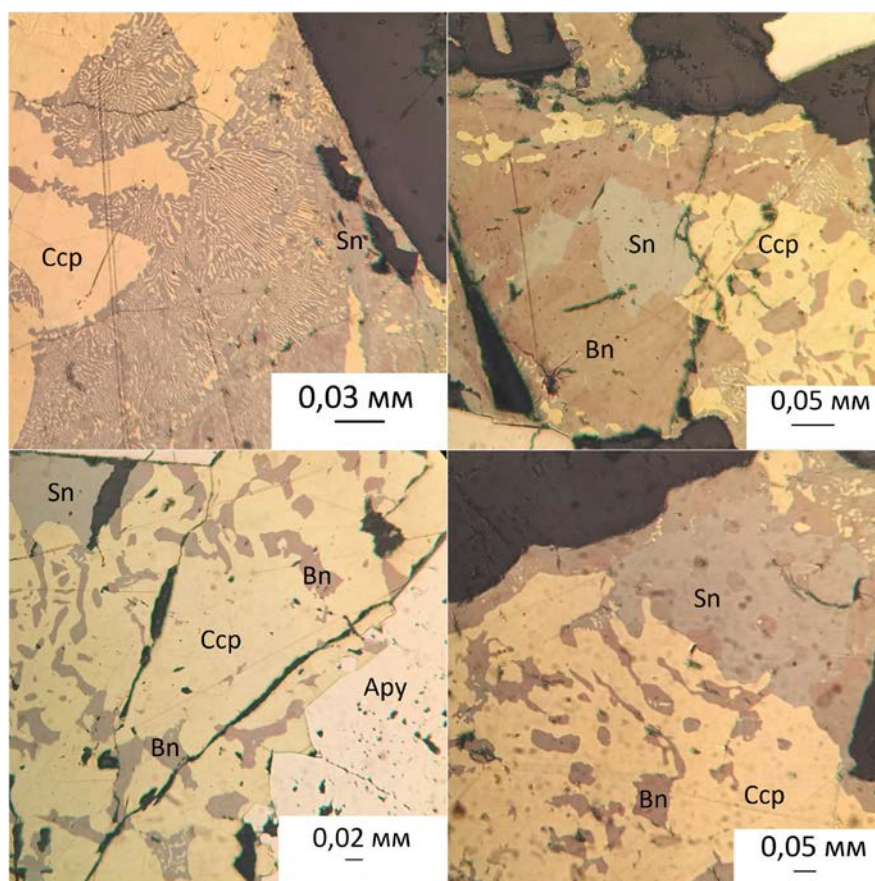


Рис. 41. Срастания халькопирита, станнина и борнита. Микрофотографии фрагментов аншлифа. Отражённый свет, николи ||

Химический состав халькопирита и борнита представлен в таблице 9.

Формульные коэффициенты халькопирита и борнита отличаются от стехиометрических на сотые, реже на десятые доли. В качестве примеси в халькопирите установлены индий и олово. В единичных зёрнах борнита в

качестве примеси отмечен свинец, что может быть объяснено его тесной ассоциацией с галенитом.

Таблица 9. Химический состав халькопирита и борнита

№ измерения	Fe	Cu	In	Sn	Pb	S	Сумма	Формула
Халькопирит (CuFeS ₂)								
1	30,67	34,74				35,05	100,45	Cu _{1,00} Fe _{1,00} S _{2,00}
2	28,40	36,38				33,83	98,61	Cu _{1,07} Fe _{0,95} S _{1,98}
3	28,79	35,72				34,11	98,62	Cu _{1,05} Fe _{0,96} S _{1,99}
4	27,08	38,82				34,05	99,95	Cu _{1,13} Fe _{0,90} S _{1,97}
5	31,24	35,44				34,87	101,55	Cu _{1,01} Fe _{1,01} S _{1,97}
6	30,48	35,37				34,72	100,56	Cu _{1,02} Fe _{1,00} S _{1,98}
7	30,52	36,41				34,89	101,82	Cu _{1,04} Fe _{0,99} S _{1,97}
8	30,75	34,27				34,20	99,22	Cu _{1,00} Fe _{1,02} S _{1,98}
9	30,82	34,71				35,32	100,86	Cu _{0,99} Fe _{1,00} S _{2,00}
10	30,62	34,95				35,25	100,82	Cu _{1,00} Fe _{1,00} S _{2,00}
11	31,56	34,75				35,20	101,51	Cu _{0,99} Fe _{1,02} S _{1,99}
12	31,04	34,44				35,46	100,95	Cu _{0,98} Fe _{1,01} S _{2,01}
13	30,33	34,65				34,91	99,89	Cu _{1,00} Fe _{1,00} S _{2,00}
14	30,60	35,00				35,38	100,97	Cu _{1,00} Fe _{1,00} S _{2,00}
15	30,28	33,36	0,46			34,06	98,16	Cu _{0,98} In _{0,01} Fe _{1,02} S _{1,99}
16	29,08	32,78		1,17		33,64	96,67	Cu _{0,98} Sn _{0,02} Fe _{0,99} S _{2,00}
17	28,47	33,85		2,27		33,25	97,83	Cu _{1,02} Sn _{0,04} Fe _{0,96} S _{1,98}
18	23,96	32,68		10,55		32,37	99,56	Cu _{1,01} Sn _{0,17} Fe _{0,84} S _{1,98}
19	30,55	34,30				34,59	99,44	Cu _{1,00} Fe _{1,01} S _{1,99}
20	30,66	34,04				34,61	99,31	Cu _{0,99} Fe _{1,01} S _{2,00}
Борнит (Cu ₅ FeS ₄)								
1	11,03	63,17				26,14	100,34	Cu _{4,95} Fe _{0,98} S _{4,06}
2	11,44	63,28				25,69	100,41	Cu _{4,97} Fe _{1,02} S _{4,00}
3	10,63	61,82				26,47	98,93	Cu _{4,89} Fe _{0,96} S _{4,15}
4	11,37	63,39				25,80	100,56	Cu _{4,97} Fe _{1,01} S _{4,01}
5	11,30	62,93			2,27	25,45	101,95	Cu _{4,96} Pb _{0,05} Fe _{1,01} S _{3,97}
6	11,51	62,47				25,55	99,53	Cu _{4,95} Fe _{1,04} S _{4,01}
7	10,87	61,78				25,41	98,06	Cu _{4,96} Fe _{0,99} S _{4,04}
8	10,94	62,18				26,01	99,13	Cu _{4,93} Fe _{0,99} S _{4,09}
9	11,96	61,47				26,11	99,55	Cu _{4,85} Fe _{1,07} S _{4,08}
10	11,13	62,33				25,66	99,12	Cu _{4,95} Fe _{1,01} S _{4,04}
11	10,96	63,55				26,03	100,54	Cu _{4,98} Fe _{0,98} S _{4,04}
12	11,53	62,63				25,95	100,11	Cu _{4,92} Fe _{1,03} S _{4,04}
13	11,48	64,00				25,63	101,12	Cu _{5,01} Fe _{1,02} S _{4,04}
14	10,81	63,63				25,64	100,08	Cu _{5,02} Fe _{0,97} S _{4,01}
15	11,90	62,55				25,97	100,41	Cu _{4,90} Fe _{1,06} S _{4,04}
16	11,07	63,95				25,87	100,89	Cu _{5,00} Fe _{0,99} S _{4,01}
17	10,64	63,21				25,43	99,28	Cu _{5,03} Fe _{0,96} S _{4,01}
18	11,72	62,24				24,53	98,49	Cu _{5,01} Fe _{1,07} S _{3,91}
19	10,99	62,60				24,76	98,35	Cu _{5,04} Fe _{1,01} S _{3,95}
20	11,93	61,26				24,97	98,15	Cu _{4,93} Fe _{1,09} S _{3,98}

3.2.2 Сульфостаннаты железа и меди

Структура сульфостаннатов имеет различное распределение атомов железа, цинка и меди, что формирует изоморфный ряд станнин – кёстерит [Bonazzi et al., 2003]. Поэтому теоретически в данной руде могут присутствовать различные вариации химического состава сульфидных минералов олова из этого ряда. Сульфостаннаты железа и меди, а также борнит относятся к минералам группы халькопирита. Они обладают схожей кристаллической структурой и могут образовывать изоморфные смеси, распадающиеся при охлаждении [Бетехтин, 2010]. Сульфидные минералы олова на Правоурмийском месторождении представлены преимущественно 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 отложения медносульфидных минералов как следствие приспособления нестехиометрического состава твёрдого раствора к новым термодинамическим условиям [Минераграфическое изучение руд, 2018]. Моусонит, определён по оптическим свойствам в аншлифах (коричнево-оранжевый цвет в отражённом свете, сильная анизотропия от жёлтого до синего цветов), 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.42) и заполняют трещины, в результате чего формируются многочисленные прожилки (рис.43, 44).

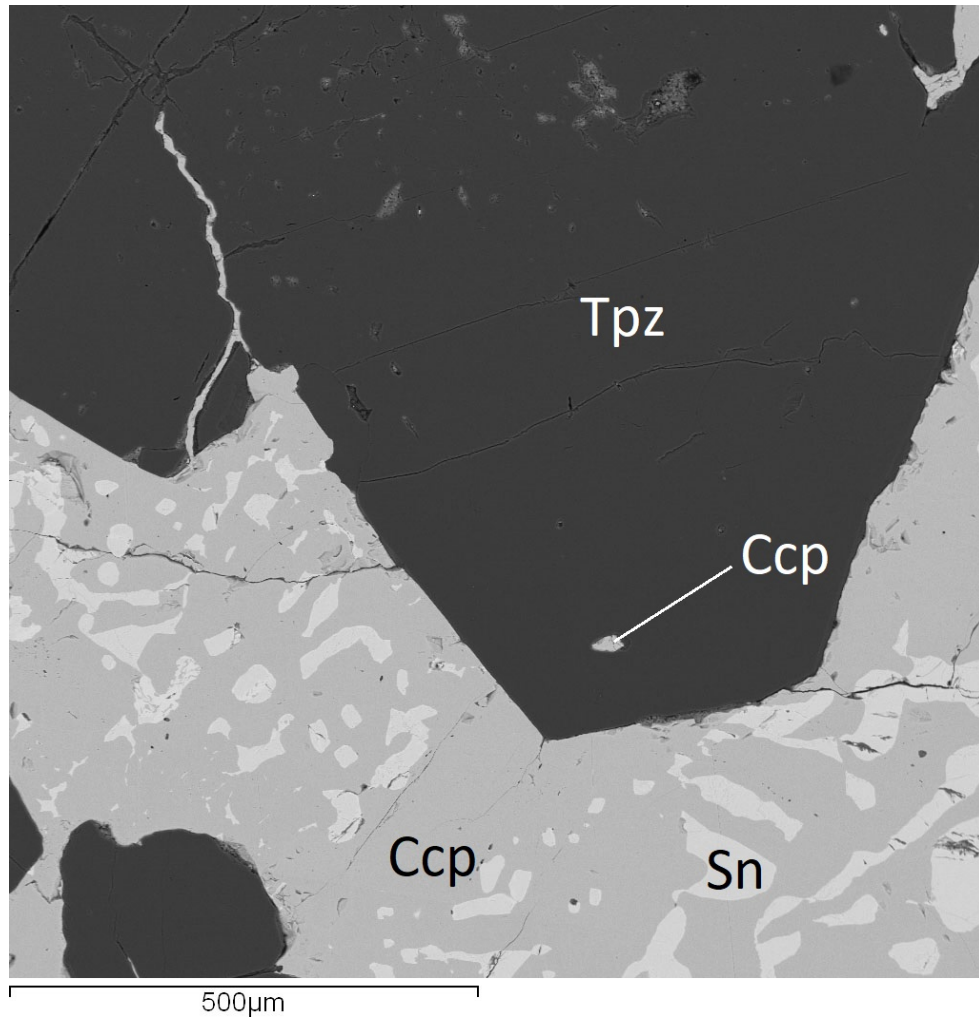


Рис. 42. Структура распада твёрдого раствора на халькопирит и станнин в межзерновом пространстве топаза. Изображение в обратно рассеянных электронах

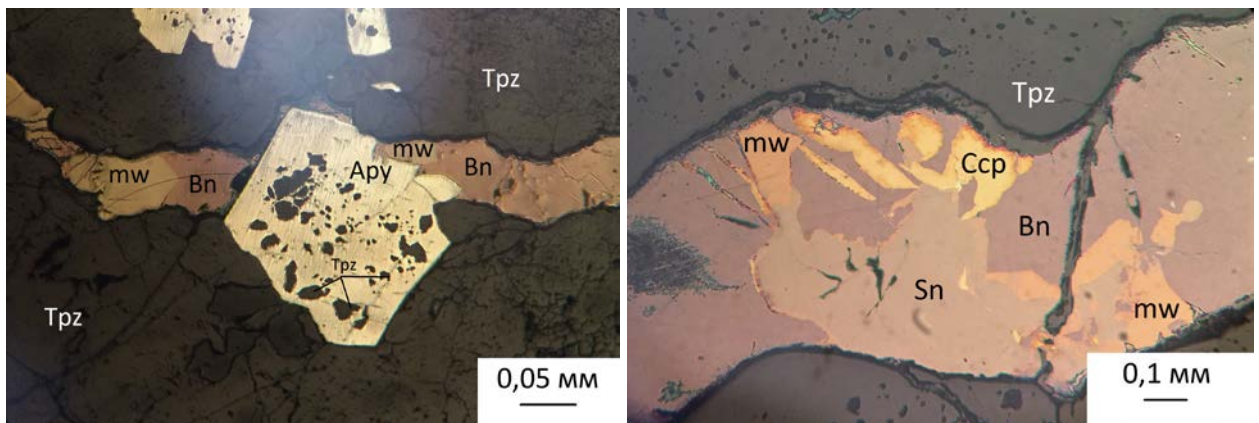


Рис.43. Медносульфидные прожилки в грейзене в ассоциации с сульфостаннатами железа и меди. Микрофотографии фрагментов аншлифа. Отражённый свет, николи ||

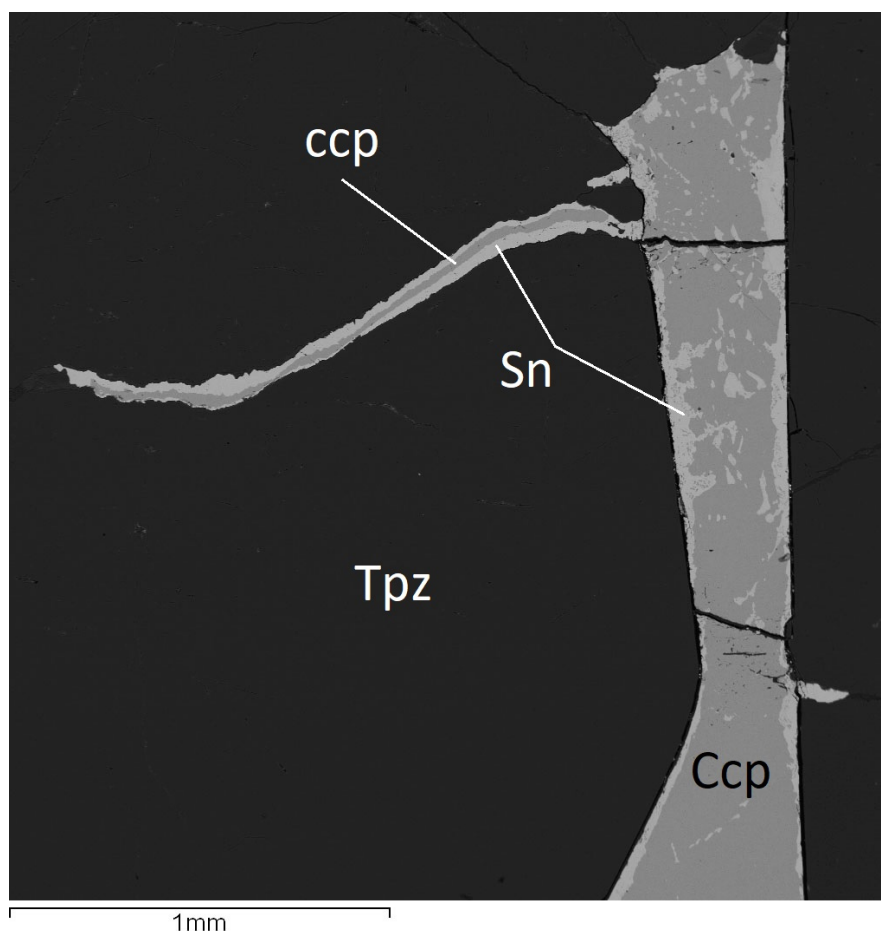


Рис.44. Прожилки халькопирита и станнина в топазе. Изображение в обратно рассеянных электронах

Станнин иногда формирует каёмки вокруг реликтовых зёрен касситерита (рис.45), также он изредка наблюдается в тонком срастании со станноидитом (рис.45 А).

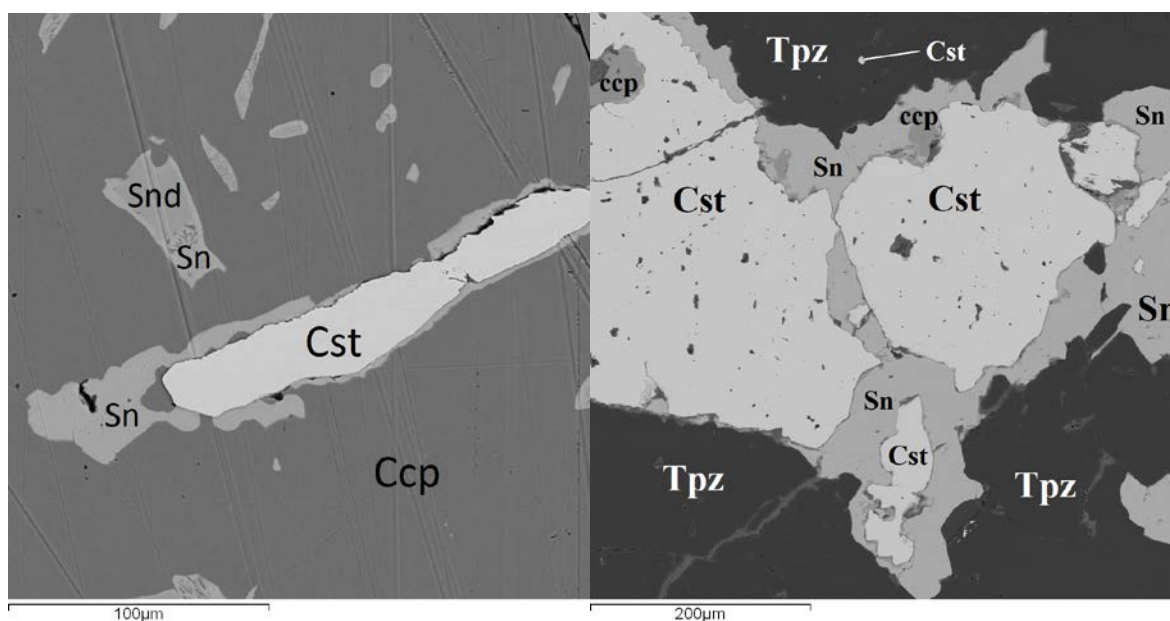


Рис.45. Станнин вокруг реликтовых зёрен касситерита в ассоциации с халькопиритом. Изображения в обратно рассеянных электронах

Химический состав станнина весьма непостоянен. Это связано с выделением фаз разного состава по мере охлаждения твердого раствора. В связи с этим выделения станнина на изображениях в обратно рассеянных электронах имеют разные оттенки серого цвета (рис.46, 47). Составы фаз приведены в таблице 11. Срастания станнина и халькопирита, образовавшиеся в процессе распада твёрдого раствора, имеют мирмекитовидные структуры в сочетании с решётчатыми. Мирмекитовидные структуры указывают на сходное строение кристаллических фаз халькопирита и станнина, а решётчатые на ранний катаклаз зёрен. Наличие станнина в виде кайм и плёнок вокруг зёрен халькопирита говорит о большой скорости миграции компонентов раствора и его медленном охлаждении [Рамдор, 1962]. Наиболее отчётливо это видно на микрофотографиях в градиентной заливке (рис.48).

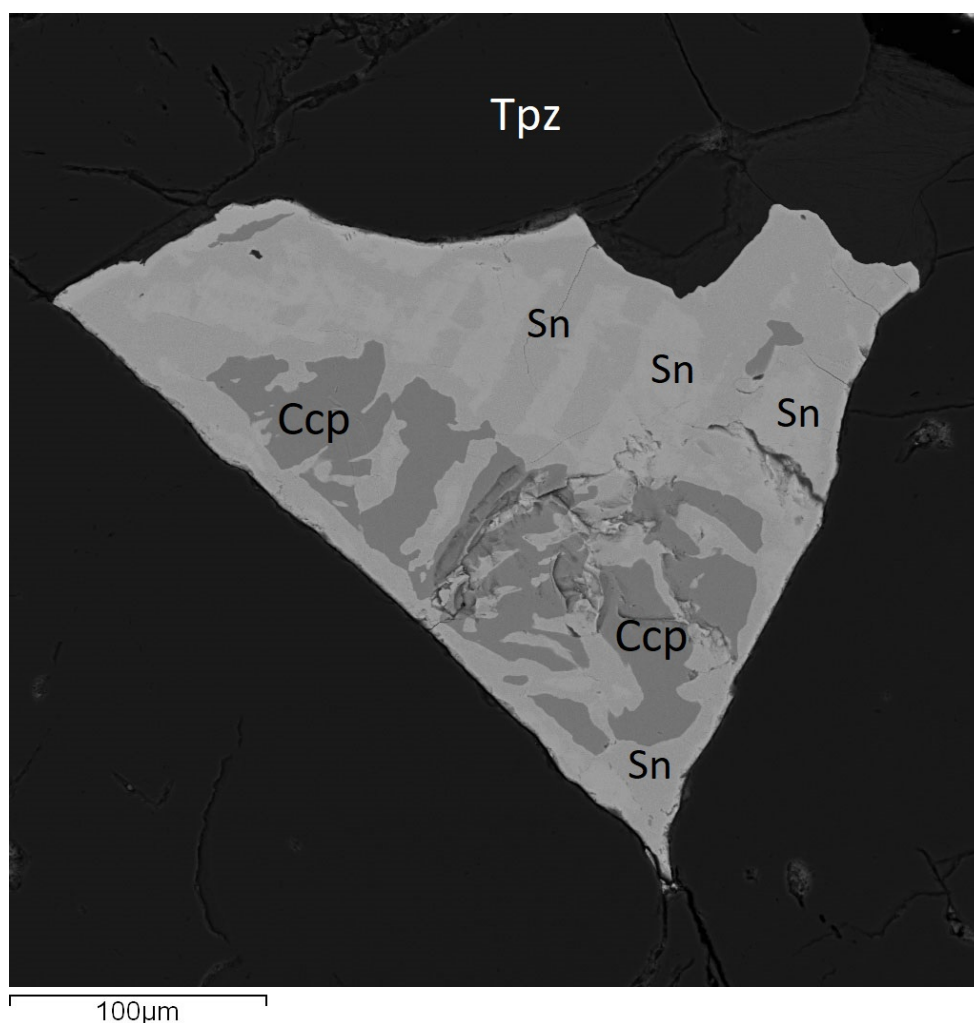


Рис.46. Станнин с халькопиритом в топазе. Изображение в обратно рассеянных электронах

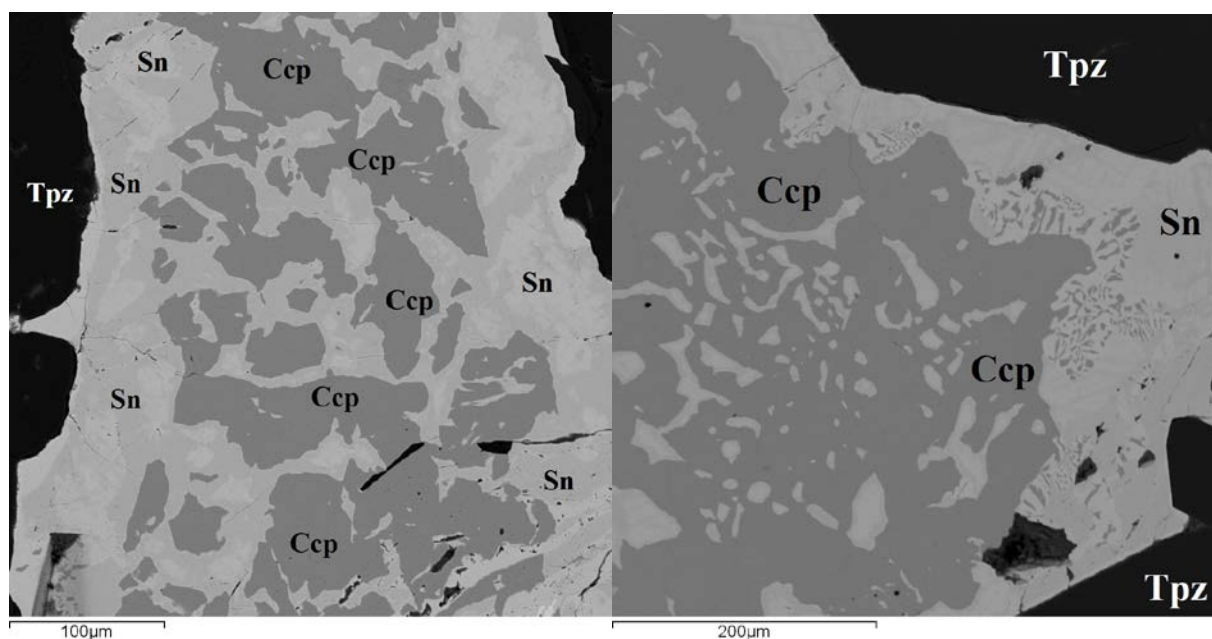


Рис.47. Станнин с халькопиритом в топазе. Изображения в обратно рассеянных электронах

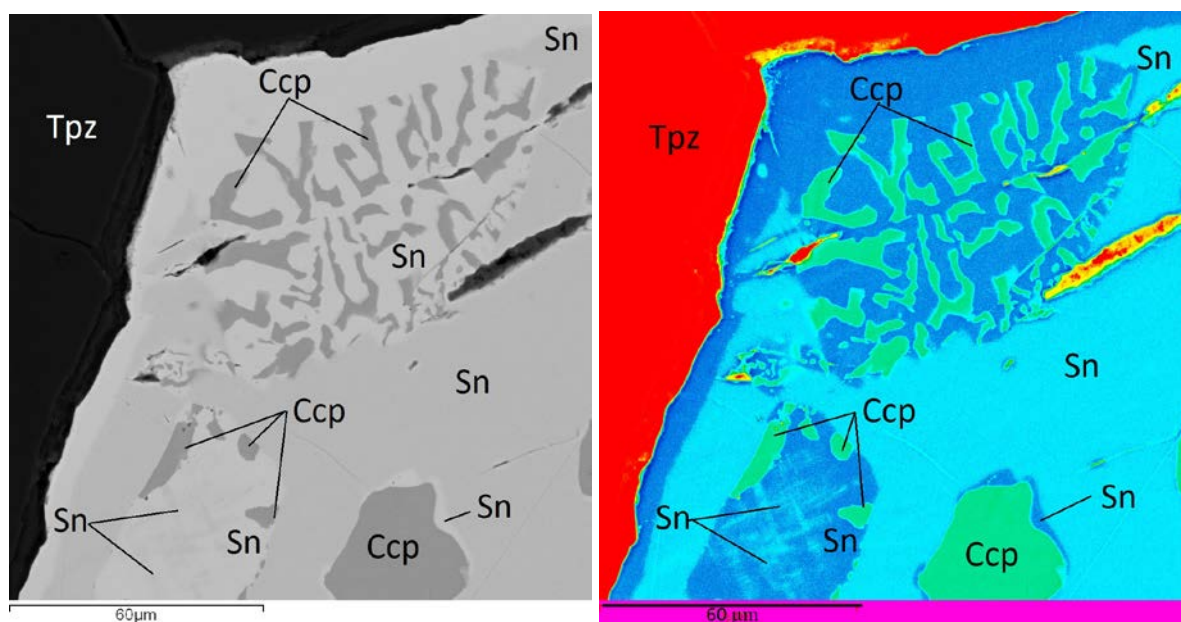


Рис.48. Срастания станнина и халькопирита мирмекитовидной структуры в сочетании с решётчатой и каймы станнина вокруг зёрен халькопирита. Изображение в обратно рассеянных электронах

Моусонит чаще всего наблюдается в ассоциации с борнитом и станнином, реже с халькопиритом, образуя с ними сложные срастания (рис. 49, 50).

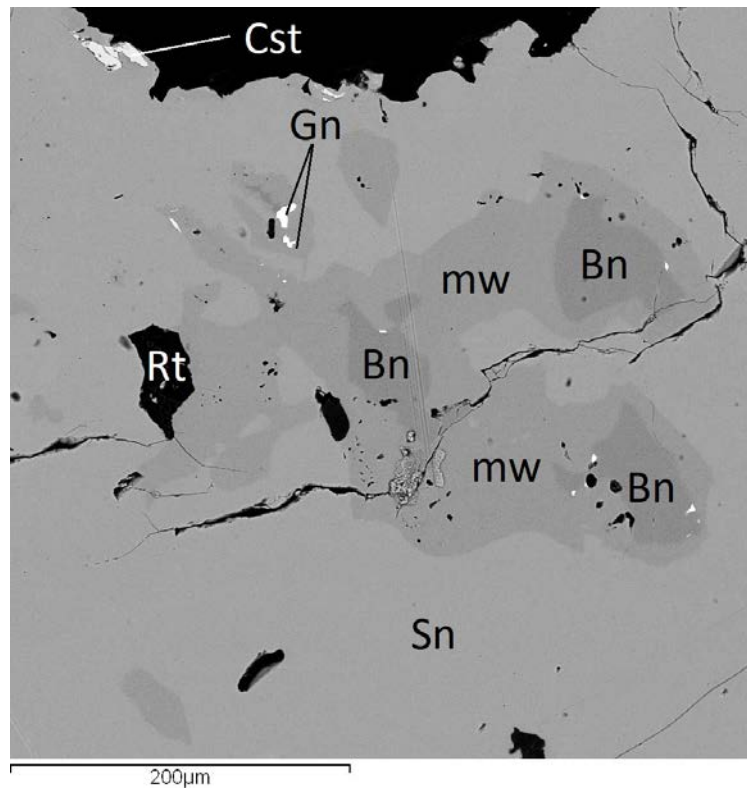


Рис.49. Моусонит в сростании со станнином и борнитом. Отмечаются включения галенита, реликтовых зёрен акцессорного рутила и касситерита. Изображение в обратно рассеянных электронах

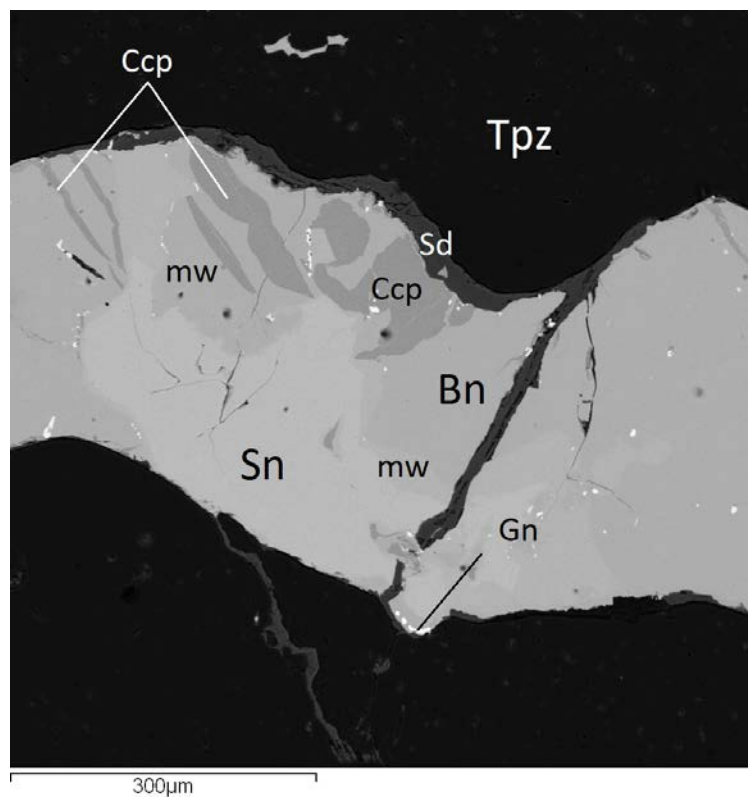


Рис.50. Сростание моусонита, станнина, борнита и халькопирита с включениями галенита. Прожилок в топазе. Изображение в обратно рассеянных электронах

Химические составы станнина и моусонита приведены в таблице 10.

Таблица 10. Химический состав станнина и моусонита

№ измерения	Cu	Fe	Zn	In	Sn	S	Сумма	Формула
Станнин (Cu ₂ FeSnS ₄)								
1	39,43	12,96			18,99	30,12	101,5	Cu _{2,5} Fe _{1,0} Sn _{0,7} S _{3,9}
2	30,35	12,13			25,98	29,11	97,58	Cu _{2,1} Fe _{0,95} Sn _{0,96} S _{3,99}
3	39,00	12,5			19,41	28,98	99,89	Cu _{2,58} Fe _{0,94} Sn _{0,69} S _{3,8}
4	31,75	12,99			24,94	28,62	98,31	Cu _{2,18} Fe _{1,01} Sn _{0,92} S _{3,89}
5	33,91	12,61			22,56	29,00	98,09	Cu _{2,03} Fe _{0,97} Sn _{0,82} S _{3,9}
6	30,18	12,30			28,17	29,43	100,08	Cu _{2,05} Fe _{0,95} Sn _{1,03} S _{3,97}
7	31,65	13,52			24,00	29,30	98,46	Cu _{2,15} Fe _{1,04} Sn _{0,87} S _{3,94}
8	30,61	12,24	1,48		28,74	30,78	103,86	Cu _{2,0} Fe _{0,91} Zn _{0,09} Sn _{1,01} S _{3,99}
9	29,22	11,90	1,35		27,54	28,67	98,67	Cu _{2,02} Fe _{0,94} Zn _{0,09} Sn _{1,02} S _{3,93}
10	30,03	12,23			29,22	29,70	101,18	Cu _{2,03} Fe _{0,94} Sn _{1,06} S _{3,98}
11	38,45	12,30			19,54	29,36	99,68	Cu _{2,54} Fe _{0,92} Sn _{0,69} S _{3,85}
12	39,61	12,81			19,03	29,47	100,91	Cu _{2,58} Fe _{0,95} Sn _{0,66} S _{3,81}
13	39,04	12,54			19,07	29,85	100,50	Cu _{2,54} Fe _{0,93} Sn _{0,67} S _{3,86}
14	40,45	12,73			18,97	30,23	102,39	Cu _{2,59} Fe _{0,93} Sn _{0,65} S _{3,83}
15	30,08	12,74			29,36	29,84	102,02	Cu _{2,01} Fe _{0,97} Sn _{1,05} S _{3,96}
16	31,64	13,79			27,18	30,21	102,83	Cu _{2,08} Fe _{1,03} Sn _{0,96} S _{3,93}
17	38,48	13,68			18,59	29,10	99,85	Cu _{2,53} Fe _{1,02} Sn _{0,65} S _{3,79}
18	29,65	12,24	0,91		29,31	29,58	101,69	Cu _{2,00} Fe _{0,94} Zn _{0,06} Sn _{0,67} S _{3,80}
19	38,74	13,00			19,04	29,09	99,87	Cu _{2,55} Fe _{0,97} Sn _{0,65} S _{3,79}
20	31,93	12,73			25,55	28,77	98,98	Cu _{2,18} Fe _{0,99} Sn _{0,93} S _{3,90}
21	37,40	13,70			18,91	30,71	100,72	Cu _{2,41} Fe _{1,01} Sn _{0,65} S _{3,93}
22	38,95	12,68			19,11	28,96	99,69	Cu _{2,57} Fe _{0,95} Sn _{0,68} S _{3,79}
23	38,14	12,97			19,19	29,31	99,61	Cu _{2,52} Fe _{0,97} Sn _{0,68} S _{3,83}
24	30,42	13,73			28,79	29,90	102,85	Cu _{2,02} Fe _{1,04} Sn _{1,02} S _{3,93}
25	29,65	13,16		0,82	29,66	29,34	102,63	Cu _{1,99} Fe _{1,01} In _{0,03} Sn _{1,07} S _{3,91}
Моусонит (Cu ₆ Fe ₂ Sn ₄ S ₈)								
1	43,83	10,87		10,53	8,61	27,46	101,3	Cu _{6,15} Fe _{1,74} In _{0,82} Sn _{0,65} S _{7,64}
2	43,74	12,83			13,93	29,27	99,77	Cu _{6,01} Fe _{2,00} Sn _{1,02} S _{7,97}
3	39,07	13,30			19,56	30,12	102,05	Cu _{5,34} Fe _{2,07} Sn _{1,43} S _{8,16}
4	43,78	13,52			13,51	29,24	100,05	Cu _{5,99} Fe _{2,10} Sn _{0,99} S _{7,92}
5	43,60	12,81			14,54	28,75	99,71	Cu _{6,03} Fe _{2,02} Sn _{1,08} S _{7,88}

В составе станнина часто повышено содержание меди, в то время, когда содержания железа, олова и серы чаще всего несколько понижены по сравнению со справочными данными [Дорошенко, Башлыкова, 2007]. В качестве примеси в станнине установлены цинк и индий, которые изоморфно

замещают железо и олово. Коэффициенты формул станнина отличаются от стехиометрических на десятые, реже на сотые, доли процента по содержанию меди и олова и на сотые доли по содержанию железа и серы. Содержание меди в моусоните повышено, так же, как и в станнине. Содержания железа и олова как правило находятся на уровне стехиометрического значения [Дорошенко, Башлыкова, 2007]. В качестве примеси в моусоните иногда отмечается индий. Коэффициенты формул по сравнению со стехиометрическими варьируют на десятые и сотые доли по содержанию всех компонентов. Иногда в минералах этой группы присутствуют элементы сосуществующих сульфидов (см. табл. 10, 11). Точки составов халькопирита, станнина и моусонита на диаграмме (рис.51) относительно близки друг к другу.

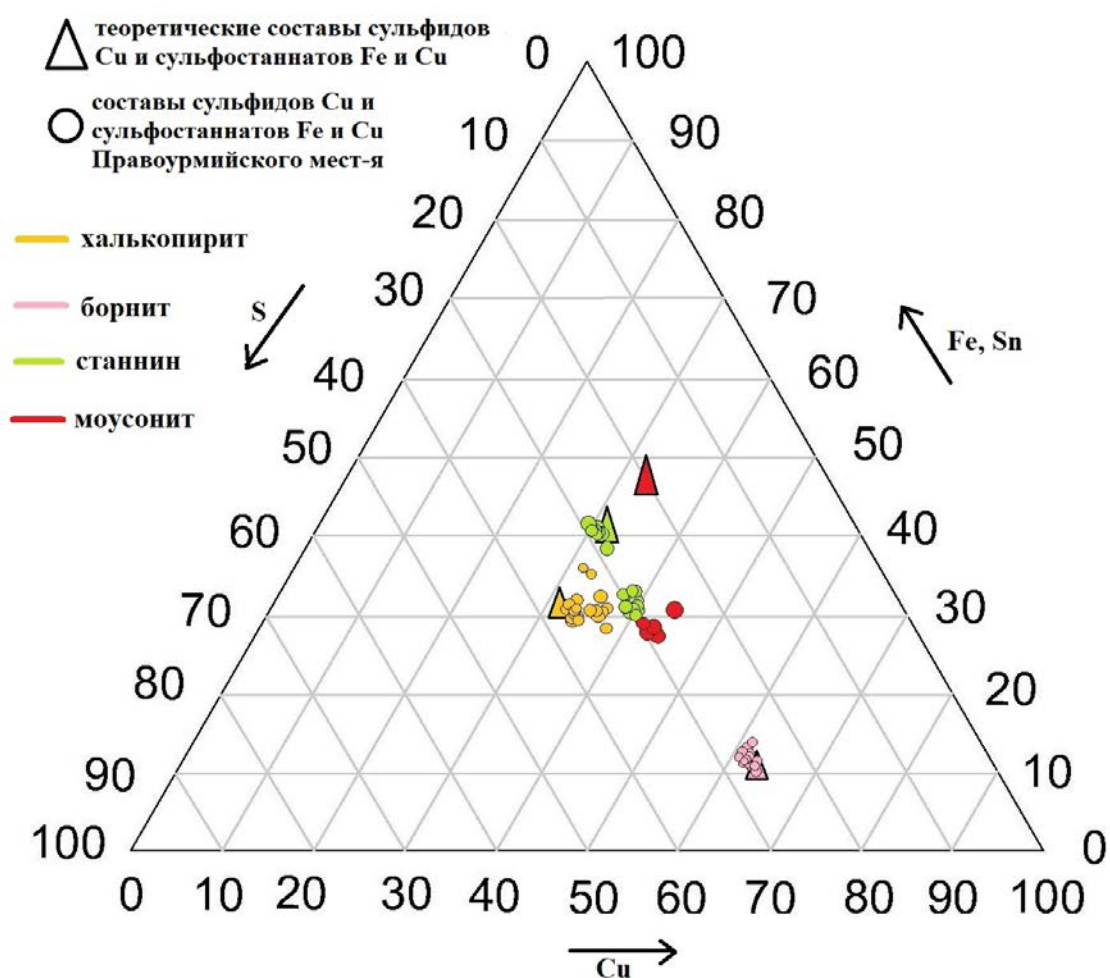


Рис.51. Диаграмма составов сульфидов меди и сульфостаннатов железа и меди

Содержания меди, железа и олова в этих минералах постоянно варьируют. На диаграмме, представленной на рисунке 51 видно, 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 сростаний это позволяет сделать вывод, что минералы меди и сульфидные минералы олова образуются при распаде твердого раствора в условиях средних и низких температур гидротермального процесса.

3.2.3 Минералы висмута

Висмут в рудах месторождения встречается в самородной, сульфидной и оксидной формах. Оксидная форма (бисмит) ассоциирует с минералами мышьяка (см. раздел 3.1). Самородная и сульфидная формы висмута находятся в парагенезисе с сульфидами меди. Самородный висмут образует эмульсионную вкрапленность в борните. Из-за низкой твёрдости (2-2,5 по шкале Мооса) самородный висмут часто разрушается при полировке аншлифов, поэтому чаще всего можно наблюдать только каймы виттихенита вокруг углублений, в которых до полировки находились зёрна самородного висмута (рис. 52).

Виттихенит образуется на контакте зёрен самородного висмута и борнита. Часто вокруг зёрен самородного висмута наблюдаются каймы виттихенита (рис.53, 54). Каймы обрастания виттихенита возникают при реакционном взаимодействии эмульсионных выделений самородного висмута с борнитом [Amcoff, 1990; <http://www.mineragraphy.ru/wittichenite/text.htm>]. Самородный висмут может иметь примесь серебра, что в исследуемых образцах отмечено в единственном зерне (рис.55).

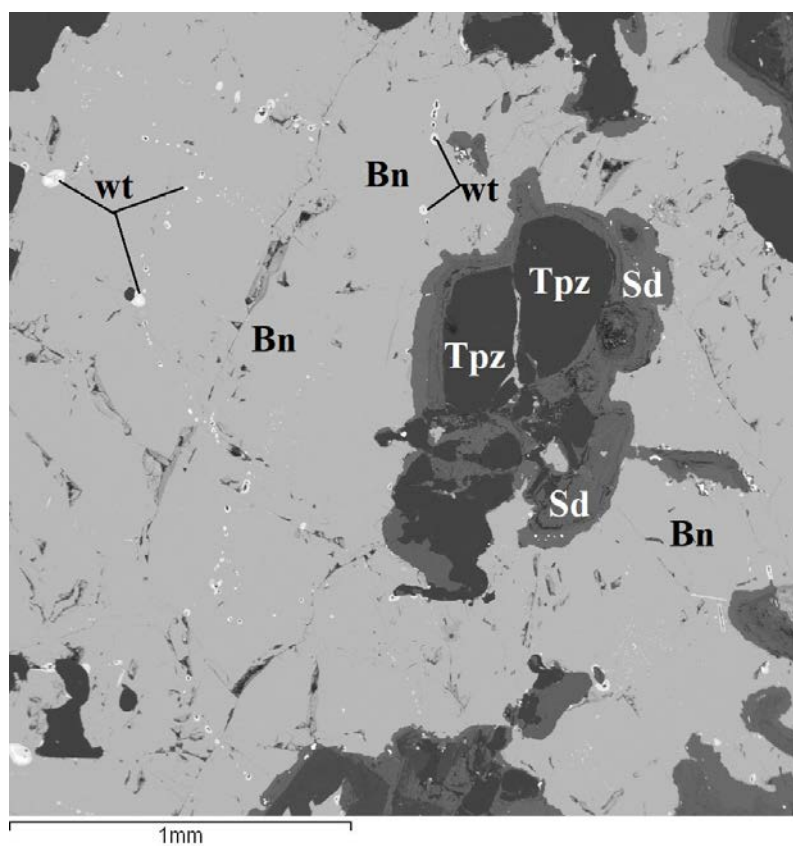


Рис.52. Эмульсионная вкрапленность минералов висмута в борните. Изображение в обратно рассеянных электронах

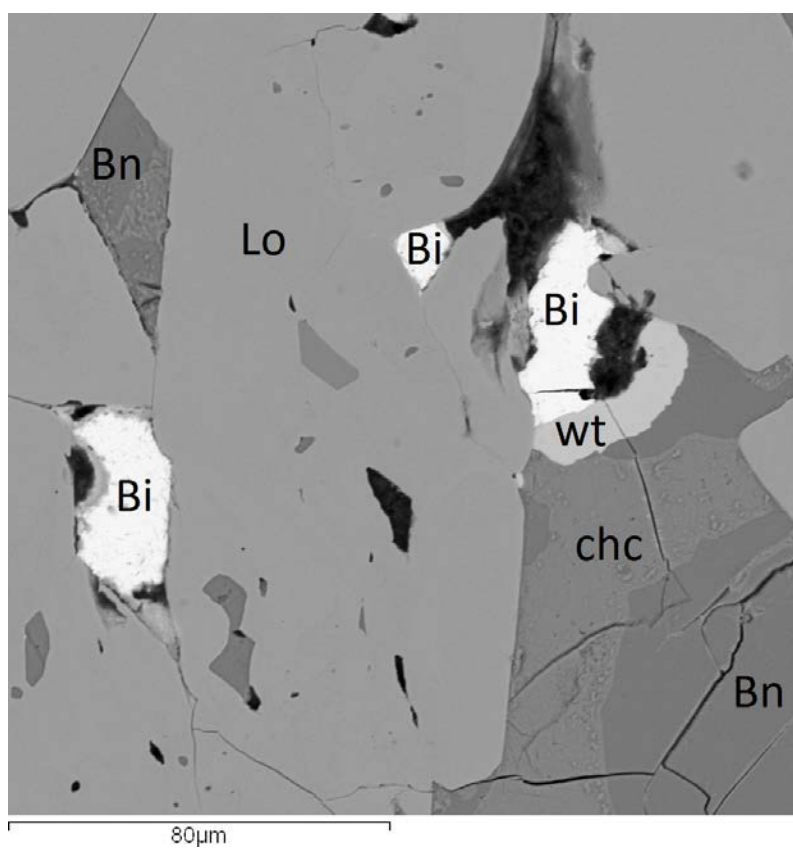


Рис.53. Самородный висмут с каймой обрастания виттихентом в ассоциации с борнитом, халькозином и лёллинитом. Изображение в обратно рассеянных электронах

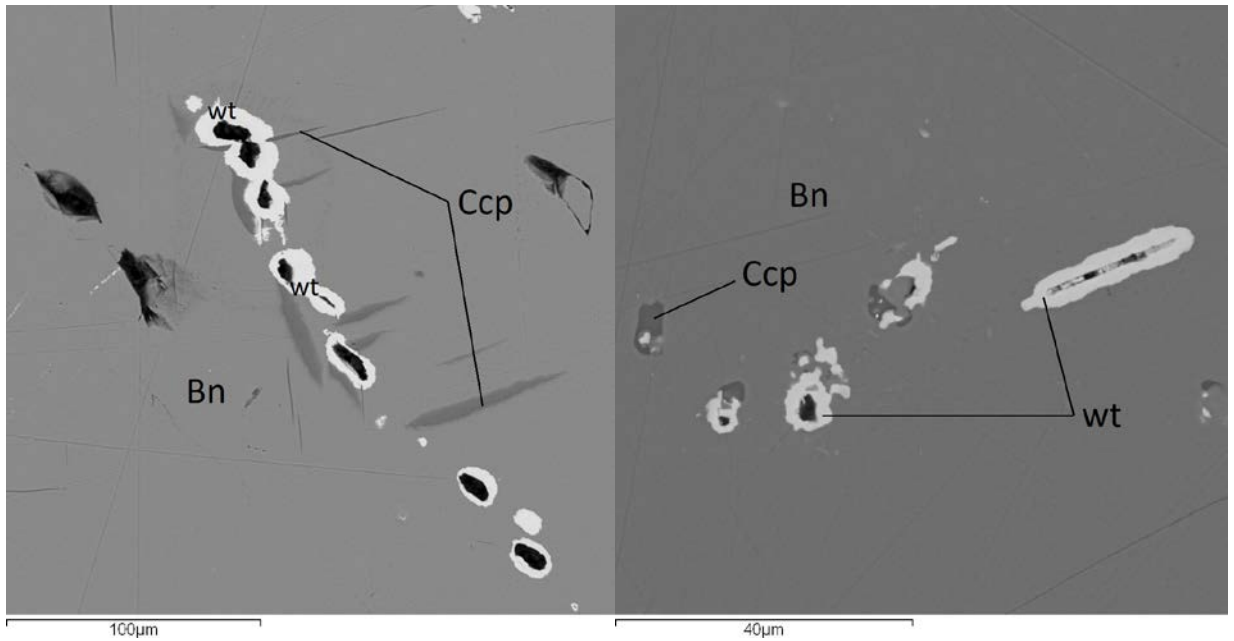


Рис.54. Виттихенит - каймы обрастания вокруг самородного висмута (пустоты чёрного цвета). Минералы висмута заключены в матрице борнита с ламелями и выделениями халькопирита. Изображение в обратно рассеянных электронах

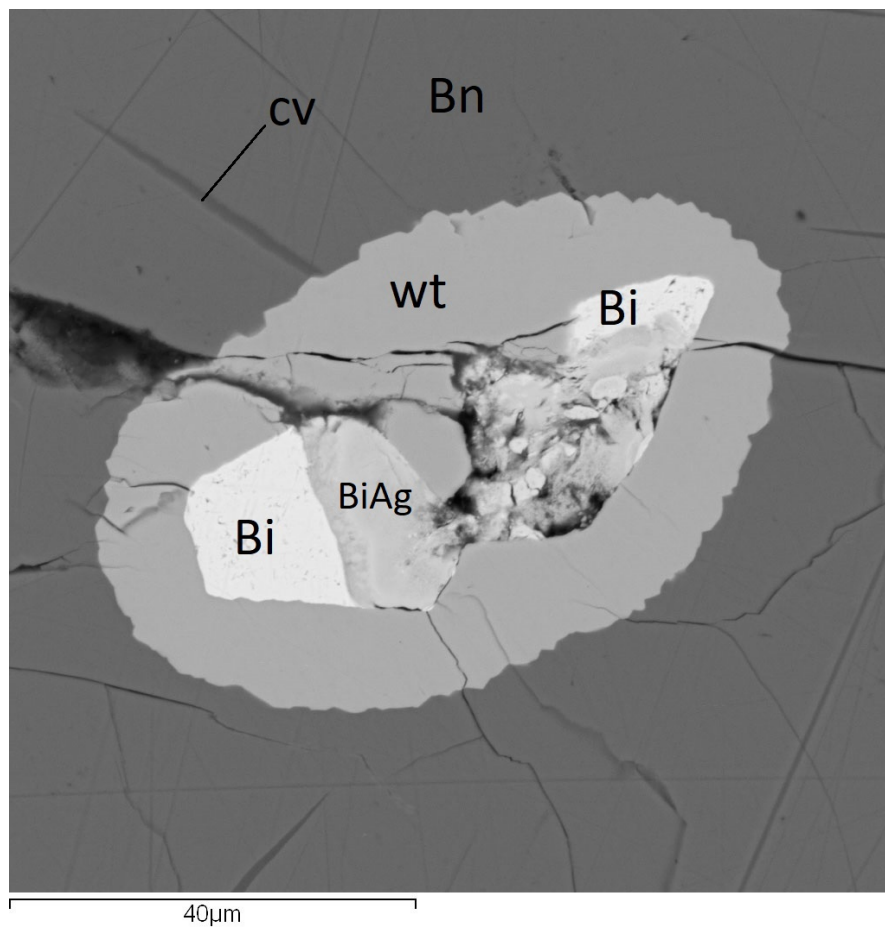


Рис.55. Самородный висмут и висмут с примесью серебра с каймой обрастания виттихенитом в борните с ковеллином. Изображение в обратно рассеянных электронах

Химический состав виттихенита приведён в таблице 11.

Таблица 11. Химический состав виттихенита (Cu_3BiS_3)

№ измерения	Cu	Fe	In	Bi	S	Сумма	Формула
1	40,52	0,80		39,92	19,58	100,82	$\text{Cu}_{3,07}\text{Fe}_{0,07}\text{Bi}_{0,92}\text{S}_{2,94}$
2	41,12	1,81		40,47	19,22	102,62	$\text{Cu}_{3,08}\text{Fe}_{0,15}\text{Bi}_{0,92}\text{S}_{2,85}$
3	40,28	1,61	1,88	36,61	19,68	100,05	$\text{Cu}_{3,02}\text{Fe}_{0,14}\text{In}_{0,08}\text{Bi}_{0,84}\text{S}_{2,93}$
4	39,20			39,96	19,13	98,29	$\text{Cu}_{3,07}\text{Bi}_{0,95}\text{S}_{2,97}$
5	41,60	0,56		39,80	19,17	101,13	$\text{Cu}_{3,15}\text{Fe}_{0,05}\text{Bi}_{0,92}\text{S}_{2,88}$
6	40,15	0,85		39,58	18,94	99,52	$\text{Cu}_{3,10}\text{Fe}_{0,07}\text{Bi}_{0,93}\text{S}_{2,90}$
7	40,61			40,34	19,37	100,32	$\text{Cu}_{3,11}\text{Bi}_{0,94}\text{S}_{2,94}$
8	40,50			40,63	20,24	101,37	$\text{Cu}_{3,05}\text{Bi}_{0,93}\text{S}_{3,02}$
9	42,97			37,62	19,77	100,36	$\text{Cu}_{3,21}\text{Bi}_{0,86}\text{S}_{2,93}$
10	40,34	0,58		40,04	19,30	100,26	$\text{Cu}_{3,09}\text{Fe}_{0,05}\text{Bi}_{0,93}\text{S}_{2,93}$

В составе виттихенита (см.табл.11) наблюдаются повышенное содержание меди и пониженное содержание железа. Содержание серы находится на уровне стехиометрического или немного ниже него. В качестве постоянной примеси в виттихените установлено железо, редко отмечается примесь индия.

Коэффициенты формул виттихенита отличаются от стехиометрических на сотые, реже на десятые, доли по всем компонентам.

3.2.4 Минералы индия

Индий устанавливается в оловорудных полиметаллических объектах по всему миру (Чехия, Япония, Швеция, Аргентина, Индия и др.) и также, как и на Правоурмийском месторождении связан с сульфидной минерализацией, образуя собственные минералы рокезит и яномамит и в виде примеси в халькопирите и сфалерите [Botelho et al., 1994; Jovic et al., 2011; Kieft and Damman, 1990; Muraо, Furuno, 1990, 1991, Muraо et al., 1992; Novak et al., 1991; Seetharam, 1986; Patrrick, Dorling and Polya, 1993, Tin resources..., 1969]. Близость ионного радиуса индия с размерами ионов Fe и Sn приводит к тому, что в природе индий встраивается в кристаллические решётки минералов этих элементов, а именно в качестве изоморфной примеси он может входить в структуру сфалерита, халькопирита, пирита и касситерита [Гаськов, Гущина, 2020].

Индий в исследуемых образцах руды Правоурмийского месторождения установлен как в виде примеси (0,82 %) в станнине (рис. 56) и в халькопирите (0,46 %), так и виде собственной минеральной формы – рокезита (CuInS_2) с примесью железа. Рокезит относится к минералам группы халькопирита, тесно ассоциирует с самородным висмутом и виттихенитом и практически всегда встречается в одной ассоциации с ними. Самородный висмут образует эмульсионную вкрапленность и вытянутые, палочковидные зёрна, которые ориентированы в одном направлении. Очевидно, самородный висмут заполнял микротрещины в борните (рис.57) по направлениям спайности. Примечательно, что каймы обрастания виттихенитом вокруг палочковидных зёрен висмута образуются очень редко, при этом эмульсионные вкрапления висмута практически всегда окружены каймой виттихенита.

Рокезит наиболее часто встречается рядом с виттихенитом в матрице борнита (рис. 58). Часто в тесной ассоциации с рокезитом встречается моусонит (рис. 59, 60).

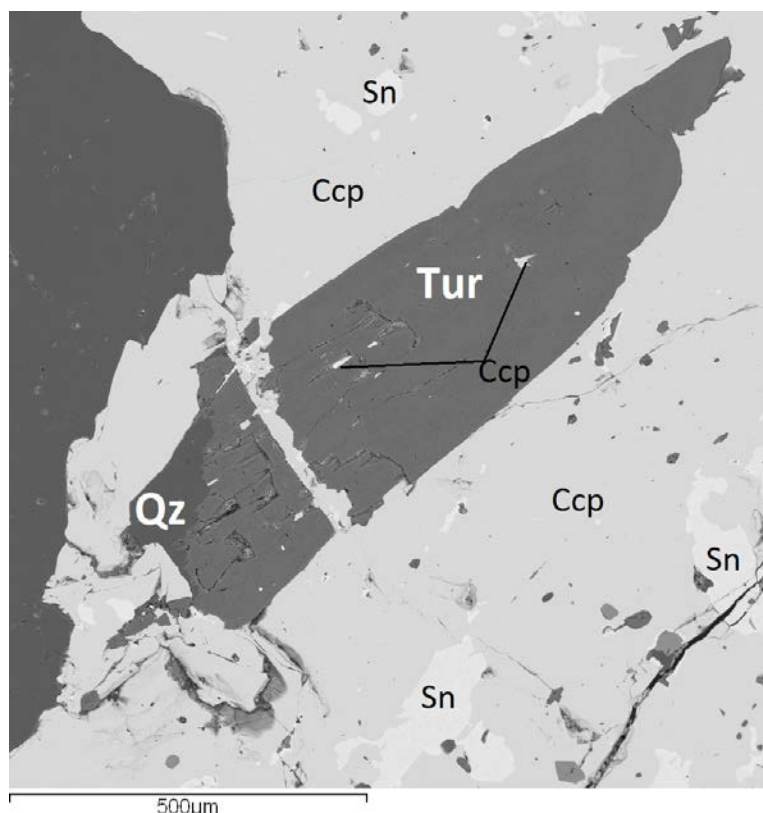


Рис.56. Катаклазированное зерно турмалина в сростании с кварцем цементируется халькопиритом с фазами станнина с примесью In. Изображение в обратно рассеянных электронах

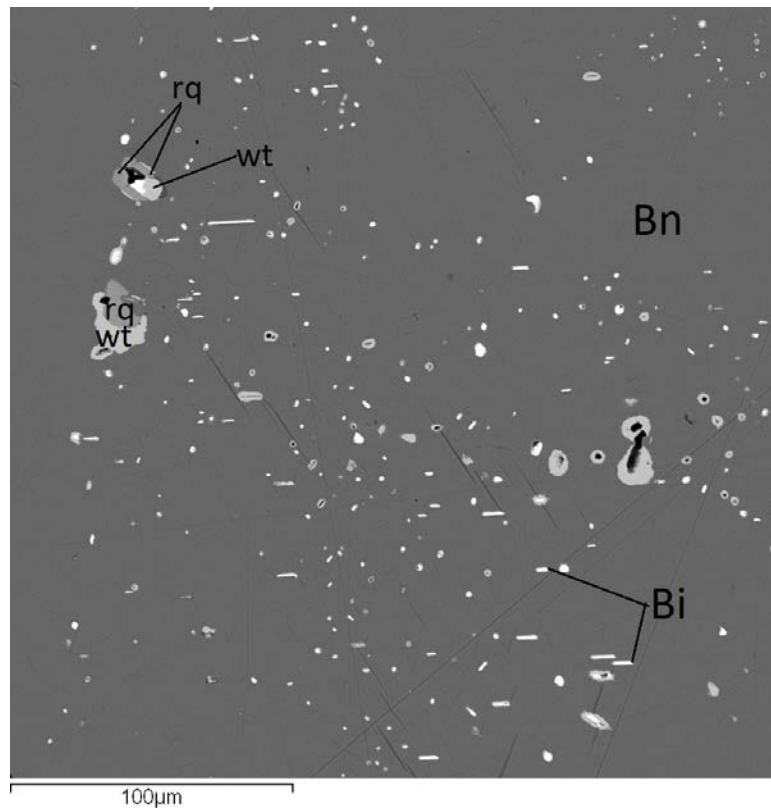


Рис.57. Рокезит с виттихенитом и самородным висмутом в матрице борнита. Изображение в обратно рассеянных электронах

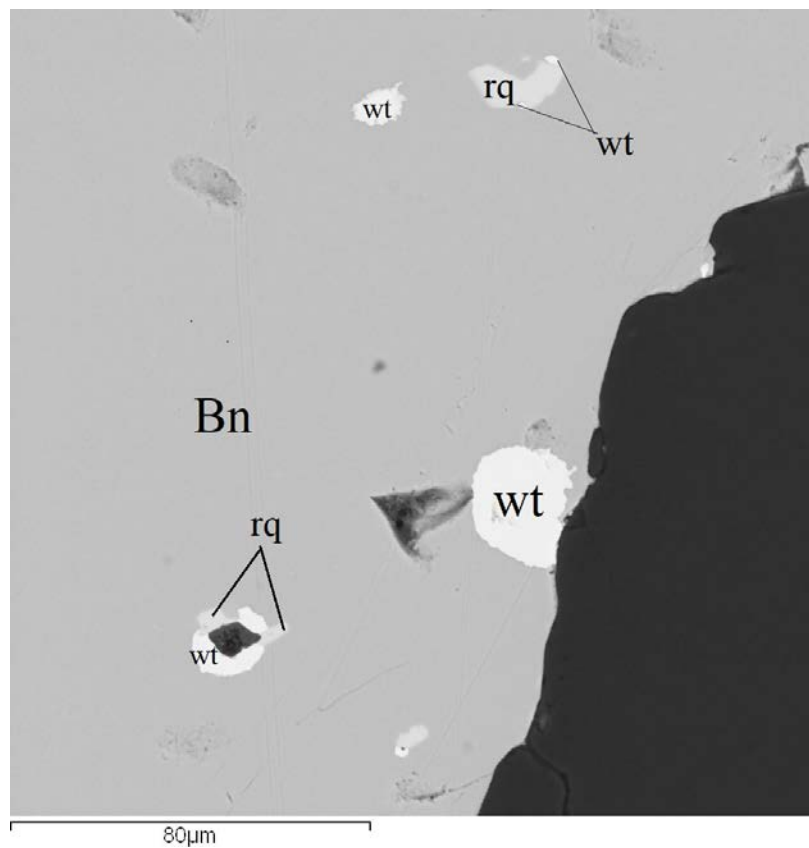


Рис.58. Рокезит с виттихенитом в матрице борнита. Изображение в обратно рассеянных электронах

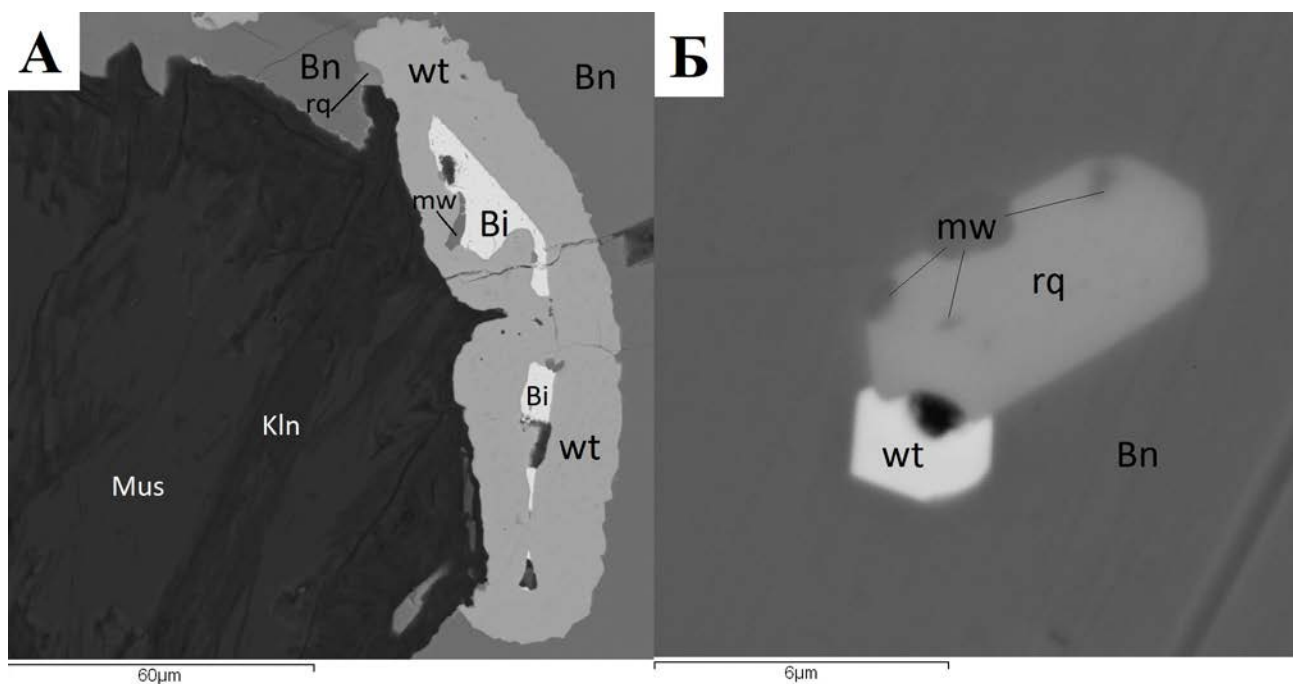


Рис.59. А – рокезит в ассоциации с виттихенитом, моусонитом и самородным висмутом в борните, Б – зерно рокезита с включениями моусонита в ассоциации с виттихенитом в борните. Изображения в обратно рассеянных электронах

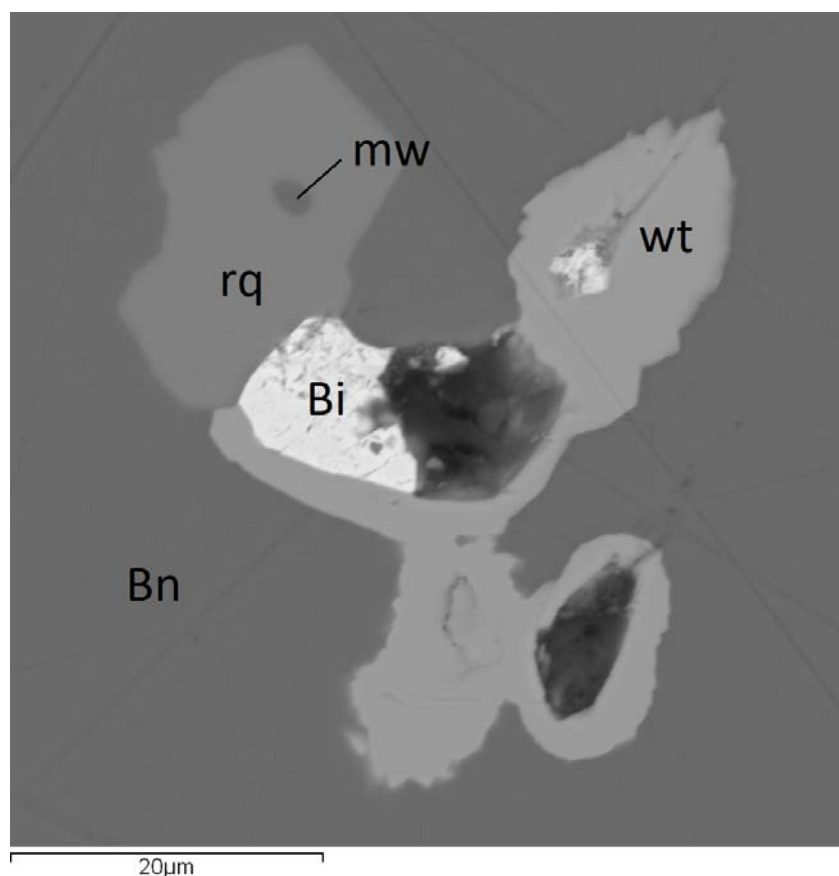


Рис.60. Рокезит с включением моусонита на контакте с виттихенитом и самородным висмутом в борните. Изображение в обратно рассеянных электронах

Коэффициенты формул рокезита в целом близки к стехиометрическим (таблица 12). Практически во всех проанализированных зёрнах рокезита в качестве примеси присутствует железо.

Таблица 12. Химический состав рокезита (CuInS_2)

№	Fe	Cu	In	S	Сумма	Формула
1	2,28	30,98	41,38	24,93	99,57	$\text{Cu}_{1,17}\text{Fe}_{0,10}\text{In}_{0,87}\text{S}_{1,87}$
2	1,49	28,82	48,31	26,42	105,03	$\text{Cu}_{1,05}\text{Fe}_{0,06}\text{In}_{0,98}\text{S}_{1,91}$
3	0,00	26,89	50,10	25,55	102,54	$\text{Cu}_{1,02}\text{In}_{1,05}\text{S}_{1,92}$
4	1,00	28,51	48,79	26,01	101,89	$\text{Cu}_{1,07}\text{Fe}_{0,03}\text{In}_{1,01}\text{S}_{1,89}$
5	0,60	28,34	49,04	26,54	104,52	$\text{Cu}_{1,04}\text{Fe}_{0,03}\text{In}_{1,00}\text{S}_{1,93}$

3.2.5 Минералы серебра и сурьмы

Серебро в рудах Правоурмийского месторождения находится в тесном парагенезисе с сурьмой и ассоциирует с минералами меди. Серебро выявлено в качестве примеси в тетраэдрите и, в установленном впервые в рудах данного месторождения, скиннерите.

Тетраэдрит образуется вдоль границ зёрен арсенопирита на контакте с халькопиритом и станнином (рис.61). Серебро в тетраэдрите по данным растровой электронной микроскопии содержится в количестве 1,7 - 1,8 %, сурьма – 28 – 29 %.

Серебросодержащий скиннерит (Cu_3SbS_3) сходен с виттихенитом (Cu_3BiS_3), который является его висмутовым аналогом [Makovicky, Balic-Zunic, 1995]. Скиннерит образует ксеноморфные выделения в халькопирите и станнине. Характер границ микровростков скиннерита и низкая (в пределах 122 °С) температура его образования [Harlov, 1995] позволяют сделать вывод, что он выделяется при медленном охлаждении твёрдого раствора медносульфидных минералов (рис. 62, 63).

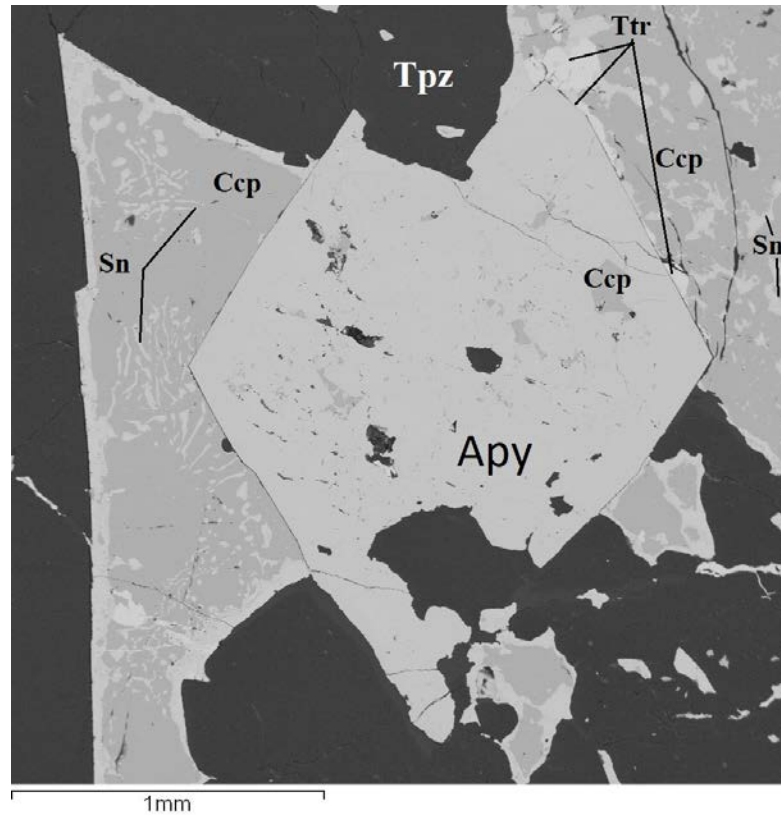


Рис.61. Тетраэдрит в ассоциации с халькопиритом и станнином на контакте с зерном арсенопирита в топазе. Изображение в обратно рассеянных электронах

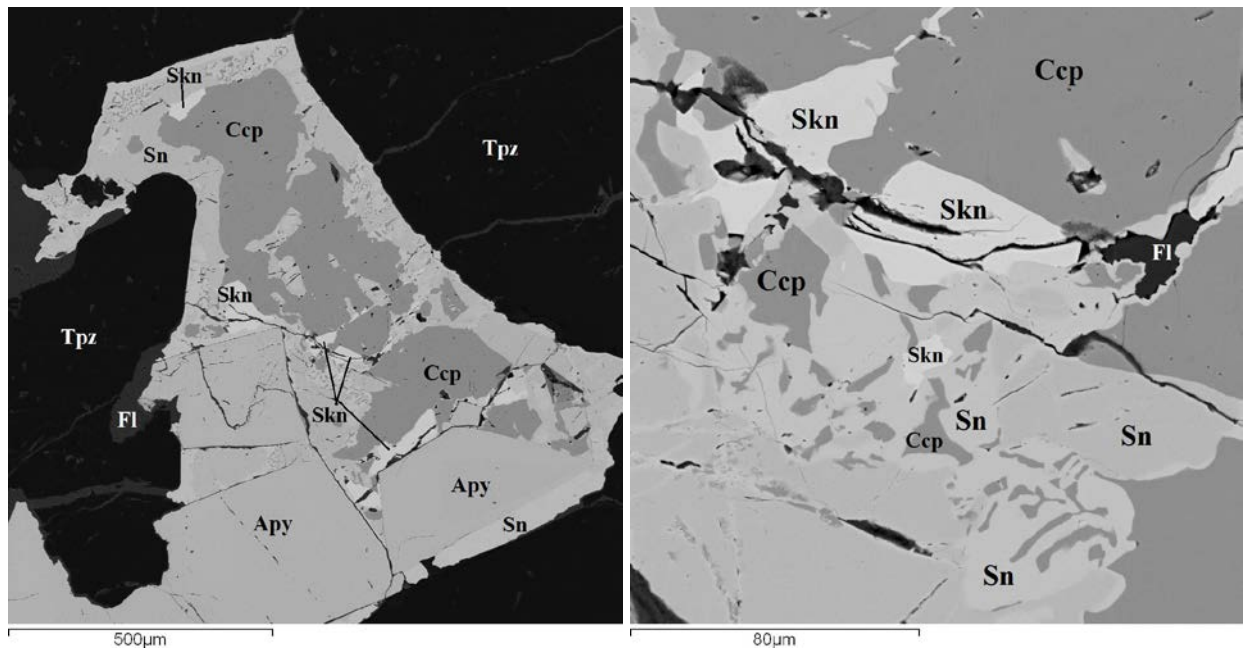


Рис.62. Скинерит в сростании с халькопиритом и станнином на контакте с арсенопиритом в топазе с флюоритом. Изображение в обратно рассеянных электронах

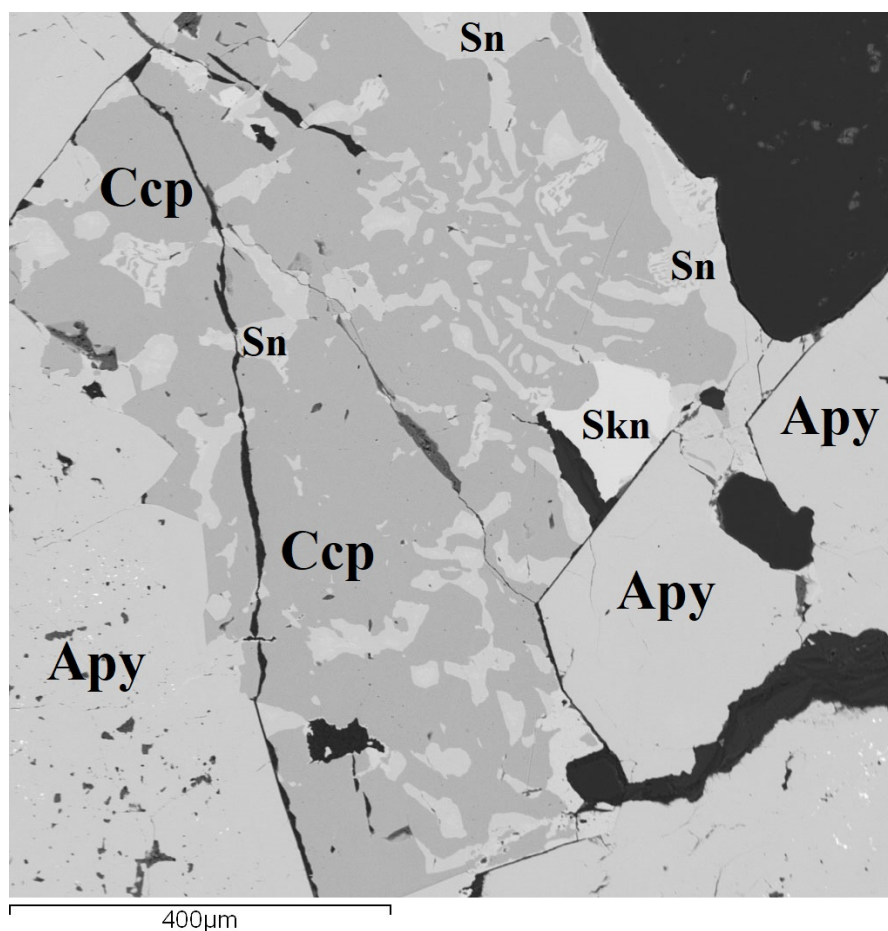


Рис.63. Скиннерит в сростании с халькопиритом и станнином на контакте с арсенопиритом. Изображение в обратно рассеянных электронах

В скиннерите в качестве постоянной примеси помимо серебра содержится железо. Химический состав скиннерита и полученные формульные коэффициенты представлены в таблице 13.

Таблица 13. Химический состав скиннерита (Cu_3SbS_3)

№	Fe	Cu	Ag	Sb	S	Сумма	Формула
1	5,86	36,49	1,38	29,00	24,11	96,83	$\text{Cu}_{2,4}(\text{Fe}_{0,4} \text{Ag}_{0,1}) \text{Sb}_{1,0}\text{S}_{3,1}$
2	5,66	36,84	1,92	28,78	24,00	97,20	$\text{Cu}_{2,4}(\text{Fe}_{0,4} \text{Ag}_{0,1}) \text{Sb}_{1,0}\text{S}_{3,1}$
3	5,62	37,32	1,22	29,98	24,61	97,75	$\text{Cu}_{2,4}(\text{Fe}_{0,4} \text{Ag}_{0,05}) \text{Sb}_{0,9}\text{S}_{3,1}$
4	6,05	36,90	1,70	27,19	24,04	95,87	$\text{Cu}_{2,4}(\text{Fe}_{0,5} \text{Ag}_{0,1}) \text{Sb}_{1,0}\text{S}_{3,1}$
5	6,04	37,39	1,22	28,73	24,35	97,73	$\text{Cu}_{2,4}(\text{Fe}_{0,45} \text{Ag}_{0,05}) \text{Sb}_{1,0}\text{S}_{3,15}$

В ассоциации с сульфидами меди и станнином также обнаружены серебросодержащие фазы (рис.64, 65). Химический состав фаз приведён в таблице 14.

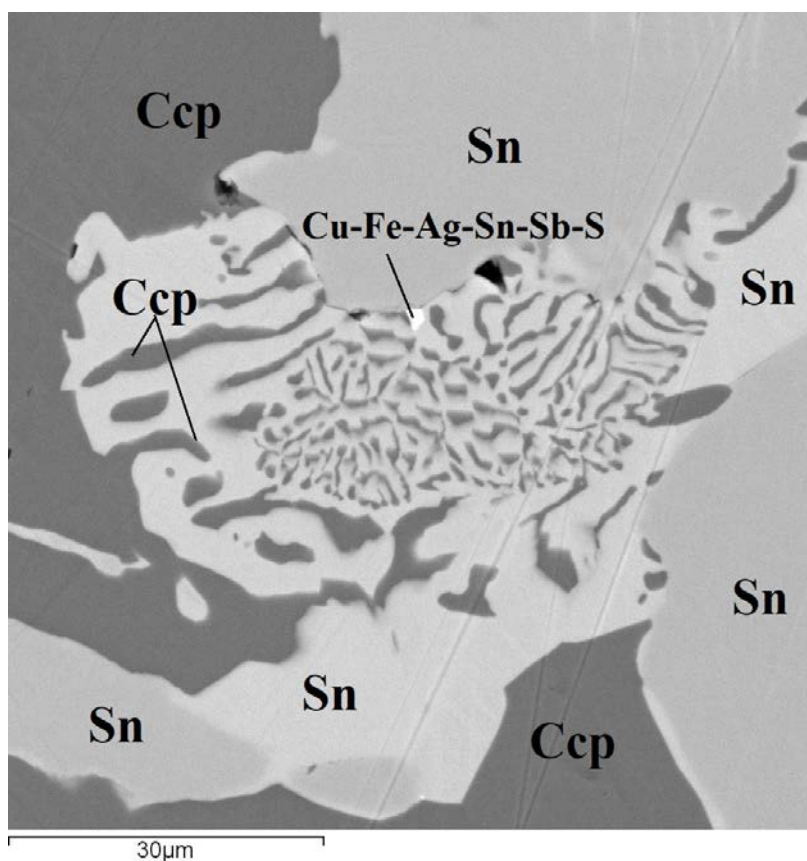


Рис.64. Халькопирит и станнин в сростании с фазой состава Cu-Fe-Ag-Sn-Sb-S. Изображение в обратно рассеянных электронах

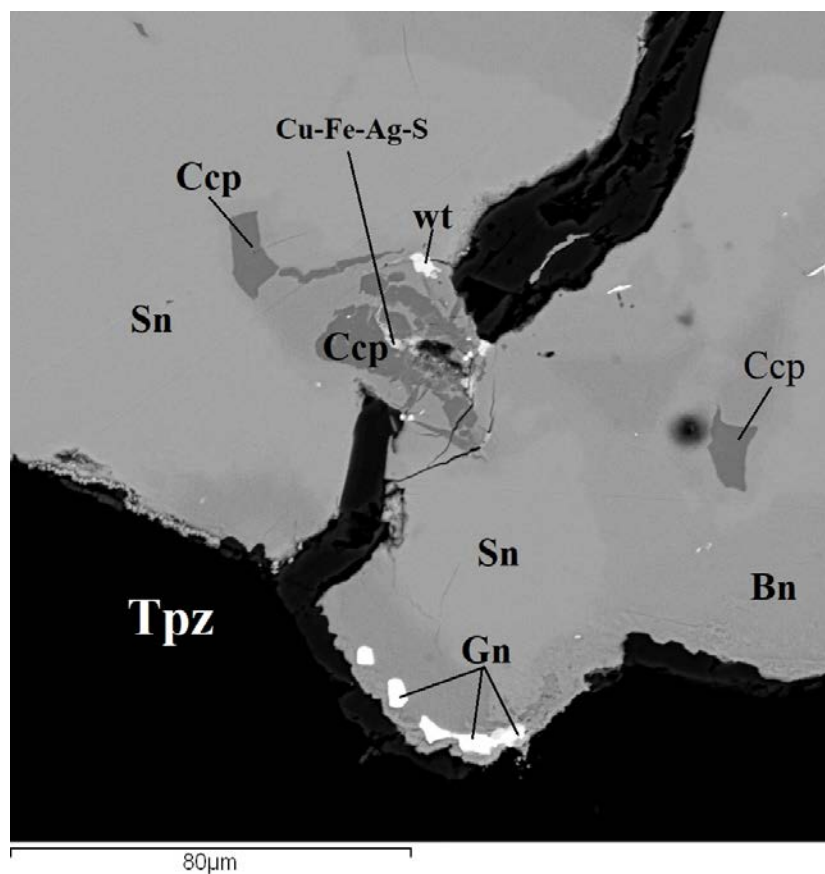


Рис.65. Халькопирит, борнит и станнин в сростании с фазой состава Cu-Fe-Ag-S, галенитом и виттихенитом. Изображение в обратно рассеянных электронах

Таблица 14. Химический состав серебросодержащих фаз

фаза	Cu	Fe	Ag	Sn	Sb	S
1	35,07	8,58	1,93	8,03	19,83	26,26
2	36,78	10,07	34,21	-	-	21,54

Фаза 1 (см. рис. 64), помимо железа, меди и серы содержит 1,93 % серебра, 8,03 % олова и 19,83 % сурьмы (таблица 14).

Изучение элементного состава фазы 2 (см. рис. 65) показало высокое содержание серебра (34,21 %), при отсутствии олова и сурьмы.

Высокое содержание серебра в данной фазе указывает на то, что оно не может находиться в халькопирите в качестве примеси. В работе [Novoselov et al., 2015] описываются структуры распада твёрдых растворов на основе халькопирита, в которых выделяется серебросодержащий халькопирит – аргентохалькопирит. Однако содержание серебра в нём по данным авторов находится на уровне 2,42-3,25 %, что намного ниже содержания серебра в фазе, обнаруженной в рудах Правоурмийского месторождения.

В результате изучения образцов руды методами растровой электронной микроскопии выявлено широкое 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.66).

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

Согласно схеме (рис.66) 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 [Геодинамика, магматизм и металлогения..., 2006] 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 стадии и, возможно, в начале антимонитового этапа в связи с привносом сурьмы.

3.3 Содержания халькофильных элементов в руде

Богатая сульфидная минерализация в составе оловянных руд не оценивалась и безвозвратно терялась при отработке месторождений [Кокорин, Кокорина, Орехов, 2008], при этом содержания редких металлов в руде позволяют говорить о перспективах их извлечения. Носителями халькофильных элементов в рудах выступают халькопирит, борнит, станнин, рокезит и другие.

Запасы меди в рудах Правоурмийского месторождения составляют 165 тыс.т. [Павлова и др., 2016]. Нахождение в них сульфидных минералов олова и редких минералов висмута, сурьмы, серебра и индия могут сыграть ключевую роль в повышении стоимости медносульфидного концентрата.

Массовые доли висмута и сурьмы в исходных рудах колеблются в пределах первых сотых долей процента (см.табл.2).

Запасы редких металлов в рудах месторождения оценены в работах [Гаськов и др., 2017; Павлова и др., 2016] в штуфных пробах. По данным авторов содержание серебра в образцах руд Правоурмийского месторождения варьируется от 2 до 129 г/т, индия – от 5 до 130 г/т, среднее 55 г/т по данным (Гаськов и др., 2017) и 10-130 г/т, среднее 55 г/т, подсчитанные запасы индия для всего месторождения составляют 400 т (Павлова и др., 2016). При этом наиболее высокие концентрации индия (11-130 г/т) наблюдаются в пробах с преобладанием халькопирита и борнита, в станнине содержится от 2 до 6 % мас. индия, в халькопирите – 1,4 % мас. По сравнению с этими данными главные рудные минералы месторождения – касситерит и вольфрамит – имеют низкие содержания индия, равные 7,2 г/т и 5 г/т соответственно [Гаськов и др., 2017]. Так как эти металлы необходимы постоянно развивающейся промышленности, а их промышленные месторождения отсутствуют, единственным источником остаются комплексные оловорудные месторождения. Кроме того, предварительная оценка запасов и распределения индия в рудах Правоурмийского месторождения показывает, что по своим экономическим характеристикам оно соответствует промышленным месторождениям индия [Гаськов и др., 2017].

Выводы по главе

Минералы касситерит-кварц-топазовой стадии - касситерит, вольфрамит, арсенопирит и лёллингит из руды Правоурмийского месторождения по своим составам близки к стехиометрическим и содержат небольшое количество типичных для этих минералов примесей. Минералы кварц-турмалин-сульфидной стадии имеют более широкие вариации составов. Содержания меди, железа и серы в халькопирите и борните в целом соответствуют данным стехиометрических показателей, тогда как химический состав сульфидных минералов олова весьма непостоянен. На этой стадии вместе с минералами меди и сульфидными минералами олова образовались

редкие минералы висмута, индия и серебра. С медной минерализацией ассоциирует самородная и сульфидная формы нахождения висмута. Индий установлен в виде примеси в станнине и халькопирите и в виде собственной минеральной формы – рокезита. Рокезит относится к минералам группы халькопирита, тесно ассоциирует с самородным висмутом и виттихенитом. Серебро находится в парагенезисе с сурьмой и также ассоциирует с минералами меди. Серебро выявлено в качестве примеси в тетраэдрите, в установленном впервые в рудах данного месторождения, скиннерите и в серебросодержащих сульфидных фазах. Минералы меди, сульфидные минералы олова и редкие минералы In, Bi, Ag и Sb образуются в кварц-турмалин-сульфидную стадию формирования месторождения при распаде твердого раствора в условиях средних и низких температур гидротермального процесса.

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.

ГЛАВА 4. МИНЕРАЛОГО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РУДЫ

В последние годы в связи с истощением запасов богатых и легкообогатимых руд, наблюдается интенсивное вовлечение в переработку труднообогатимых руд с неблагоприятными характеристиками: тонкозернистые со сложными сростаниями минералов и текстурами, обогащаемыми с большим количеством шламов (частиц размером 20-10 мкм), не имеющих эффективных методов обогащения. В организации системы рудоподготовки и выбора наиболее эффективных методов сепарации полезных ископаемых важна оценка типоморфных признаков и свойств минералов, определяющих минералого-технологические особенности типов и сортов руд по глубине и экономичности их переработки [Пирогов, 2008].

4.1. Морфологическая характеристика касситерита и его химический состав

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. 67). 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.

Дополнительное изучение элементного состава касситерита проводилось на материале пробы ТП-4. Исследования брикетного шлифа из монофракции касситерита выполнены на микроанализаторе Camebax SX50. Исследования показали, что основная масса зерен касситерита (около 90 %) не содержит включений. В подчиненном количестве были отмечены зерна в виде сростков (в том числе закрытого типа) с топазом (рис.68 А), арсенопиритом, лёллингитом (рис.68 Б) и с включениями рутила. Размер включений от 0,01 до 0,2 мм, сростков до 0,4 мм.

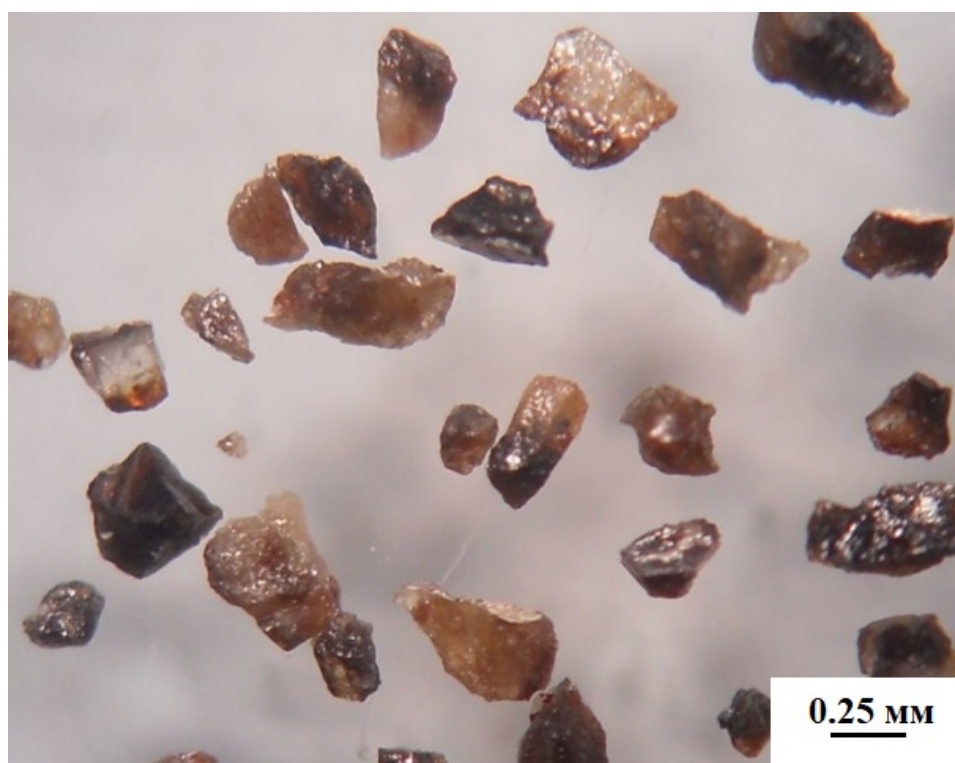


Рис. 67. Свободные зёрна касситерита

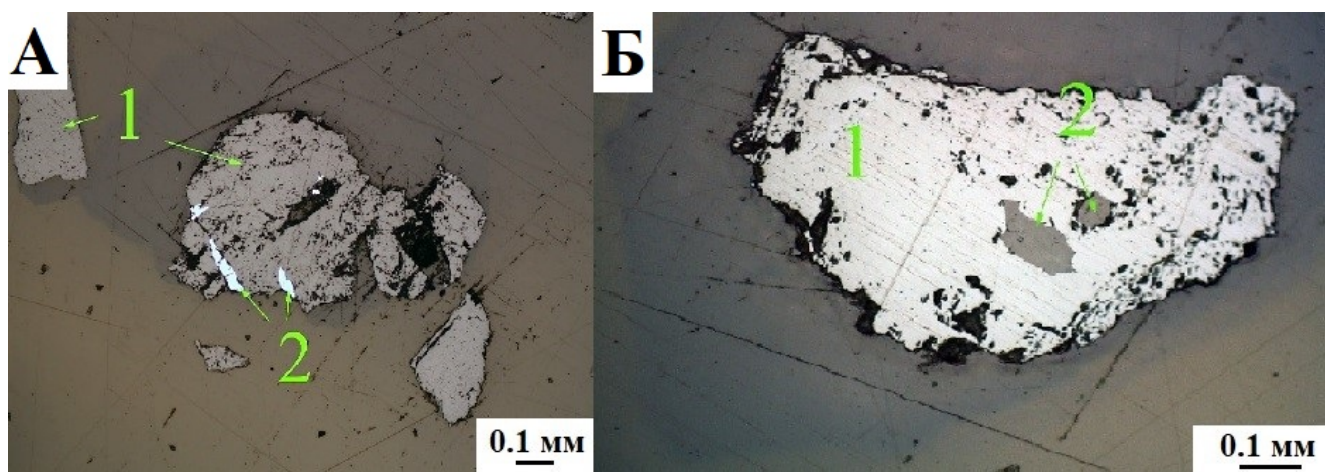


Рис.68. Микрофотографии фрагментов брикетного шлифа. А - касситерит (1) в срастании с лёллингитом (2), Б - вкрапленность топаза (2) в касситерите (1)

Исследования зёрен касситерита методом рентгеноспектрального микроанализа подтвердили, что основная масса элементов-примесей в касситерите находится в виде микровключений самостоятельных минералов (рис.67, 68). В таблице 15 приведены результаты рентгеноспектрального микроанализа зёрен касситерита.

Таблица 15. Результаты рентгеноспектрального микроанализа касситерита

Номер точки	Sn, %	O, %
T1	78,6	21,4
T2	78,9	21,1
T3	78,4	21,6
T4	77,7	21,3

Содержание олова в касситерите близко к стехиометрическому показателю и варьирует в интервале 78,4-78,9 %. Изображения зёрен касситерита в обратно рассеянных электронах показаны на рисунке 69.

Состав включений по данным рентгеноспектрального микроанализа отвечает составу лёллингита, который находится в касситерите в виде микровключений (рис. 69 Б).

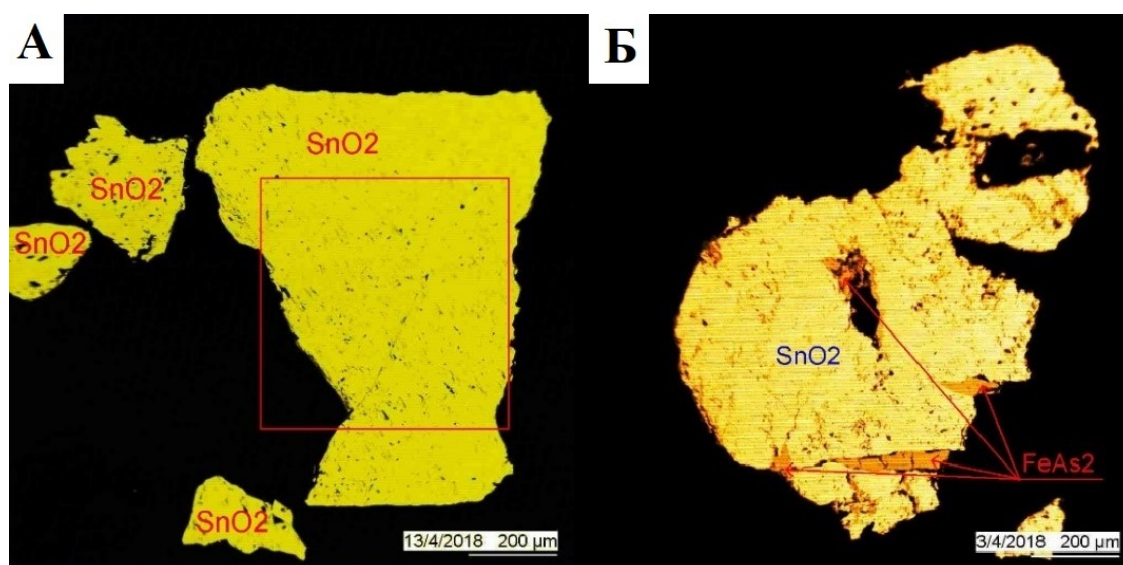


Рис. 69. А - зёрна касситерита, Б - касситерит в сростании с лёллингитом. Брикетный шлиф. Camebax SX-50. Снимок в обратно рассеянных электронах

Результаты рентгеноспектрального микроанализа зёрен касситерита дополнены данными количественного химического анализа атомно-эмиссионным методом.

Химический атомно-эмиссионный анализ с индуктивно связанной плазмой (ICP-AES), проведённый на монофракции касситерита (таблица 16) показал, что в касситерите содержится 79,0 % олова, что ненамного превышает стехиометрическое значение (78,7 %).

Таблица 16. Результаты химического анализа касситерита

Элемент	Массовая доля	Элемент	Массовая доля
Sn	79,0	Mo	<0,0002
W	0,48	Ni	<0,0002
As	0,50	P	<0,0005
B	0,01	Pb	0,002
Be	<0,0002	S	0,27
Bi	<0,0005	Sb	<0,0003
Ca	0,37	Sc	0,0012
Cd	<0,0002	Se	<0,0005
Co	<0,0002	Sr	0,001
Cr	0,02	Te	<0,0005
Cu	0,02	Ti	0,48
Fe	0,94	V	0,003
Hg	<0,0005	Y	<0,0002
La	<0,0002	Zn	0,004
Mg	<0,010	Zr	0,006
Mn	0,15	-	-

Повышенные содержания железа и титана могут быть связаны с вкраплениями рутила в касситерите (см. рис. 30). Наличие мышьяка в количестве 0,5 % связано со сростками арсенопирита и лёллингита с касситеритом закрытого типа. В касситерите также отмечается повышенное содержание вольфрама (0,48 %). Вероятнее всего примесь вольфрама связана с присутствием в материале пробы сростков касситерита с вольфрамитом закрытого типа. По этой причине содержания вольфрама в конечных продуктах обогащения могут быть повышены.

4.2 Текстурно-структурные особенности руды и их влияние на обогащение

Для оловянных руд проблема определения диапазонов обогащения по крупности связана с природной вкрапленностью основных минералов олова в руде и их хрупкостью. К рудоподготовке оловосодержащих руд предъявляется основное требование: максимальное раскрытие ценного компонента при минимальном переизмельчении и ошламовании материала руды [Матвеев,

Еремеева, 2011]. В связи с тем, что при обогащении используются физические свойства рудных минералов, последние должны быть освобождены от срастаний с породообразующими. Поэтому крупность зёрен и характер их границ определяют конечную крупность измельчения и степень высвобождения минералов из сростков [Изоитко, 1997]. В результате изучения естественной вкрапленности касситерита установлено, что изучаемые руды являются крупно- и средневкрапленными, иногда выделяется промежуточный средне-тонковкрапленный тип.

Текстура руд неоднородная, пятнистая, прожилковая, брекчиевидная, структура - разноминеральная, от тонко- до среднезернистой, участками порфиоровая (см. раздел 2.2.1). Руды с такими текстурно-структурными характеристиками и размером минеральных агрегатов меньше 2 мм обогащаются с большими потерями, связанными со шламами (Изоитко, 1997). Процессы дезинтеграции, дробления и измельчения руды рекомендуется проводить стадийно с последовательным уменьшением конечной крупности частиц каждой стадии. Процесс рудоподготовки должен быть организован так, чтобы обеспечить раскрытие минералов при оптимальном измельчении руды [Смоляков, 2007]. По А.Р. Смолякову в исследуемой руде выделяются следующие типы вкрапленности рудных минералов:

1. Рудные и нерудные минеральные индивиды не образуют вкраплений друг в друге (рис. 70);

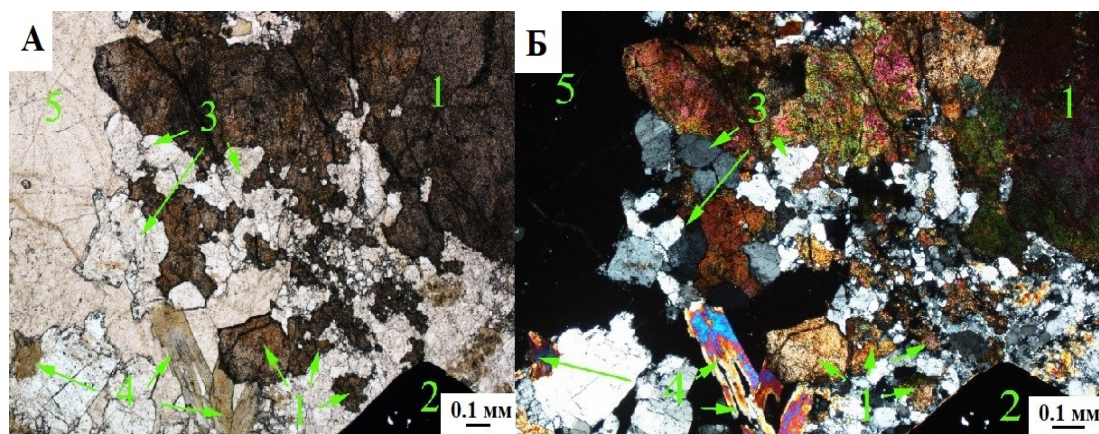


Рис. 70. Микрофотография фрагмента прозрачного шлифа. Касситерит (1) и арсенипит (2) в тесном срастании с топазом (3), турмалином (4) и флюоритом (5). А – николи ||, Б – николи X

2. Рудные минералы образуют вкрапления внутри зёрен породообразующих минералов (рис. 71);

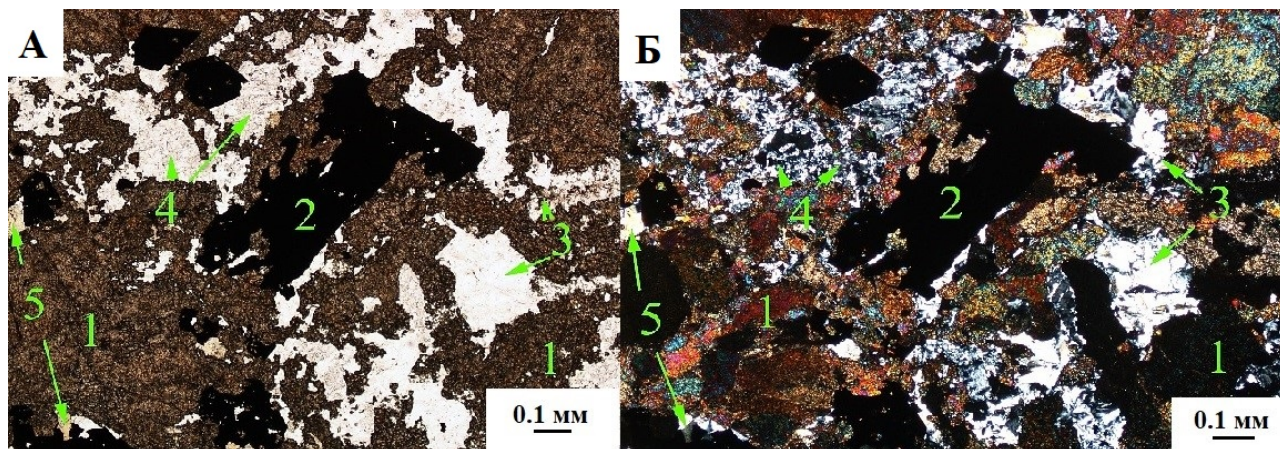


Рис. 71. Микрофотография фрагмента прозрачного шлифа. Разнозернистые выделения касситерита (1) в сростках с рудным минералом (2), серицитом (3), топазом (4) и турмалином (5). А – николи ||, Б – николи Х

3. Рудный минерал образует вкрапления в других рудных минералах (рис. 72-75);

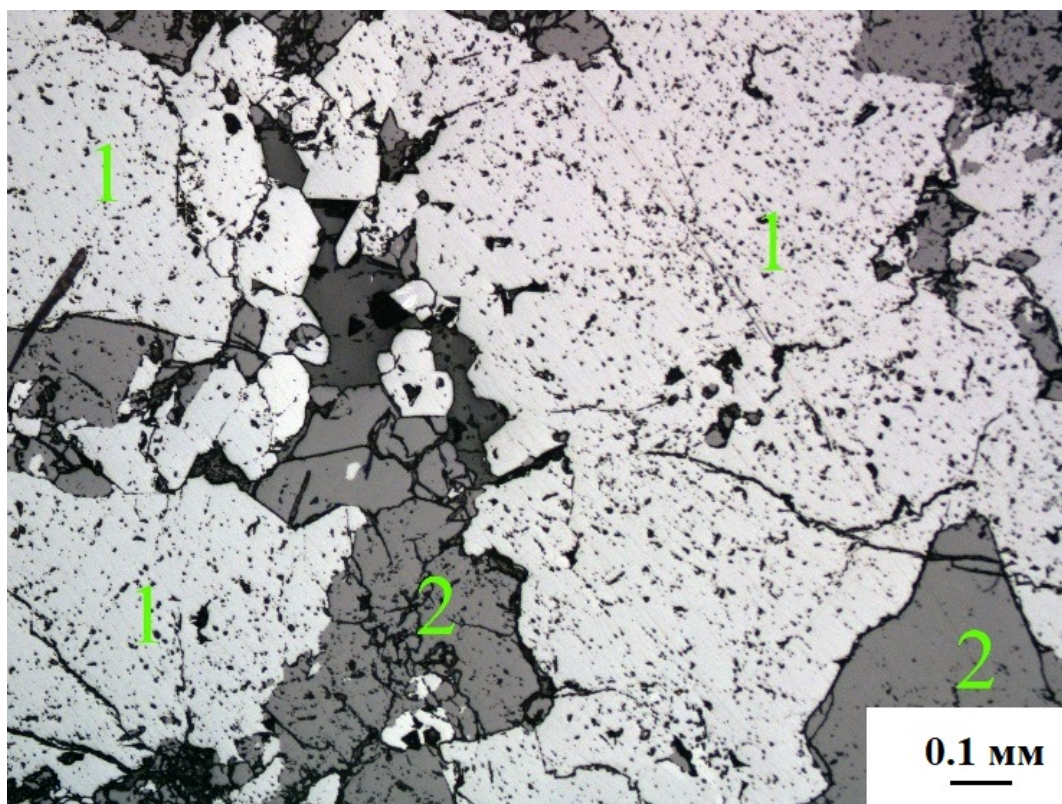


Рис. 72. Микрофотография фрагмента полированного шлифа. Гнездовидное скопление касситерита (1) в сростании с топазом (2). Крупные зерна и их скопления катаклазированы. Николи ||

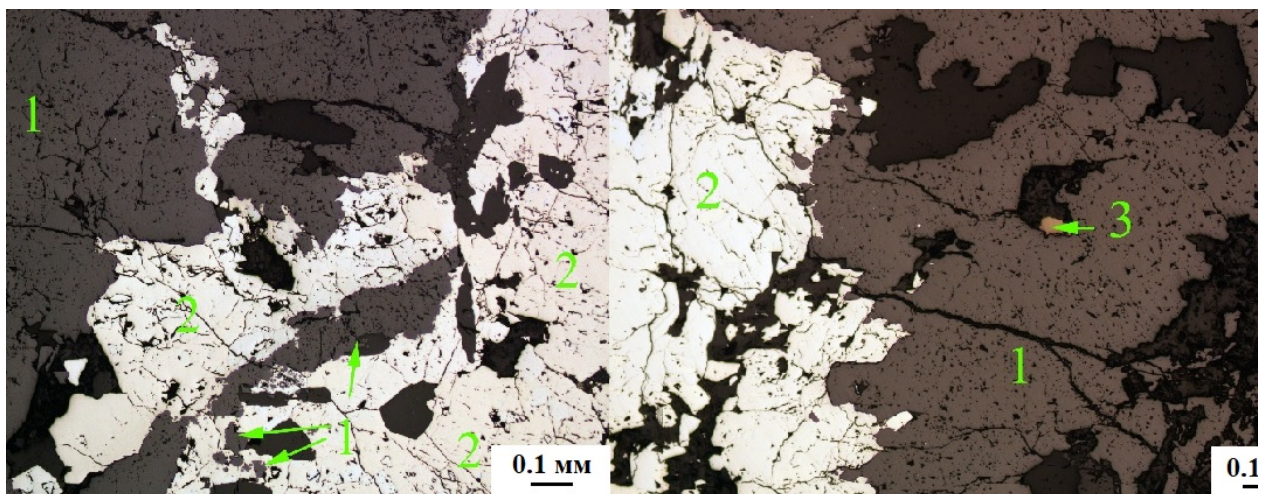


Рис. 73. Микрофотографии фрагментов полированного шлифа. Касситерит (1) в тесном срастании арсенопиритом и лёллингитом (2). Границы между минералами неровные. В касситерите вкрапленник станнина (3). Николи ||

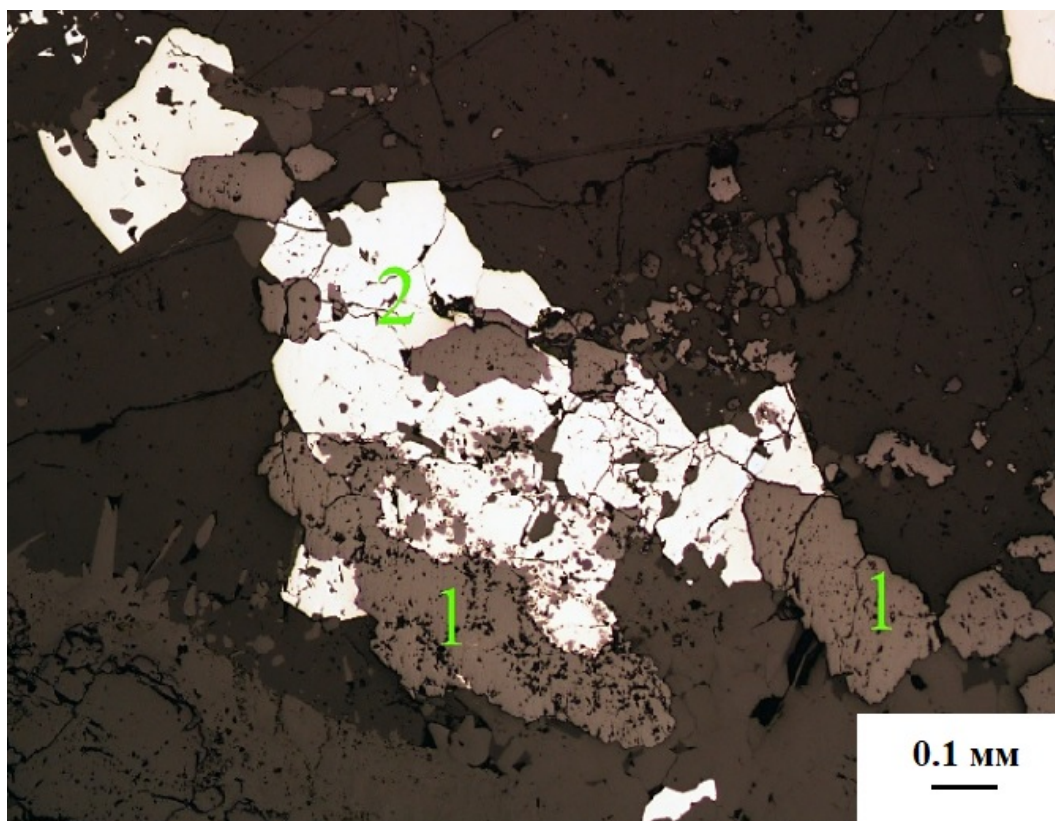


Рис. 74. Микрофотография фрагмента полированного шлифа. Вкрапления касситерита (1) в арсенопирите (2). Николи ||

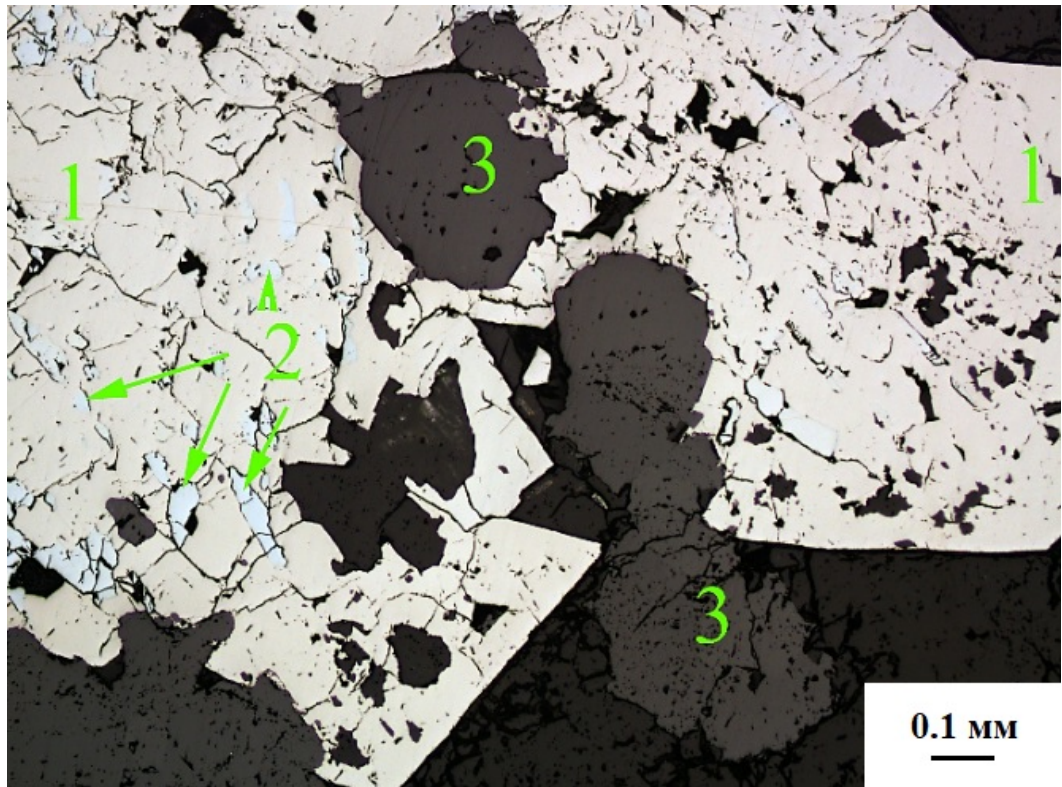


Рис. 75. Микрофотография фрагмента полированного шлифа. Арсенипит (1) с выделениями лёллингита (2) в сростках с касситеритом (3). Николи ||

4. В зёрнах рудных минералов имеются вкрапления породообразующих минералов (рис. 76).

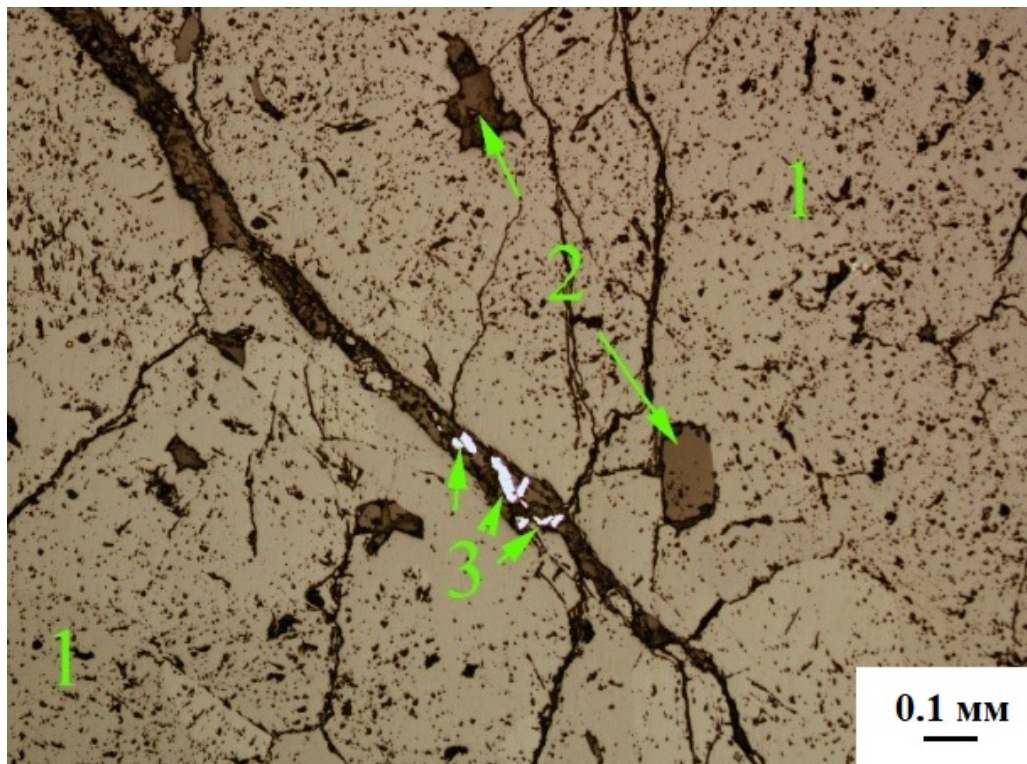


Рис. 76. Микрофотография фрагмента полированного шлифа. Выделения топаза (2) в катаклазированном скоплении касситерита (1). Микротрещина заполнена топазом и серицитом с вкрапленностью арсенипита (3). Николи ||

В рудах Правоурмийского месторождения преобладают первый и второй типы вкрапленности. Реже встречается третий и четвертый типы.

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 сростании с другими минералами руды и с варьирующейся в широких диапазонах крупностью зёрен касситерита (от 0,1 до 2 мм). В подавляющем большинстве случаев зёрна касситерита в значительной степени катаклазированы, разбиты системами многочисленных трещин, которые придают им блочное строение. За счет такого строения эти агрегаты и зёрна 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 породообразующими и рудными минералами, наличие в нём вкраплений породообразующих минералов и рассеянной по пустой породе тонкой вкрапленности касситерита приводит к образованию большого количества сростков в дроблёной руде. Для высвобождения касситерита из сростков потребуется проведение дополнительных операций доизмельчения продуктов обогащения.

4.3 Анализ сростков касситерита

Крупность измельчения руды выбиралась в соответствии с крупностью естественной вкрапленности касситерита по данным петрографического и минераграфического исследований. Все пробы руды измельчались до

крупности менее 2 мм, кроме пробы руды блока БТ-2, которая является тонко-средневкрапленной и с целью максимального раскрытия ценного компонента измельчалась до крупности менее 1 мм. Изучение распределения сростков касситерита открытого типа в дроблёной руде проводилось с целью прогнозирования возможных технологических показателей и потерь при первичном обогащении руды гравитационными методами. Классификация сростков по качеству выполнялась путем визуального определения процентного соотношения ценного минерала (рудной фазы) и пустой породы в зерне (таблица 17). Количественные соотношения типов сростков и их распределение по классам крупности в пробах руды ТП – 1,2,4 и БТ-2 приведены в таблице 18.

Таблица 17. Классификация сростков рудных минералов по качеству

Типы сростков	Доля рудной фазы, % отн.	Среднее, % отн.
Свободные зёрна	96-100	98,0
Богатые	95-71	83,0
Рядовые	70-31	51,0
Бедные	30-6	18,0
Нерудные (включения)	5-0	2,5

Таблица 18. Сростковый анализ проб руды

Класс крупности, мм	Касситерит, % отн.															
	ТП-1				ТП-2				БТ-2				ТП-4			
	Свободные зёрна	Богатые сростки	Рядовые и бедные сростки	Включения	Свободные зёрна	Богатые сростки	Рядовые и бедные сростки	Включения	Свободные зёрна	Богатые сростки	Рядовые и бедные сростки	Включения	Свободные зёрна	Богатые сростки	Рядовые и бедные сростки	Включения
-2+1	68,7	11,2	9,0	11,1	72,5	3,8	16,3	7,4	-	-	-	-	88,7	8,3	2,9	0,1
-1+0,5	69,1	25,5	3,6	1,8	89,7	-	8,8	1,5	82,9	11,0	6,1	8,6	94,8	4,1	1,0	0,1
-0,5+0,25	91,4	5,2	3,4	-	100,0	-	-	-	59,9	13,2	18,3	2,6	97,3	1,6	1,1	-
-0,25+0,125	100,0	-	-	-	100,0	-	-	-	90,8	2,2	4,4	-	99,9	-	0,1	-
-0,125+0,071	100,0	-	-	-	100,0	-	-	-	93,0	5,0	2,0	-	99,9	-	0,1	-
-0,071+0,040	100,0	-	-	-	100,0	-	-	-	100,0	-	-	-	100,0	-	-	-
-0,040+0,0	100,0	-	-	-	100,0	-	-	-	100,0	-	-	-	100,0	-	-	-

Графически раскрытие касситерита показано на гистограмме, представленной на рисунке 77.

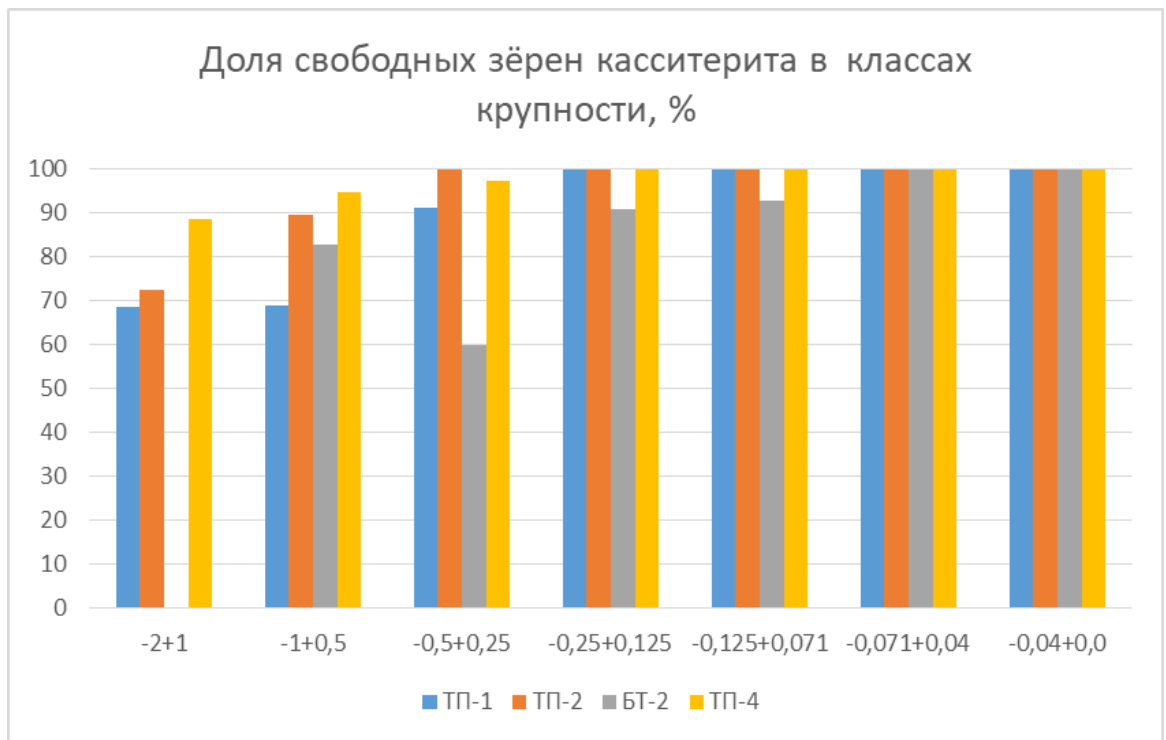


Рис. 77. Гистограмма раскрытия касситерита в пробах руды

В результате изучения сростков касситерита и его распределения по зёрнам можно сделать вывод, что полное раскрытие касситерита при крупности измельчения менее 2 мм достигается в классах крупности менее 0,5 мм. Исключение составляет пробы руды БТ-2, которая измельчалась до крупности менее 1 мм. Эта проба более бедная по содержанию олова и касситерит в ней более мелковкрапленный, чем в пробах ТП-1,2,4. При данной крупности измельчения полное раскрытие касситерита в пробе руды БТ-2 достигается в крупности менее 0,1 мм.

Распределение свободных зёрен касситерита приведено в таблице 19. Графически распределение касситерита по классам крупности показано гистограмме, представленной на рисунке 78.

Таблица 19. Распределение свободных зёрен касситерита по классам крупности

Класс крупности, мм	Распределение свободных зёрен касситерита, %			
	ТП-1	ТП-2	БТ-2	ТП-4
-2+1	30,6	34,6	-	15,5
-1+0,5	11,1	23,4	21,7	14,6
-0,5+0,25	11,1	17,8	22,3	14,0
-0,25+0,125	8,3	8,0	30,1	16,0
-0,125+0,071	Ед.зн.	9,9	13,6	10,8
-0,071+0,040	Ед.зн.	2,3	2,2	13,6
-0,040+0,0	38,9	4,0	10,1	15,5
Всего:	100,0	100,0	100,0	100,0

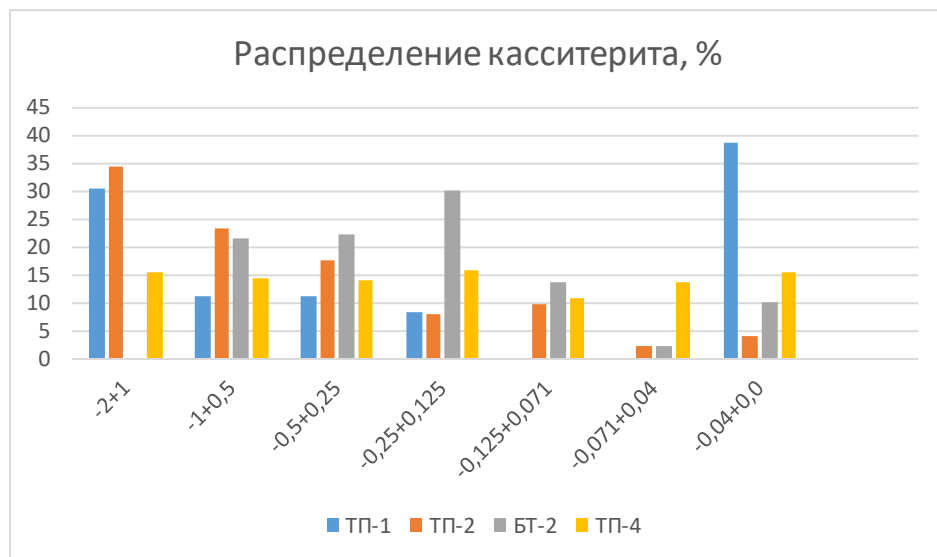


Рис. 78. Гистограмма распределения свободных зёрен касситерита по классам крупности

В результате анализа сростков касситерита и его распределения можно сделать следующие выводы:

– в крупновкрапленной руде среднего качества (проба ТП-1) при измельчении до крупности менее 2 мм в класс крупности -0,040+0,0 мм распределяется 38,9 % свободного касситерита. В дроблёной руде преобладают богатые сростки касситерита;

– свободный касситерит в крупновкрапленной богатой руде (проба ТП-2) при измельчении до крупности менее 2 мм распределяется в основной массе (75,8 %) в диапазон крупности -2+0,25 мм. В пробе дроблёной руды

ТП-2 преобладают рядовые сростки и включения касситерита в породообразующих минералах;

– свободные зёрна касситерита в тонко-среднекрупленной руде среднего качества (проба БТ-2) при крупности измельчения менее 1 мм распределяются в основной массе (74,1 %) в диапазон крупности $-1+0,125$ мм. При измельчении данной пробы руды образуется большое количество сростков из-за малых размеров зёрен касситерита. Полное раскрытие касситерита достигается только в крупности менее 70 мкм (см.рис.6б);

– при измельчении среднекрупленной руды среднего качества (проба ТП-4) до крупности менее 2 мм наблюдается равномерное распределение зёрен касситерита по классам крупности с образованием небольшого количества, в основном богатых, сростков.

Таким образом можно сделать вывод, что при измельчении крупнокрупной богатой руды наблюдается сильное разрушение зёрен касситерита, что приведёт к потерям олова со шламами (10-20 мкм). Тонко-среднекрупная руда измельчается с образованием большого количества сростков, в том числе закрытых, что так же приведёт к неизбежным потерям касситерита. При переработке данных руд рекомендуется проводить качественное шихтование и применять щадящие режимы дробления и измельчения.

Извлечение сростков касситерита в продукты обогащения зависит от физических свойств минерала, с которым он сростается. Так включения касситерита в кварце при проведении гравитационного обогащения будут извлекаться в хвосты, а включения в арсенопирите – в концентрат. Кроме того, плотность сростков может варьировать в зависимости от объема в нем рудной фазы. Зная доленое распределение различных типов рудных сростков можно спрогнозировать извлечение касситерита в продукты обогащения. Преобладающими минералами пустой породы для данных руд являются кварц и топаз, которые имеют различные показатели плотности (кварц $2,5-2,8$ мг/м³, топаз $3,4-3,57$ мг/м³), что влияет на плотность их сростков с

касситеритом. Для оценки возможности извлечения включений касситерита в породообразующих минералах было проведено измерение плотности сростков касситерита с кварцем и с топазом методом уравнивания в тяжёлой жидкости с помощью рефрактометра ИРФ-22, на котором был определён удельный вес по показателю преломления жидкости. Результаты измерений приведены в таблице 20.

Таблица 20. Плотность сростков касситерита с породообразующими минералами.

№п/п	Плотность зёрен с включениями касситерита, г/см ³	
	В кварце	В топазе
1	2,91	3,73
2	3,11	3,80
3	2,98	3,65
4	3,00	3,91
5	2,90	3,67
6	2,95	3,80
7	2,98	4,00
8	2,91	3,95
9	2,92	3,92
10	2,91	3,88
Среднее	2,96	3,83

Изучая полученные данные о плотности сростков можно сделать вывод, что включения касситерита в кварце при проведении гравитационного обогащения потенциально будут извлекаться в хвосты, тогда как сростки касситерита такого же качества с топазом вероятнее всего будут концентрироваться в промпродуктовой части вместе с рядовыми и бедными сростками, что в конечном итоге позволит извлечь касситерит, находящийся в них после проведения доизмельчения материала промпродуктов.

Таким образом можно заключить, что в процессе измельчения руды происходит ошламование зёрен касситерита и образование большого количества сростков касситерита с другими минералами руды. Со шламами могут быть связаны потери касситерита при проведении гравитационного обогащения руды. Сростки касситерита в основной массе будут извлекаться в

промпродуктовую часть и касситерит из них может быть извлечён после проведения процессов доизмельчения.

Изучение характера раскрытия рудных минералов в рудах позволяет прогнозировать их обогатимость:

1. Свободные зёрна и богатые сростки обычно собираются в черновой концентрат, их доля характеризует вероятное извлечение в этот продукт, их свойства определяют возможности и схему доводочных операций;

2. Рядовые и бедные сростки концентрируются в условный промпродукт, их количество определяет возможности доизвлечения при додрабливании руды, наиболее важной характеристикой является характер границ сростаний зёрен рудных минералов с породообразующими;

3. Примазки и включения – это потенциальные потери в хвостах обогащения. Их наиболее важные характеристики – размер и форма – определяют возможности их отделения от нерудных минералов при дальнейшем додрабливании [Виды и последовательность..., 1990]

Таким образом, можно сделать вывод, что в концентрат будут извлечены 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 промпродуктовую часть будут извлекаться рядовые и бедные сростки касситерита с породообразующими минералами, а также его включения в топазе. В хвостовую часть будут распределяться включения касситерита в кварце.

4.4 Исследования продуктов обогащения и анализ потерь олова

Гравитационное обогащение получило широкое применение как основная технология переработки оловянных руд [Матвеев, Еремеева, 2011].

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.

4.4.1 Зернистый и шламовый касситеритовые концентраты

Минеральный состав концентратов определён методом оптико-минералогического полуколичественного анализа и представлен в таблице 21. В результате минералогического анализа оловянных концентратов установлено, что они в основной массе состоят из касситерита. В подчинённом количестве установлены вольфрамит и сульфиды мышьяка и меди. Из материала концентратов были изготовлены брикетные шлифы с целью определения наличия в них сростков касситерита и внутренних особенностей зёрен, например, наличия в них минеральных включений. Микрофотографии фрагментов брикетных шлифов представлены на рисунках 79 А и Б.

Таблица 21. Минеральный состав касситеритовых концентратов

Минерал	Содержание, %	
	Зернистый концентрат	Шламовый концентрат
Касситерит	95,8	92,81
Сростки касситерита с арсенопиритом	0,5	Не обн.
Вольфрамит	0,5	0,05
Сульфиды меди	0,2	0,03
Арсенопирит	0,3	0,01
Топаз	2,5	7,10
Турмалин	0,2	Не обн.
Всего:	100,0	100,00

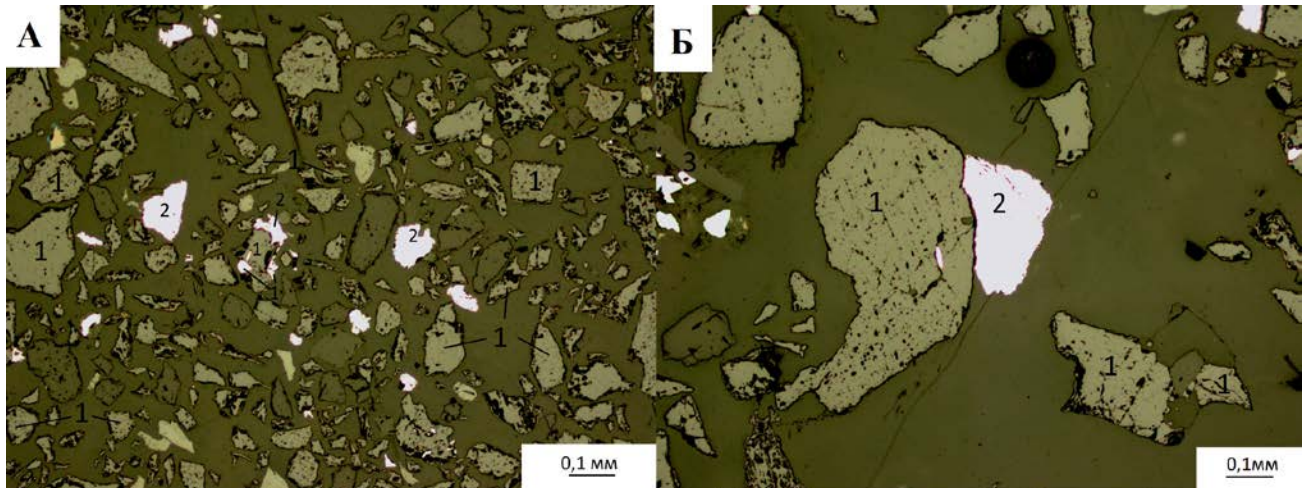


Рис. 79. Микрофотографии пробы концентрата. А - касситерит (1) с арсенопиритом (2), Б - сросток касситерита (1) с арсенопиритом (2). В единичных зёрнах установлен вольфрамит (3). Брикетный шлиф

В результате изучения брикетного шлифа, изготовленного из пробы концентрата доводки можно сделать вывод, что концентрат состоит из обломков касситерита и, в подчинённом количестве, арсенопирита, отмечаются срастания касситерита с арсенопиритом открытого типа. Таким образом наличие сростков касситерита с арсенопиритом повышает содержание в концентрате основной вредной примеси руды – мышьяка. Исследования химического состава концентрата методом количественного рентгеноспектрального флуоресцентного анализа показали наличие в нём редких элементов, в том числе индия (таблица 22). Однако, минералы индия или его примесь в касситерите методами рентгеноспектрального микроанализа не были обнаружены. Элементное картирование показало фоновые значения содержаний индия в материале концентрата (рис. 80).

Таблица 22. Химический состав зернистого и шламового касситеритовых концентратов

Элемент	Содержание, %	
	Зернистый концентрат	Шламовый концентрат
SnO ₂	67,67	63,89
Al ₂ O ₃	11,0	13,96
SiO ₂	10,43	10,72
F	3,54	4,24
Fe ₂ O ₃	2,11	2,18
WO ₃	1,20	1,47
CaO	1,17	0,24
As ₂ O ₃	0,89	0,92
PbO	0,41	0,34
TiO ₂	0,34	0,46
Na ₂ O	0,26	0,26
CdO	0,24	0,21
MnO	0,19	0,25
K ₂ O	0,17	0,12
SO ₃	0,16	0,15
ZrO ₂	0,11	0,28
CuO	0,06	0,08
Ag	0,03	Не обн.
In ₂ O ₃	Не обн.	0,17
Nb ₂ O ₅	0,02	0,02
SrO	0,0054	0,005

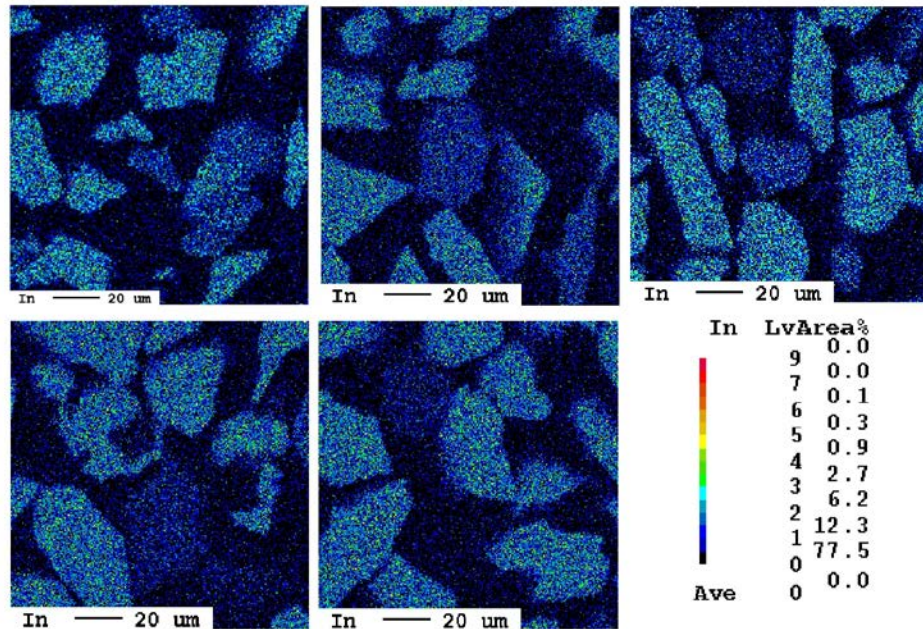


Рис. 80. Фрагменты брикетного шлифа. Карты распределения индия по поверхности образцов

В концентрате обнаружены серебросодержащая фаза и халькопирит с примесью серебра в сростании с рутилом (рисунок 81). Фаза, содержащая серебро, уже отмечалась ранее в аншлифах, изготовленных из руды (см.рис.64, 65).

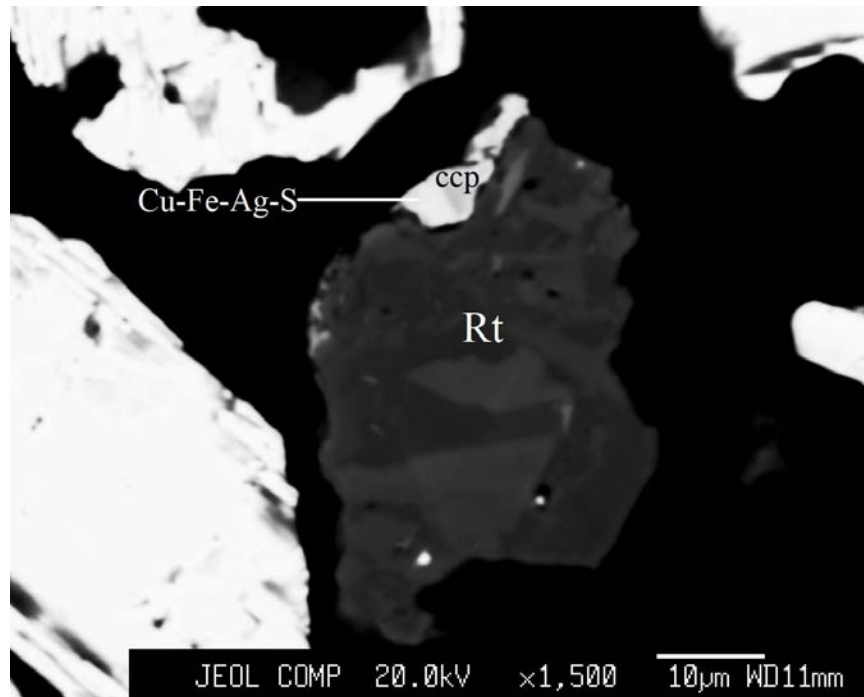


Рис. 81. Зерно рутила в сростании с серебросодержащим халькопиритом и фазой Cu-Ag-Fe-S. Изображение в обратно рассеянных электронах.

Составы халькопирита с примесью серебра и серебросодержащей фазы приведены в таблице 23.

Таблица 23. Химический состав серебросодержащих фаз

Фаза	Ti	Fe	Cu	Ag	S	Всего
Халькопирит	1,65	23,6	33,7	5,41	35,7	100,06
Cu-Fe-Ag	1,08	10,6	33,0	26,30	29,0	99,98

Согласно полученным данным примесь серебра в халькопирите составила 5,41 %. Серебросодержащая фаза по своему составу в целом идентична ранее описанной в этой работе фазе (см.стр.91) и отличается только вариациями содержаний в ней меди, серебра и серы и наличием титана, присутствие которого может быть объяснено тесной ассоциацией с рутилом.

4.4.2 Медносульфидный концентрат

В рамках проведения дополнительных лабораторных исследований на пробе ТП-4 в 2018 г. были проведены технологические и минералогические исследования на сульфидных хвостах обогащения, с целью принципиальной оценки возможности получения медного концентрата. Содержание меди в исходной руде пробы ТП-4 составило 0,29 %, в сульфидных хвостах обогащения пробы ТП-4 - 1,98 %. Для получения селективного медного концентрата были выполнены операции тонкого измельчения продуктов обогащения, чтобы освободить зерна халькопирита и борнита от сростков с пустой породой и других сульфидов. Выход концентрата, полученного при проведении селективной флотации сульфидных хвостов, составил 0,26 % от исходной руды. Малый выход концентрата позволил провести только химический анализ материала.

В результате проведенных исследований показана возможность получения из сульфидных хвостов оловянного цикла обогащения кондиционного по содержанию меди концентрата с её массовой долей 34,93 %. Содержание серебра в медном концентрате составило 651 г/т, висмута - 0,21 %. Наличие редких металлов в медном концентрате объясняется тесной ассоциацией халькопирита и борнита с их минералами-носителями: Вi - висмут самородный, виттихенит, Ag – тетраэдрит, скиннерит, халькопирит с примесью серебра. Кроме того, с медными минералами ассоциируют сульфостаннаты железа и меди – станнин, моусонит, станноидит. Они могут служить дополнительным источником олова. С медными минералами также связана индиевая минерализация. Однако индий не был обнаружен в пробе медного концентрата. Это объясняется низкими концентрациями данного элемента и аналитическими проблемами его обнаружения в горных породах и минералах. Индий, серебро, висмут и сульфидные минералы олова можно получить из медного концентрата при проведении селективной флотации или при его последующем металлургическом переделе. Известно, что при переработке

оловянных руд на ряде объектов в Якутии успешно получают кондиционные медно-серебряные и цинково-станниновые концентраты [Матвеев, Еремеева, 2011].

4.5 Анализ потерь олова

В рамках проведения исследования руды на обогатимость были выполнены минералогические исследования продуктов обогащения, которые позволили установить причины потерь олова с хвостами гравитационного обогащения, сульфидными хвостами флотации и хвостами доводочных операций на концентрационном столе. Результаты оптико-минералогического анализа продуктов обогащения приведены в таблице 25.

Таблица 25. Минеральный состав продуктов обогащения

Минерал	Содержание, %		
	Хвосты гравитации	Сульфидный продукт флотации	Хвосты доводки
Касситерит (свободные зёрна)	0,43	0,08	0,24
Рядовые сростки	0,01	не обн.	не обн.
Бедные сростки	0,01	0,03	не обн.
Включения	0,06	0,08	не обн.
Минералы мышьяка (свободные зёрна)	0,03	61,59	0,04
Богатые сростки	0,01	0,10	не обн.
Рядовые сростки	0,01	0,10	не обн.
Бедные сростки	0,02	0,43	не обн.
Включения	0,07	0,40	не обн.
Вольфрамит (свободные зёрна)	не обн.	не обн.	не обн.
Рядовые сростки	ед.зн.	не обн.	не обн.
Включения	ед.зн.	не обн.	не обн.
Сульфиды меди	не обн.	5,60	не обн.
Породообразующие минералы (кварц, топаз, турмалин)	98,96	31,59	99,72
Всего:	99,97	100,00	100,00
не обн. – минерал не обнаружен. ед.зн. – минерал встречается в единичных зёрнах.			

Основные потери касситерита связаны со свободными зёрнами. В пробе гравитационных хвостов на долю свободных зёрен касситерита приходится 0,43 %, в сульфидном продукте флотации – 0,08 %, в хвостах доводки – 0,24 %. Суммарное содержание сростков в пробе гравитационных

хвостов составило 0,08 %. Из них 0,06 % приходится на долю включений и по 0,01 % на рядовые и бедные сростки.

В пробе сульфидного продукта суммарное содержание сростков составило 0,11 %, из которых на долю включений приходится 0,08 %, на долю бедных сростков – 0,03 %. В пробе хвостов доводки сростков касситерита не отмечено. На долю свободного касситерита приходится 0,24 %. Распределение касситерита по классам крупности в исследуемых продуктах и по сросткам приведено в таблицах 26-29.

Таблица 26. Распределение касситерита по классам крупности в гравитационных хвостах

Класс крупности, мм	Содержание касситерита в классе в пересчете на исходную руду, % мас.	Распределение касситерита по классам крупности, % отн.
-2+1	0,012	2,8
-1+0,5	0,001	0,2
-0,5+0,25	Ед.зн.	-
-0,25+0,125	0,004	0,9
-0,125+0,071	Ед.зн.	-
-0,071+0,040	Ед.зн.	-
-0,040+0,0	0,410	96,1
Всего:	0,427	100,0

Основная масса касситерита (96,1 %) в хвостах гравитации теряется в крупности менее 0,04 мм. В диапазоне крупности -2+0,5 мм находится 3,0 % касситерита, который в основном находится в сростках с породообразующими минералами.

Таблица 27. Распределение касситерита по сросткам в пробе гравитационных хвостов

Класс крупности, мм	Распределение зёрен, % отн.					Всего
	Свободные зерна	Богатые сростки	Рядовые сростки	Бедные сростки	Включения	
-2+1	4,3	-	8,7	17,4	69,6	100,0
-1+0,5	-	-	-	12,5	87,5	100,0
-0,5+0,25	10,0	-	-	10,0	80,0	100,0
-0,25+0,125	50,0	-	50,0	-	-	100,0
-0,125+0,071	100,0	-	-	-	-	100,0
-0,071+0,040	100,0	-	-	-	-	100,0
-0,040+0,0	100,0	-	-	-	-	100,0

По данным таблицы 27 можно сделать вывод, что потери касситерита в диапазоне крупности $-2+0,5$ мм в основном связаны со сростками. При этом основная масса сростков – это включения касситерита, которые ввиду своей низкой плотности распределяются в хвостовую часть и являются неизбежными потерями при проведении гравитационного обогащения.

Основная масса касситерита (89,7 %) в сульфидном продукте флотации распределяется в класс крупности $-0,040+0,0$ мм (таблица 29). Не отмечено касситерита в классах крупности $-2+1$ мм, $-0,5+0,25$ мм и в диапазоне крупности $-0,125+0,040$ мм. В классе крупности $-1+0,5$ мм находится 7,7 % касситерита, который находится в сростках с породообразующими минералами. В классе крупности $-0,25+0,125$ мм находится 2,6 % касситерита в виде свободных зёрен.

Таблица 28. Распределение касситерита по классам крупности в сульфидном продукте флотации

Класс крупности, мм	Содержание касситерита в классе в пересчете на исходную руду, % мас.	Распределение касситерита по классам крупности, % отн.
$-2+1$	Ед.зн.	-
$-1+0,5$	0,006	7,7
$-0,5+0,25$	Ед.зн.	-
$-0,25+0,125$	0,002	2,6
$-0,125+0,071$	Не обн.	-
$-0,071+0,040$	Не обн.	-
$-0,040+0,0$	0,070	89,7
Всего:	0,078	100,0

Таблица 29. Распределение касситерита по зёрнам

Класс крупности, мм	Распределение зёрен, % отн.					Всего
	Свободные зерна	Богатые сростки	Рядовые сростки	Бедные сростки	Включения	
$-2+1$	-	Ед.зн.	Ед.зн.	-	-	100,0
$-1+0,5$	-	-	-	100,0	-	100,0
$-0,5+0,25$	-	-	-	-	100,0	100,0
$-0,25+0,125$	77,8	-	-	-	22,2	100,0
$-0,125+0,071$	-	-	-	-	-	100,0
$-0,071+0,040$	-	-	-	-	-	100,0
$-0,040+0,0$	100,0	-	-	-	-	100,0

По данным таблицы 29 можно сделать вывод, что потери касситерита в диапазоне крупности $-2+0,25$ мм связаны со сростками. В классах крупности менее $0,5$ мм потери касситерита происходят в основном со свободными зёрнами.

С целью диагностики сульфидных форм олова, сростков касситерита закрытого типа и сульфидов меди из классифицированного материала пробы сульфидного продукта флотации были изготовлены брикетные полированные шлифы. Брикетные шлифы исследовались в отражённом свете (микрофотографии фрагментов шлифов приведены на рисунках 82-90).

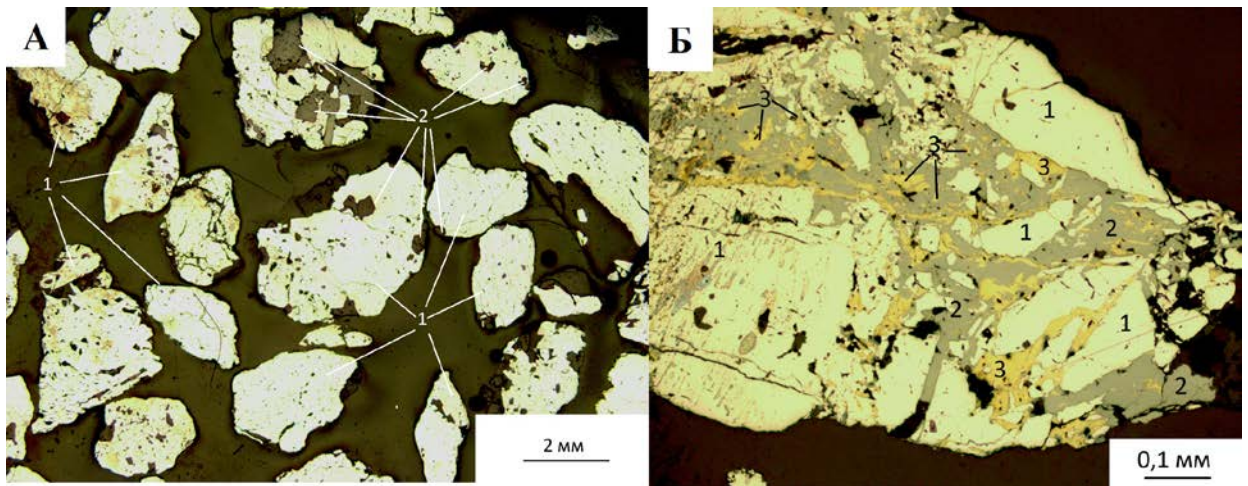


Рис. 82. А - зёрна арсенопирита (1) с включениями касситерита (2). Размер вкраплений касситерита в арсенопирите $0,1-0,5$ мм. Б - арсенопирит (1) в сростании со станнином (2) и халькопиритом (3). Класс крупности $-2+1$ мм, микрофотографии фрагментов брикетного шлифа.

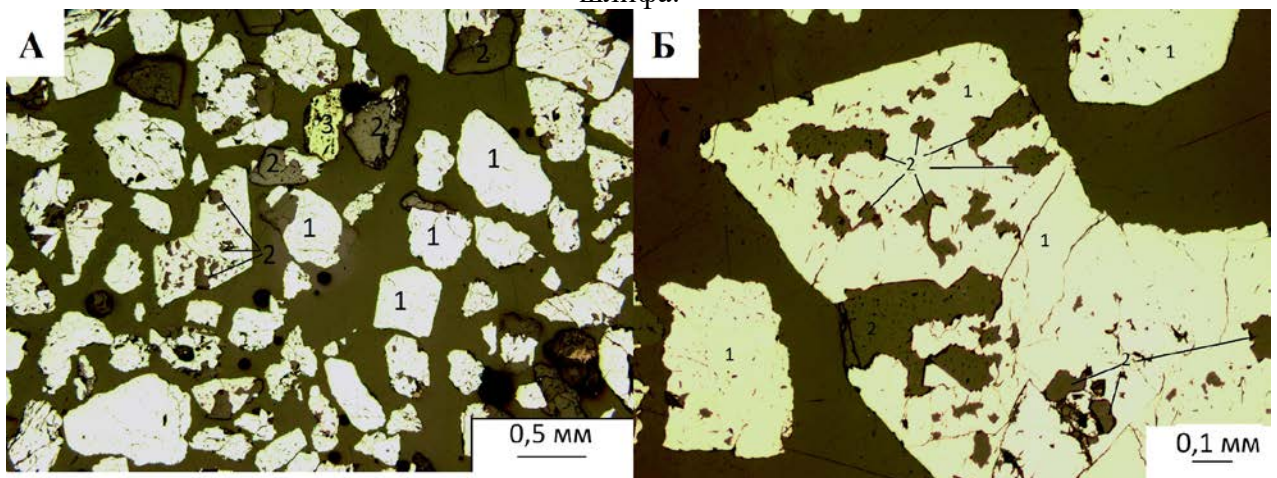


Рис.83. А - обломки арсенопирита (1) и халькопирита (3), сростки касситерита (2) открытого и закрытого типов с арсенопиритом. Размерность зёрен касситерита порядка $0,5$ мм. Б - арсенопирит (1) в сростании с касситеритом (2). Тип сростаний закрытый, размерность вкраплений касситерита $0,05-0,25$ мм. Класс крупности -1 мм $+0,5$ мм, микрофотографии фрагментов брикетного шлифа.

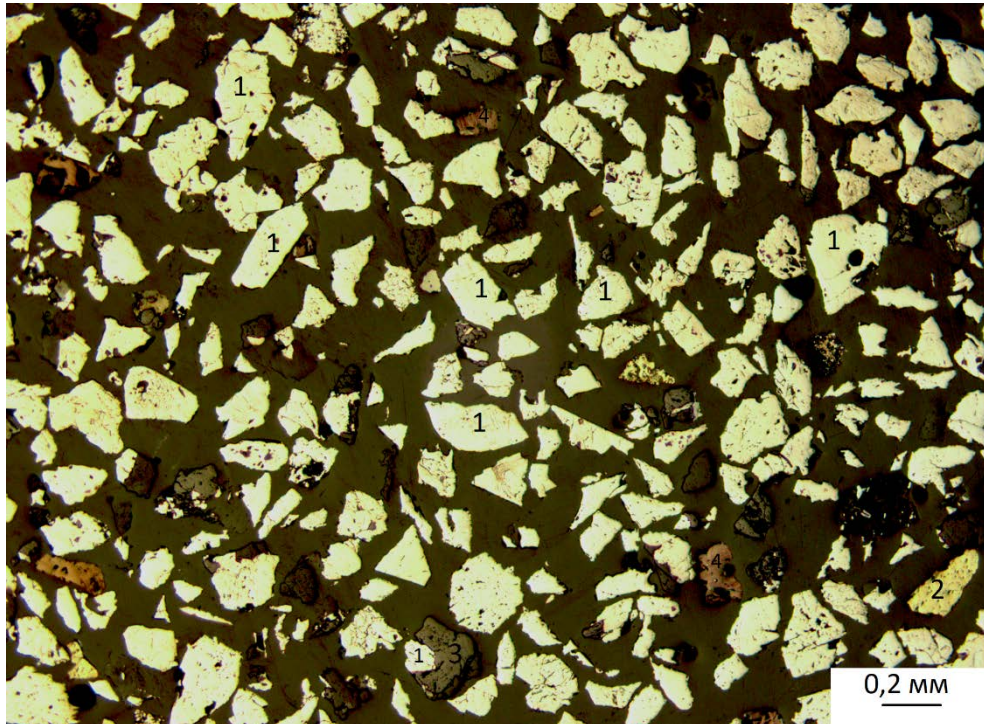


Рис. 84. Микрофотография класса крупности $-0,5+0,25$ мм, общий вид. Зёрна арсенопирита (1), иногда в сростаниях с касситеритом (3). Сростания как закрытого, так и открытого типов. Размерность касситерита 0,1-0,2 мм. В подчинённом количестве устанавливаются сульфиды меди – халькопирит (2) и борнит (4)

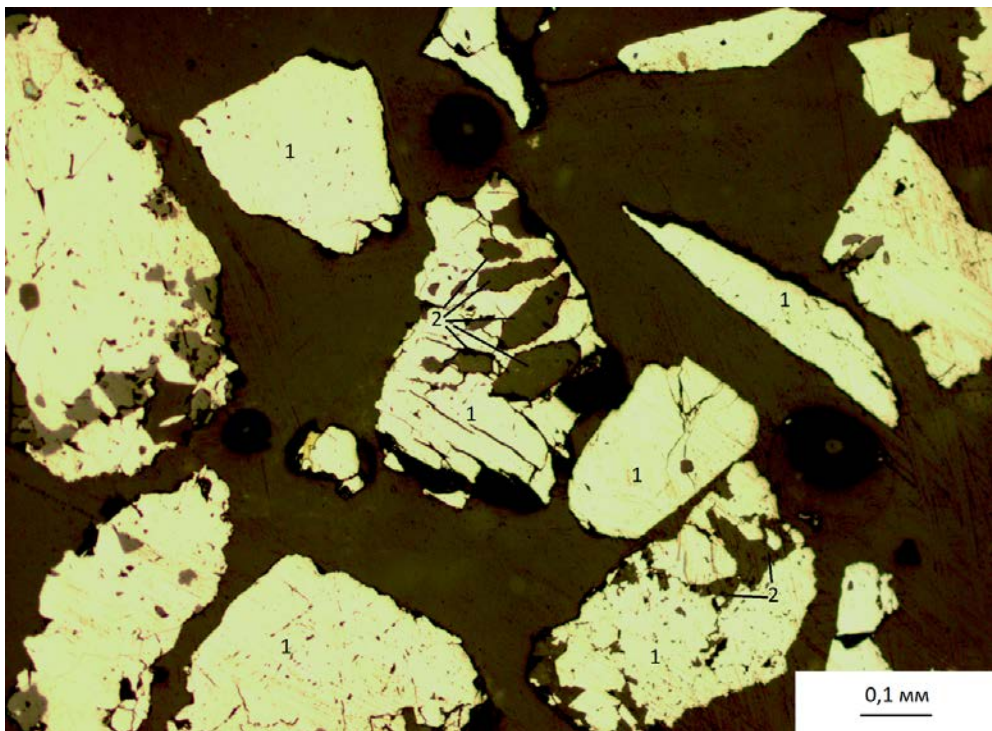


Рис. 85. Микрофотография сростаний касситерита (2) с арсенопиритом (1) закрытого типа. Размерность выделений касситерита 0,05-0,2 мм. Класс крупности $-0,5+0,25$ мм. Брикетный шлиф

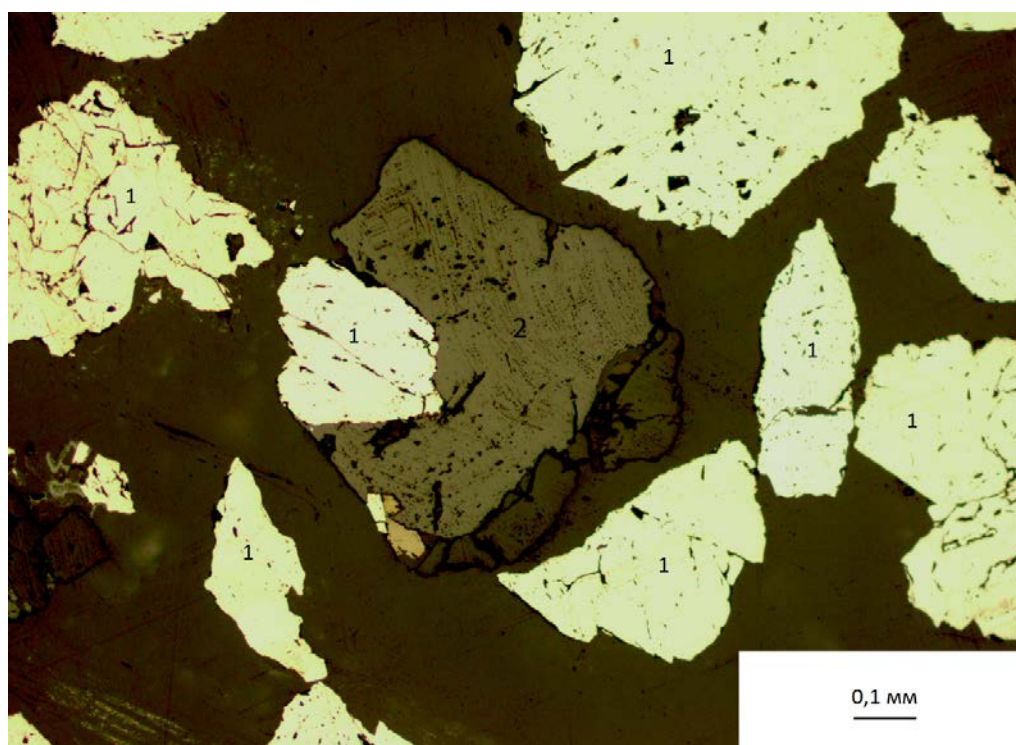


Рис. 86. Микрофотография сростка касситерита (2) с арсенопиритом (1) открытого типа.
Класс крупности $-0,5+0,25$ мм. Брикетный шлиф

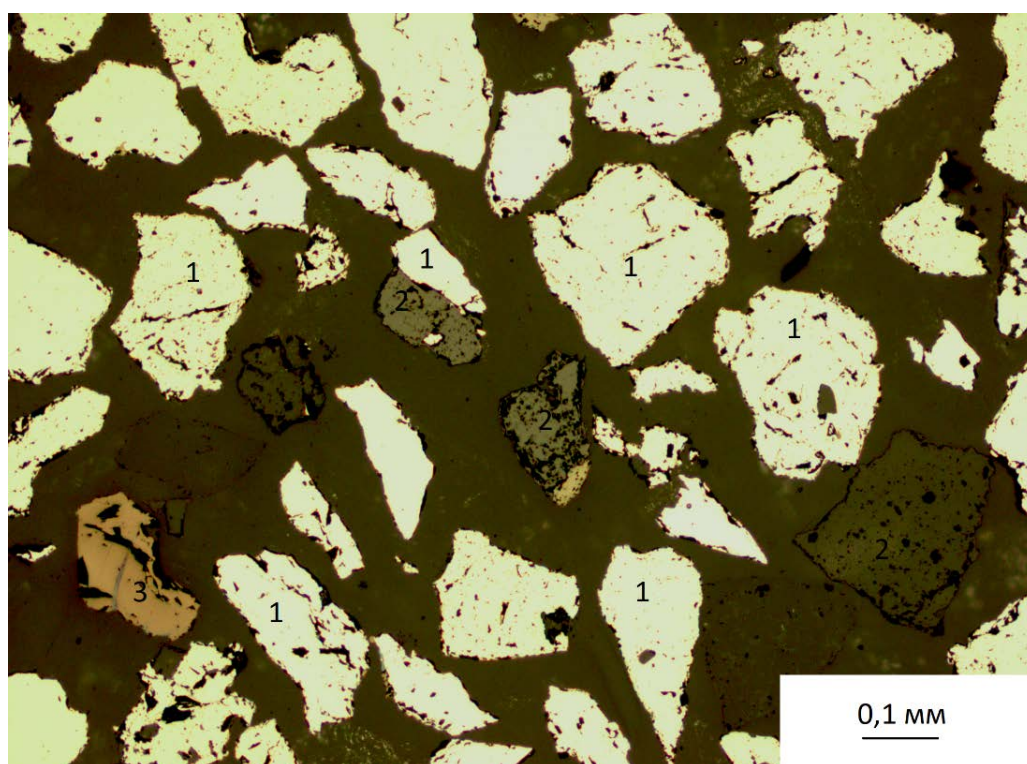


Рис. 87. Микрофотография зёрен арсенопирита (1) и борнита (3). Отмечаются сростки арсенопирита с касситеритом (2) открытого типа. В единичных зёрнах устанавливаются свободные зёрна касситерита размерностью порядка 0,2 мм. Класс крупности $-0,25+0,125$ мм. Брикетный шлиф

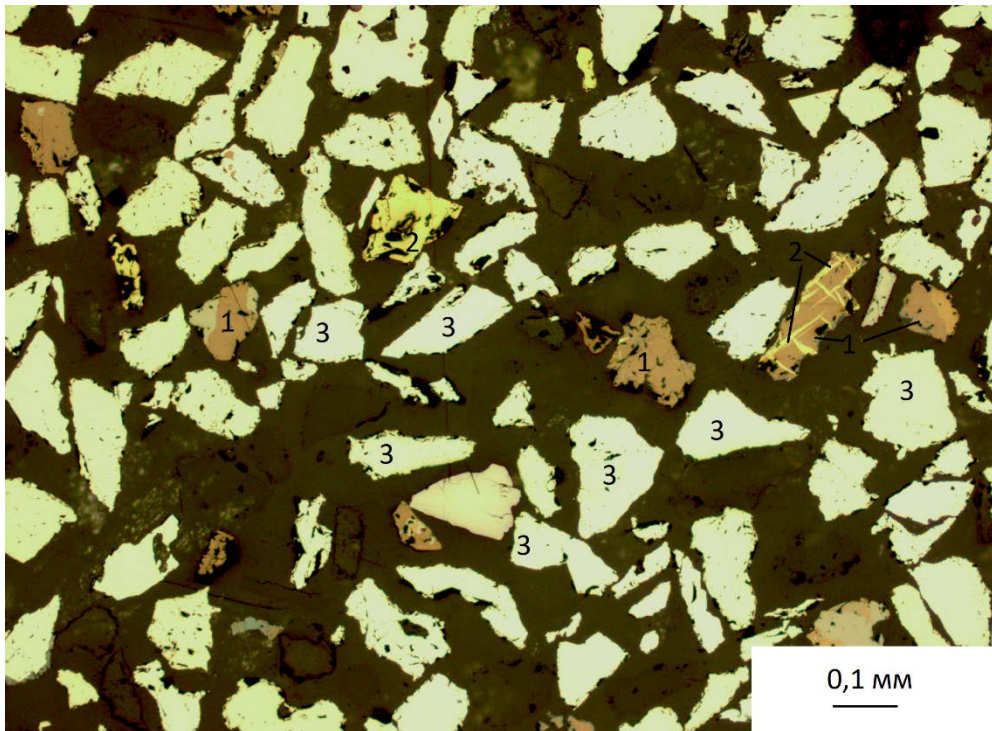


Рис. 88. Микрофотография зёрен арсенопирита (3) и сульфидов меди: халькопирита (2) и борнита (1). Свободных зёрен касситерита и его включений в других минералах не отмечено. Класс крупности $-0,125+0,071$ мм. Брикетный шлиф

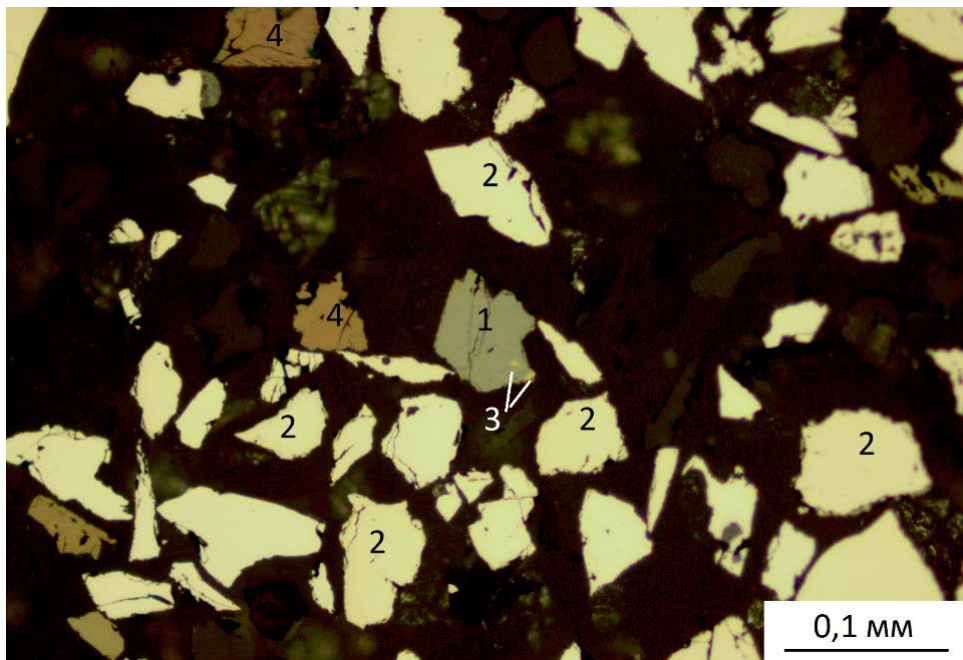


Рис. 89. Микрофотография обломков арсенопирита (2) и сульфидов меди: халькопирита (3) и борнита (4). Отмечаются зёрна станнина (1) в ассоциации с халькопиритом (3). Размер зёрен станнина порядка 0,05 мм. Класс крупности $-0,071+0,040$ мм. Брикетный шлиф

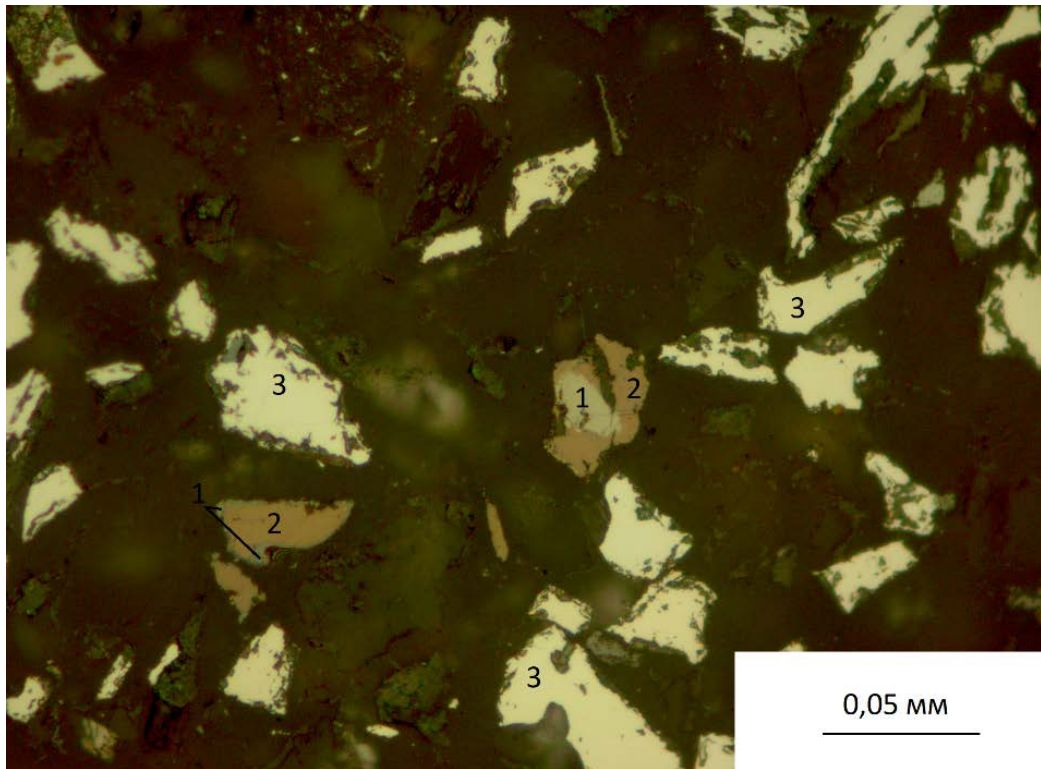


Рис. 90. Микрофотография обломков арсенопирита (3). Станнин (1) отмечается в ассоциации с борнитом (2) и имеет размерность порядка 0,01-0,02мм. Класс крупности - 0,040+0,0 мм. Брикетный шлиф

В результате анализа брикетных шлифов установлено, что в сульфидных хвостах флотации потери олова связаны со сростками касситерита с арсенопиритом и со станнином, ассоциирующим с сульфидами меди – халькопиритом и борнитом. В диапазоне крупности $-2+0,125$ мм преобладает касситерит в виде сростков закрытого типа с арсенопиритом. Размерность выделений касситерита в таких зёрнах варьирует от 0,05 до 0,25-0,5 мм. В подчинённом количестве установлен касситерит в сростках с арсенопиритом открытого типа. Размерность выделений касситерита в таких зёрнах варьирует от 0,1-0,2 до 0,5 мм. В единичных зёрнах устанавливается свободный касситерит крупностью около 0,2 мм. В диапазоне крупности $-0,125+0,0$ мм не отмечается сростаний касситерита, как и его свободных зёрен. Потери олова в этом диапазоне крупности связаны со станнином. Размерность выделений станнина составляет 0,01-0,05 мм. Данные лабораторных исследований сульфидного продукта флотации дополнены анализом пробы сульфидных хвостов фабрики, отобранных на месторождении «Правоурмийское». Количественная оценка минералов

олова и их фазовый анализ получены путём комбинирования данных оптико-минералогического и химического анализов (таблица 30).

Таблица 30. Минеральный состав пробы сульфидных хвостов

Минералы	Массовая доля минерала, %
Касситерит свободный	0,03
Сростки касситерита с кварцем и минералами	0,60
Сульфидные минералы олова	3,10
Вольфрамит	0,01
Полевые шпаты и кварц	29,48
Топаз	19,38
Флюорит	Ед.зн.
Турмалин	2,20
Минералы мышьяка (арсенопирит, лёллингит)	43,45
Сульфиды меди (борнит, халькозин, халькопирит)	1,65
Включения сульфидов меди в минералах	0,03
Включения сульфидов меди в кварце	0,01
Скородит	0,06
Итого:	100,00

Фазовым химическим анализом выявлено, что 3,1 % олова находится в сульфидной форме. Олово, связанное с касситеритом, присутствует в подчинённом количестве. Распределение минералов олова по классам крупности представлено в таблице 31.

Таблица 31. Распределение сульфидных минералов олова и касситерита

Класс крупности, мм	Касситерит, в т.ч. в сростках, %	Сульфидные минералы олова, %
-2+1	8,2	11,6
-1+0,5	13,1	13,6
-0,5+0,25	14,8	12,3
-0,25+0,125	27,9	10,3
-0,125+0,071	21,3	11,9
-0,071+0,040	9,8	30,0
-0,040+0,020	4,9	10,3
Итого	100,0	100,0

Согласно выполненному анализу основанная масса касситерита находится в крупности более 0,1 мм в виде сростков с арсенопиритом, в том

числе закрытого типа. Таким образом можно сделать вывод, что потери олова в сульфидных хвостах фабрики также, как и в сульфидных продуктах флотации, полученных в лаборатории, связаны с его сульфидными формами и, в меньшей степени, со сростками касситерита.

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].

Выводы по главе

Руда измельчается с образованием большого количества сростков, в том числе закрытых. Нахождение касситерита в сростках закрытого типа влечёт за собой его неизбежные потери на всех этапах обогащения руды. При измельчении руды наблюдается сильное разрушение зёрен касситерита, что приводит к гравитационным потерям касситерита крупностью 10-20 мкм.

Иногда в касситерите отмечаются пониженные по сравнению со стехиометрической концентрации олова, что может ухудшать качество касситеритовых концентратов по содержанию олова. Наличие в конечных продуктах обогащения сростков касситерита с арсенопиритом повышает содержание в концентрате основной вредной примеси руды – мышьяка.

Потери олова с сульфидными хвостами обогащения связаны с его сульфидными минералами (станнин, моусонит, станноидит) и, в меньшей степени, со сростками касситерита с арсенопиритом преимущественно закрытого типа.

В результате работ, проведённых в лаборатории обогащения ООО ПК «Спирит», из сульфидных хвостов оловянного цикла обогащения получен кондиционный по содержанию меди концентрат с её массовой долей 34,93 %. В медном концентрате химическим анализом установлены повышенные концентрации редких металлов, минералы которых находятся в тесной ассоциации с халькопиритом и борнитом. При дальнейшем переделе из медного концентрата могут быть получены Sn, Bi, Ag, In.

Широкий спектр продукции, которую можно получить при комплексной переработке оловянных руд может существенно повысить стоимость товарных концентратов и решить проблему дефицита редких металлов в условиях быстро развивающейся промышленности.

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 обновлённой 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 породообразующими 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 порообразующими 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 ЛИТЕРАТУРЫ

1. Агроскин А.С., Безсмертная М.С., Виноградова Р.А., Завьялов Е.Н., Лебедева С.И., Папаян Г.В., Петров В.К., Раутиан Л.П., Свешникова О.Л., Спиридонов Э.М., Филимонова А.А., Чвилёва Т.Н. Справочник-определитель рудных минералов в отражённом свете. – М.: Недра, 1988. – 504 с.
2. Алексеев В.И. Метасоматическая зональность рудных полей Баджальского района (Приамурье) // Записки Всесоюзного минералогического общества. - 1989. – Вып.5. - С. 27-37.
3. Алексеев В.И., Марин Ю.Б. Состав и эволюция акцессорной минерализации литий-фтористых гранитов Дальнего Востока как индикаторы их рудоносности // Записки Российского минералогического общества. - 2014. - Ч.СХLIII, № 6. - С. 1-16.
4. Алексеев В.И Редкометалльные граниты в структурах Российского сектора Тихоокеанского рудного пояса // Записки горного института. - 2016. - С. 515-520.
5. Алексеев В.И Региональные особенности литий-фтористых гранитов востока России // Геологические процессы в обстановках субдукции, коллизии и скольжения литосферных плит. Всероссийская конференция м международным участием. - Владивосток, 2016. – С.125-127.
6. Алексеев В.И., Суханова К.Г., Гембицкая И.М. Эволюция минеральных форм накопления редких элементов в рудоносных гранитах и метасоматитах Верхнеурмийского рудного узла (Приамурье) // Записки горного института. - 2017. - С. 149-155.
7. Башлыкова Т.В., Пахомова, Б.С. Ладогов Б.С., Живаева А.Б., Дорошенко М.В., Макавецкас А.Р., Шульга Т.О. Технологические аспекты рационального недропользования: Роль технологической оценки в развитии и управлении минерально-сырьевой базой страны / под науч.ред. Ю.С. Карабасова. – М.: МИСиС, 2005. – 576 с.: ил.
8. Бетехтин А.Г. Курс минералогии: учебное пособие / под науч. ред. Б.И. Пирогова и Б.Б. Шкурского. - М.: КДУ, 2010. – 736с.

9. Берг Р.О. при участии К.Миллза Технология гравитационного обогащения: пер. с англ. // пер. Е.Д. Бачевой. – М.: Недра, 1990. – 574с.: ил.
10. Бочаров В.А., Игнаткина В.А., Юшина Т.И. Флотационное обогащение полезных ископаемых: учебник. – М.: Горная книга, 2017.- 840 с.
11. Булах А.Г., Золотарёв А.А., Кривовичев В.Г. Структура, изоморфизм, формулы, классификация минералов. – СПб.: Изд-во С.-Петербург.ун-та, 2014. – 133с.
12. Вахрушев В.А. Рудные минералы изверженных и метаморфических пород: Справ. пособ. - М.: недра, 1988. – 199с.: ил.
13. Владимиров А.Г., Гаськов И.В., Колмогоров Ю.П., Павлова Г.Г., Гвоздев В.И., Семеняк Б.И. Аналитические подходы к количественному определению содержания индия в колчеданно-полиметаллических и оловосульфидных рудах как основа переоценки месторождений Сибири и Дальнего Востока // Разведка и охрана недр. – 2014. - № 9. – С. 56-59.
14. Виды и последовательность минералогических исследований для обеспечения технологических работ: Методические указания №31 / Научный совет по методам минералогических исследований (НСОММИ). - М.: ВИМС, 1990. - 63с.
15. Гавриленко В.В., Беяцкий Б.В., Гайдамако И.М., Крымский Р.Ш., Левский Л.К., Марин Ю.Б., Морозов М.В., Панова Е.Г., Смоленский В.В. Формирование крупных многостадийных оловополиметаллических месторождений как результат мантийно-корового взаимодействия (на примере Правоурмийского месторождения) // Информационный бюллетень РФФИ. – 5. – 1997.
16. Гаськов И.В., Владимиров А.Г., Ханчук А.И., Павлова Г.А., Гвоздев В.И. Особенности распределения индия в рудах некоторых полиметаллических и оловосульфидных месторождений Сибири и Дальнего Востока России // Геология рудных месторождений. – 2017. – Т.59. - №1. – С. 62-74.

17. Гаськов И.В., Гущина Л.В. Физико-химические условия формирования повышенных содержаний индия в рудах оловосульфидных и полиметаллических месторождений Сибири и Дальнего Востока по данным термодинамического моделирования // Геохимия. – 2020. – Т.65. - №3. – С. 258-276.

18. Геодинамика, магматизм и металлогения Востока России: в 2 кн. / под ред. А.И. Ханчука. – Владивосток: Дальнаука, 2006. – кн.2. – С. 573-981.

19. Гоневчук В.Г., Г.А. Гоневчук Оловоносные магматические комплексы Дальнего Востока России // Вестн. Дальневост. отд-ния РАН. - 1993. - N 3. - С. 76-83, 127.

20. Гоневчук В.Г., Симоненко В.П., Говоров И.Н., Хетчиков Л.Н., Гоневчук Г.А. Мезозойские магматические ассоциации как индикаторы геодинамических обстановок и природы террейнов юга Дальнего Востока // Геодинам. и эволюция Земли: Матер. к Науч. конф. Рос. фонда фундам. исслед. - Новосибирск, 1996. - С. 52-55.

21. Гоневчук В.Г., Семеняк Б.И., Ишихара И., Гоневчук Г.А., Коростелёв П.Г. Возраст оловоносных грейзенов Приамурья и некоторые вопросы генезиса оловянной минерализации (Россия) // Геология рудных месторождений - 1998. - Т. 40. - N 4. - С. 326-335.

22. Гоневчук В.Г., Гоневчук Г.А., Саядян Г.Р., Сэлтманн Р. Редкоземельные элементы в оловоносных и золотоносных гранитоидах Сихотэ-Алиня, как индикаторы их генезиса: научное издание // Геодинамика и металлогения. - Владивосток: Дальнаука, 1999. - С. 109-119.

23. Гоневчук В.Г., Семеняк Б.И., Коростелёв П.Г. Хингано-Охотский металлогенический пояс в концепции террейнов // Рудные месторождения континентальных окраин. - 2000. - N 1. - С. 35-54.

24. Гоневчук В.Г., Гоневчук Г.А., Гореликова Н.В., Орехов А.А., Ханчук А.И. Модель мантийного участия в формировании оловоносных рудно-магматических систем Сихотэ-Алиня // Современные проблемы

формационного анализа, петрология и рудоносность магматических образований. - Новосибирск: Филиал Гео, 2003. - С. 77-78.

25. Гоневчук В.Г., Коростелев П.Г., Семеняк Б.И. О генезисе оловорудного месторождения Тигриное (Россия) // Геология рудных месторождений - 2005. - Т. 47. - N 3. - С. 249-264.

26. Гоневчук В.Г., Чугаев А.В., Раткин В.В., Гореликова Н.В., Гоневчук Г.А. Источники вещества при формировании Баджальской и Мяо-Чанской магматических зон Хингано-Охотского вулканогенного пояса (Дальний Восток, Россия) // Геологические процессы в обстановках субдукции, коллизии и скольжения литосферных плит. Всероссийская конференция с международным участием. - Владивосток, 2016. – С.293-296.

27. Гореликова Н.В., Чижова И.А., Гоневчук В.Г. Парагенезисы микроэлементов касситерита как индикаторы оловянного оруденения // Тихоокеанский Рудный Пояс: материалы новых исследований (к 100-летию Е. А. Радкевич). - Владивосток: Дальнаука, 2008. - С. 360-371.

28. Гореликова Н.В., Таскаев В.И., Рассулов В.А. Структурно-химическая неоднородность колломорфного касситерита и минералы In, Pb, As в оловянных рудах месторождения Верхнее (Приморье, Россия) // Известия высших учебных заведений. Горная промышленность. - 2019. - №4. – С. 11-18.

29. Данилов Ю.Г., Григорьев В.П. Проблемы и перспективы развития оловянной промышленности России // Горная промышленность. - 2017. - №5 (135). – С. 83-87.

30. Добровольская М.Г., Генкин А.Д., Бортников Н.С., Голованова Т.И. Необычные структуры срастания сфалерита, халькопирита и станнина в оловорудных месторождениях // Геология рудных месторождений. – 2008. - №1. – С.83-94.

31. Дорошенко И.В., Башлыкова Т.В. Технологические свойства минералов: Справочник для технологов. - М: Изд. Теплоэнергетик, 2007. - 296с.

32. Изюитко В.М. Технологическая минералогия и оценка руд. - СПб. Наука, 1997. - 582с.

33. Исаенко М.П. Определитель текстур и структур руд: 3-е изд-е., перераб. и доп. – М.: Недра, 1983. – 261 с.

34. Кокорин А.М., Кокорина Д.К., Орехов А.А. Многометалльность и высокая продуктивность локальных рудно-магматических систем Сихотэ-Алиня (на примере Арсеньевского месторождения) // Тихоокеанская геология. - 2008.- №2. – Т.27. -С. 29-45.

35. Количественный минералогический анализ дробленных руд: Методические рекомендации №19-М / Научный совет по методам минералогических исследований (НСОММИ). - М.: ВИМС, 1990. - 24с.

36. Копылов М.И. Коллизионные и субдукционные процессы на границе литосферных плит и их влияние на образование месторождений золота, олова и титана в пределах Дальневосточного региона // Геологические процессы в обстановках субдукции, коллизии и скольжения литосферных плит. Всероссийская конференция с международным участием. - Владивосток, 2016. – С.319-321.

37. Коростелев П.Г., Гвоздев В.И., Демашов С.Б., Кокорин А.М., Кокорина Д.К., Куксенко В.А., Недашковский А.П., Семеняк Б.И., Синяков Е.Я., Сучков В.И. Соотношение оловянной и молибденовой минерализации в оловорудных месторождениях Дальнего Востока: научное издание // Тихоокеанская геология - 1994. - N 3. - С. 57-71.

38. Кривовичев В.Г. Минералогический словарь // СПб.: Изд-во С.-Петербург.ун-та, 2009. – 556 с.

39. Крук Н.Н. Континентальная кора Горного Алтая и Сихотэ-Алиня: состав, источники, механизмы формирования и специфика гранитоидного магматизма // Геологические процессы в обстановках субдукции, коллизии и скольжения литосферных плит. Всероссийская конференция с международным участием. - Владивосток, 2016. – С.182-184.

40. Крюков В.Г. Состав и зональность околорудных метасоматитов на месторождениях олова юга Дальнего Востока // Тихоокеанская геология. - 1986.- №2. - С. 58-63.

41. Крюков В.Г. Фации глубинности месторождений золота и олова Приамурья, Россия // Геологические процессы в обстановках субдукции, коллизии и скольжения литосферных плит. Всероссийская конференция с международным участием. - Владивосток, 2016. – С.324-327.

42. Кушпаренко Ю.С. Минералогическая технология – новое направление изучения вещественного состава минерального сырья. – М.: 1997. – 40с.

43. Лодочников В.Н. Главнейшие порообразующие минералы. – М.: НЕДРА, 1974. – 248с.

44. Матвеев А.И., Еремеева Н.Г. Технологическая оценка месторождений олова Якутии. – Новосибирск. – «Гео», 2011. – 119 с.

45. Методические рекомендации по применению Классификации запасов месторождений и прогнозных ресурсов твердых полезных ископаемых. Оловянные руды. // Федеральное государственное учреждение «Государственная комиссия по запасам полезных ископаемых» (ФГУ ГКЗ) по заказу Министерства природных ресурсов Российской Федерации и за счет средств федерального бюджета. М.: 2007.

46. Методы минералогических исследований: справочник / под.ред. А.И. Гинзбурга. – М.:Недра, 1985. - 480 с.

47. Минераграфическое изучение руд: методические рекомендации №194 / Научный совет по методам минералогических исследований (НСОММИ). - М.: ВИМС, 2018. - 52с.

48. Минералогическое исследование руд цветных и редких металлов // под общ.ред. д.г.-м.н. А.Ф. Ли. – М: Государственное научно-техническое изд-во литературы по горному делу, 1960. - 219с.

49. Минеральный состав биотититов и цвиттеров Тихоокеанского оловорудного пояса / В.И. Алексеев. <http://www.minsoc.ru/2012-1-3-0> (дата обращения 6.08.2019).

50. Митрофанов Н.П. Проблемы использования и воспроизводства минерально-сырьевой базы гранитофильных металлов // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. – 2015. - №4. – с.22-26.

51. Митрофанов Н.П. Геодинамические режимы в северо-западном секторе Тихоокеанского рудного пояса на рудном этапе формирования месторождений олова // Тихоокеанская геология. – 2005. – Т.24. - №1. – с.59-72.

52. Никулин Н.Н., Зими́на Н.А. Моделирование глубины формирования оловорудных полей в Кавалеровском районе (Приморский край) // Генетические модели эндогенных рудных формаций. Всесоюзное совещание. – Новосибирск, 1985. – с.25-26.

53. Огнянов Н. В. Основные черты металлогении центральной части Хингано-Охотского оловоносного пояса // Генезис эндогенной минерализации Дальнего Востока. - Владивосток, 1978. - С. 89—101.

54. Оптико-минералогический анализ шлиховых и дроблёных проб: Методические рекомендации №162 / Научный совет по методам минералогических исследований (НСОММИ). - М.: ВИМС, 2012. -23с.

55. О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2016 и 2017 годах: государственный доклад / гл.ред. Е.А.Киселёв

http://www.mnr.gov.ru/docs/o_sostoyanii_i_ispolzovanii_mineralno_syrevykh_resursov_rossiyskoy_federatsii/2017_doklad_o_sostoyanii_i_ispolzovanii_mineralno_syrevykh_resursov_rossiyskoy_federatsii/?special_version=Y (дата обращения 5.08.2019).

56. О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2018 году: государственный доклад / гл.ред.

Е.А.Киселёв http://www.mnr.gov.ru/docs/gosudarstvennye_doklady (дата обращения 28.01.2020).

57. Павлова Г.Г., Владимиров А.Г., Гвоздев В.И., Коростелёв П.Г., Семеняк Б.И., Гоневчук В.Г., Тишин П.А. Индиеносность олово-сульфидной минерализации в оловорудных месторождениях Дальнего Востока России // Доклады академии наук. – 2016. – Т.471. - №1. – с. 71-76.

58. Павловский А.Б., Печенкин И.Г., Луговская И.Г. Геолого-промышленные типы месторождений полезных ископаемых. Олово. - М.: ВИМС, 2015. - 52с.

59. Пирогов Б.И. Эволюция технологических свойств минералов // Геолого-минералогический вестник. – 2008. - №1 (19). – С. 5-17.

60. Петрографический кодекс России. – 2-е изд-е. – СПб.: Изд-во ВСЕГЕИ, 2008. – 204 с.

61. Петрунина Ж.В. Оловорудная промышленность Хабаровского края: история развития и современное положение // Общество: философия, история, культура. – 2016. - №12. - С. 92-94.

62. Погребс Н.А. Минералогия и генезис рудных образований Правоурмийского оловорудного месторождения. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук. – Санкт-Петербург, 1993. – 21с.

63. Рамдор П. Рудные минералы и их сростания. – М.: изд-во Иностранной литературы, 1962. – С. 170-206.

64. Родионов С.М. Геодинамика и металлогения олова востока России // Тихоокеанская геология. – 2003. – Т.22. - №6. – С.98-122.

65. Семеняк Б.И., Пахомова В.А., Залищак Б.Л., Коростелев П.Г. Некоторые особенности молибденовой минерализации Правоурмийского месторождения (Приамурье) // Тихоокеанская геология - 1997. - Т. 16. - N 4. - С. 102-110.

66. Семеняк Б.И. Текстурно-структурные особенности руд Правоурмийского месторождения как отражение условий его генезиса

(Хабаровский край, Россия) // Тихоокеанская геология. - 2014. - Т.33. - №14. - С. 28-41.

67. Семеняк Б.И., Коростелев П.Г., Гоневчук В.Г. Олово-полиметаллические месторождения Фурмановского рудного района (Южное Приморье, Россия) как потенциальные объекты возрождения добычи олова в Приморье // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле - 2018. - Вып.38. - №2. - С. 76-83.

68. Симаненко Л.Ф., Раткин В.В., Турчин В.А. Минеральные ассоциации олово-полиметаллических порфировых руд палеовулкана г. Красной (Красногорское месторождение, Дальнегорский рудный район) // Тихоокеанская геология - 2015. - Т.34. - №14. - С. 44-60.

69. Смольяков А.Р. Раскрытие минералов при измельчении руды // Горный информационно-аналитический бюллетень. - М.: Горная книга. - 2007. - №8. - С. 224-234.

70. Ханчук А.И. Тектоника, магматизм и рудообразование в обстановках трансформного скольжения плит // Геологические процессы в обстановках субдукции, коллизии и скольжения литосферных плит. Всероссийская конференция с международным участием. - Владивосток, 2016. – С.100-101.

71. Шахов Ф.Н. Текстуры руд. – М.: изд-во Академии наук СССР, 1961. – 174 с.

72. Юшко С.А. Методы лабораторного исследования руд / изд.4-е, перабот. и доп. - М.: Недра, 1971. - 344 с.

73. Amcoff Orjan, Nysten Per Mechanism of formation of wittichenite rims around native bismuth in chalcocite and bornite from Langban, Sweden // Geol. foren. Stockholm forhandl. - 1990. - Vol. 112. - N 1. – P. 45-50.

74. Bettencourt J.S., Tosdal R.M., Leite W.B., Payolla B.L. Mesoproterozoic rapakivi granites of the Rondonia Tin Province, southwestern border of the Amazonian craton, Brazil – I. Reconnaissance U-Pb geochronology and regional implications // Precambrian research. – 1999. – V. 95. – P.41-67.

75. Bonazzi Paola, Bindi Luca, Bernardini Gian Piero and Menchetti Silvio A model for the mechanisms of incorporation of Cu, Fe and Zn in the stannite - kesterite series, $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4\text{-Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ // Canadian Mineralogist - 2003. - Vol. 41. - N 3. – P. 639-647.

76. Botelho Nilson F. Yanomamite, $\text{InAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a new indium mineral from topaz-bearing greisen in the Goias Tin Province, Brazil // Eur. J. Miner. - 1994. - Vol. 6, N 2. - P. 245-254.

77. Dewaele S., Goethals H. and T. Thys Mineralogical characterization of cassiterite concentrates from quartz vein and pegmatite mineralization of the Karagwe-Ankole and Kibara Belts, Central Africa // Geologica Belgica. – 2013. – V. 16/1-2. – P. 66-75.

78. Dill H.G. The “chessboard” classification scheme of mineral deposits: Mineralogy and geology from aluminum to zirconium. - Earth-Science Reviews. - 2010. – V.100. - P.1-420.

79. Dimange Michel Mineralogy for petrologists: optics, chemistry and occurrence of rock-forming minerals. - Norway, CRC Press Taylor&Francis Group, 2012. - P.166-167.

80. Donna L. Whitney and Bernard W. Evans Abbreviations for names of rock-forming minerals // American Mineralogist. – 2010. – V.95. – P. 185-187.

81. Evans Anthony M. Ore geology and industrial minerals: 3-rd ed. – USA: Blackwell Publishing, 1993. – P. 389.

82. Gonevchuk V.G., Gonevchuk G.A., Korostelev P.G., Semenyak B.I. and Seltmann R. Tin deposits of the Sikhote-Alin and adjacent areas (Russian Far East) and their magmatic association // Australian Journal of Earth Sciences. – 2010. - № 57. – P. 777-802.

83. Harlov Daniel E. and Richard O. Sack Ag-Cu exchange equilibria between pyrargyrite, high-skinerite, and polybasite solutions // Geochimica et Cosmochimica Acta. - 1995. - Vol. 59. - N 5. - P. 867-874.

84. Harlov Daniel E., Hakon Austrheim Metasomatism and the chemical transformation of rock. – Berlin: Springer, 2013. – P. 343.

85. Heinrich Christoph A. The chemistry of hydrothermal tin (-tungsten) ore deposition // *Economic Geology* - 1990. - Vol. 85. - N 3. – P. 457-481.
86. Jovic Sebastian The indium-bearing minerals of the Pinguino polymetallic vein system, Deseado Massif, Patagonia, Argentina // *Canadian Mineralogist*. - 2011. - Vol. 49. - N 4. – P. 931-946.
87. Kieft K., Damman A. H. Indium-bearing chalcopyrite and sphalerite from the Gasborn area, West Wergslagen, central Sweden // *Mineralogical Magazine*. - 1990. - Vol. 54, N 1. – P. 109-112.
88. Kinnard J.A. Contrasting styles of Sn-Nb-Ta-Zn mineralization in Nigeria // *Journal of African Earth Sciences*. – 1984. - V. 2. - N. 2. – P. 81-90.
89. Kwak T.A.P. and Askins P.W. Geology and Genesis of the F-Sn-W (-Be-Zn) skarn (wrigglite) at Moina, Tasmania // *Economic geology*. – 1981. – V. 76. – P. 439-467.
90. Lehmann B., Dietrich A., Wallianos A. From rocks to ore // *Int J Earth Sci*. – 2000. – V. 89. – P. 284-294.
91. MacKenzie W.S., Adams A.E., Brodie K.H. Rocks and minerals in thin section: second edition. – London: Taylor&Francis Group. – 2017. – P. 232.
92. Makovicky E., Tonci Balic-Zunic The crystal structure of skinnerite, $P2_1/c$ - Cu_3SbS_3 , from powder data // *Canadian Mineralogy*. - 1995. - Vol. 33. - N 3. - C. 655-663.
93. Melcher F., Graupner T., Gabler H.E., Sitnikova M., Henjes-Kunst F., Oberthur T., Gerdes A., Dewaele S. Tantalium – (niobium-tin) mineralization in African pegmatites and rare metal granites: constraints from Ta-Nb oxide mineralogy, geochemistry and U-Pb geochronology // *Ore Geology Reviews*. – 2015. – V. 64. – P. 667-719.
94. Muller A., Seltmann R., Halls C., Siebel W., Dulski P., Jeffries T., Spratt J., Kronz A. The magmatic evolution of the Land's End pluton, Cornwall, and associated pre-enrichment of metals // *Ore Geology Reviews*. 2006. – 28. – P. 329-367.

95. Muraio Satoshi, Masanori Furuno Indium-bearing ore from the Goka Mine, Naegi district, southwestern Japan // Кодзан тисицу. - 1990. - Vol. 40, N 1. - P35-42.

96. Muraio Satoshi Roquesite from the Akenobe tin-polymetallic deposits, Southwest Japan / Satoshi Muraio, Masanori Furuno // Тисицу тесасе гэнпо. - 1991. - Vol. 42, N 1. - P1-10.

97. Muraio Satoshi Mineralogy and geochemistry of indium in hydrothermal deposits: case study of representative indium bearing ore bodies // 29th Int. Geol. Congr., Kyoto, 24 Aug. - 3 Sept., 1992: Abstr. Vol. 3. - Kyoto, 1992. – P.672.

98. Mumin H., Anglin C.D. and Marshal Dan Ore mineral atlas. – Department of Earth Sciences, Newfoundland, 2004. - 112 p.

99. Mutima J., Jian Wei Li Au, Sn, W and Nb/Ta mineralization in Northern and Northeastern Burundi // Academia Arena. - 2010. – V. 2 (2). – P.55-65.

100. Novoselov K., Belogub E., Kotlyarov V. and Mikhailov A. Ore mineralogy and formations of the Pirunkoukku gold occurrence (Finland) // Eur.J.Mineral. – 2015. – V.27. – P. 639-649.

101. Norman J. Jackson Evolution of the Cornubian Ore Field, Southwest England: Part II. Mineral deposits and ore-forming processes // Economic geology. – 1989. – V. 84. – P. 1101-1133.

102. Novak F., Jansa J., David J. Roquesite from the Sn-W deposit of Cinovec in the Krusne Hory Mts. (Czechoslovakia) // Vestn. UUG. - 1991. - Vol. 66. - N 3. – P. 173-181.

103. Patrick Richard A.D., Maria Dorling and David A. Polya The study of indium- and copper-bearing growth-banded sphalerite // Canadian Mineralogist. – 1993. – Vol. 31. – P.105-117.

104. Pavlova G.G., Borisenko A.S., Seifert Th. Relationships between Sn-W (Mo) and Ag-Sb-base metal mineralization in the Sn-Ag ore districts of Eurasia // Large igneous provinces of Asia, mantle plumes and metallogeny (Institute of Geology and Mineralogy SB RAS 6-9 August 2009) – Novosibirsk, 2009. – P.238-241.

105. Seetharam R. Argentiferous roquesite (CuInS_2) from the Tosham tin prospect, Bhiwani district, Haryana // J. Geol. Soc. India. - 1986. - Vol. 28. - N 1. – P. 21-28.

106. Shimizu Masaaki, Akira Kato Roquesite-bearing tin ores from the Omodani, Akenobe, Fukoku, and Ikuno polymetallic vein-type deposits in the inner zone of southwestern Japan // Canadian Mineralogist. - 1991. - Vol. 29. - N 2. - P207-215.

107. Tin resources of the World / edited by C.L. Saincbury // Geological survey bulletin. – United States Government printing office, 1969. – P. 68.

108. The ore minerals under the microscope: an optical guide / edited by Bernhard Pracejus. - Amsterdam: Elsevier, 2008. – P. 895.

109. Williamson B.J., Spratt J., Adams J. T., Tindle A.G. and Stanley C.J. Geochemical constraints from zoned hydrothermal tourmalines on fluid evolution and Sn mineralization: an example from fault breccias at Roche, SW England // Journal of Petrology. – 2000. – V.41, N. 9. – P. 1439-1453.

Электронные ресурсы

110. https://vsegei.ru/ru/info/normdocs/method_rukovodstvo/pril/2-10.pdf (дата обращения 5.09.2019);

111. <https://studfiles.net/preview/6447694/page:15/> (дата обращения 2.08.2019);

112. <http://www.mineragraphy.ru/wittichenite/text.htm> (дата обращения 15.07.2019);

113. www.mindat.org (дата обращения 20.08.2019).