ISSN 0135-3500. Зап. Ленингр. горного ин-та. 1990. Том 121.

УДК 549:553.462:622.7

И.А.КАРЯКИН

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОГНОЗА МОЛИБДЕНОВЫХ РУД

Для прогноза обогатимости руд на конкретных участках штокверковых месторождений для любой стадии геолого-разведочных работ предлагаются критерии, которые можно ранжировать следующим образом: главные – содержание глинистых минералов в рудах; содержание молибдатов; значение и знак термоЭДС молибденита; дополнительные – размер и форма индивидов молибденита, характер поверхности зерен; характер срастаний с соседними минералами и раскрываемость молибденита.

Изучение конституции, свойств, генезиса минералов, т.е. выявление минералогических факторов обогатимости руд, с одной стороны, влияет на совершенствование флотационного процесса, а с другой – позволяет прогнозировать результаты обогащения в рамках принятого технологического процесса.

Результаты изучения минерального состава руд и продуктов их обогащения, особенностей рудных минералов на примере одного из забайкальских штокверковых месторождений молибденовой формации позволили выделить те отличительные признаки исследованных руд и минералов, которыми можно руководствоваться для прогнозирования флотационных свойств.

Месторождение приурочено к участку пересечения региональных разломов северо-восточного простирания зоной нарушений северо-западного направления. Оруденение локализовано в массиве крупнозернистых роговообманково-биотитовых гранитов, прорываемых штоком мелкозернистых биотитовых гранитов дополнительной фазы того же комплекса и дайками наиболее поздних гранит-порфиров. Рудный штокверк имеет сложную серповидную форму, круто падает на северо-восток [7]. Интенсивность оруденения зависит от степени и характера метасоматических изменений гранитов: калишпатизация, березитизация, аргиллизация.

Поскольку рудами являются молибденсодержащие граниты различной степени измененности (от слабоизмененных до полнопроявленных метасоматитов), их минеральный состав определяется разнообразными структурными сочетаниями главных породообразующих минералов, а также сульфидов и гипергенной минерализации. В первичных рудах на долю полевых шпатов, кварца, слюд, глинистых минералов и кальцита приходится до 99 % рудной массы. Из рудных минералов в минерально-технологических пробах (МТП) наиболее распространены пирит (до 3 %), халькопирит (до 1,3 %), магнетит (до 2 %), гематит (до 2 %), молибденит (до 1 %). Суммарное содержание гипергенных минералов (гидрооксидов железа, ярозита, молибдатов, малахита, азурита), в изученных МТП руды не превышает 2 %.

По структурно-текстурным особенностям, минеральному составу, степени гидротермального изменения, интенсивности гипергенных преобразований на основании изучения 40 минералого-технологических проб выделено шесть природных типов руд, объединенных в две группы: группу первичных прожилково-вкрапленных сульфидных руд – в слабоизмененных мелкозернистых гранитах (I); в слабоизмененных крупнозернистых гранитах (2); в метасоматитах по мелкозернистым гранитам (3); в метасоматитах по крупнозернистым гранитам (4) и группу полуокисленных и окисленных руд – дезинтегрированные руды зон тектонических нарушений (5); руды зоны гипергенеза (6).

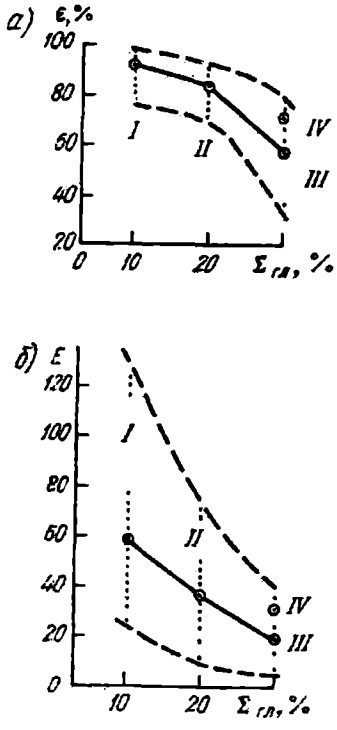
Как установлено работами В.М.Изоитко [I], Ю.А.Казаченко [2] и других исследователей, главнейшими минералогическими факторами обогатимости руд молибденовых штокверков являются степень аргиллизации руд, соотношение молибденита и продуктов его окисления, размер зерен молибденита, характер срастания с минералами-соседями. Кроме того, как показали исследования, результаты которых приведены ниже, к важным факторам следует относить также форму зерен и ряд физических свойств молибденита: характер поверхности и степень деформированности чешуй, наличие дислокаций и включений вторичных минералов, электрофизические свойства.

Анализ указанных факторов позволил сформулировать и ранжировать следующие минералогические критерии обогатимости руд.

С о с т а в и с о д е р ж а н и е г л и н и с т ы х м и н е р а л о в. На данном месторождении глинистые минералы обязаны своим происхождением как процессам аргиллизации, так и выветриванию рудоносных гранитов. В слабо аргиллизированных рудах глинистые минералы – каолинит, гидрослюды, монтмориллонит – развиваются в виде микрочешуйчатых агрегатных псевдоморфоз по плагиоклазу. В интенсивно аргиллизированных рудоносных гранитах они замещают как плагиоклазы, так и калишпаты. Глинистые новообразования коры выветривания, мощность которой колеблется от 10 до 100 м, распространяются на глубину вдоль тектонических зон.

Приближенно-количественная характеристика глинистых минералов базировалась на данных дифференциально-термического, термовесового и рентгеноструктурного анализов материала 40 МТП, выполненных в лаборатории ВСЕГЕИ (аналитик Е.Л.Розинова) с учетом петрографических и электронно-микроскопических исследований. В обработке материалов принимал участие П.В.Никитин.

По количеству глинистых минералов и их соотношению выделено четыре группы руд [3]. В первой группе, охватывающей более 60 % МТП, суммарное количество каолинита (несколько преобладает) и гидрослюд не превышает 10 %. Группа включает как слабо аргилизованные (по петрографическим наблюдениям сумма глинистых менее 5 %), так и умеренно аргиллизованные руды в мелко- и крупнозернистых гранитах. Ко второй группе (25 % МТП) относятся пробы с суммарным содержанием глинистых минералов до 25 %. Доминирует каолинит. Группа объединяет, в основном, первичные руды в метасоматитах. В третьей группе (10 % проб) преимущественное развитие имеют гидрослюды. Общее содержание глинистых минералов достигает 30 %. Пробы



Сопоставление содержания глинистых минералов $\Sigma_{гл}$ и показателей обогатимости минералого-технологических проб руды: а – извлечения ε молибдена в концентрат; б – технологической эффективности разделения руд (по критерию Маджумдера $E = (\beta/\alpha)\varepsilon$, где β – содержание металла в концентрате, α – содержание металла в руде [6]

I–IУ – группы проб, выделенные по характеру аргиллизации

отобраны из зон дезинтеграции сильно измененных гранитов. Четвертая группа (около 5 % МТП), включающая руды зон дробления, является существенно монтмориллонитовой. Сумма глинистых минералов составляет около 30 %.

Изучение связи между аргиллизацией и обогатимостью руд показывает четкую тенденцию снижения уровней извлечения и технологической эффективности разделения руд по мере изменения состава и увеличения содержания глинистых минералов (см. рисунок). При этом можно предположить, что при значительных количествах глинистых минералов на извлечение молибденита влияет не столько общее содержание глин, сколько их минеральный состав. Так, из рисунка видно, что при сопоставимом суммарном содержании глинистых минералов в группах II–IУ (около 30 %) извлечение заметно ниже для гидрослюдистых проб. Оно ухудшается в ряду: каолинитовые – монтмориллонитовые – гидрослюдистые пробы. Однако малое число проб II–IУ групп (соответственно 4 и 2 пробы) позволяет рассматривать последний вывод как сугубо предварительный.

С о д е р ж а н и е м о л и б д а т о в. Данный фактор обуславливает количество неизвлекаемого оксидного молибдена. В целом содержание коррелирует с суммарной концентрацией глинистых минералов. Заметные количества молибдатов (ферримолибдита, повеллита) характерны только для окисленных и полуокисленных руд зон гипергенеза, а также дезинтегрированных руд зон тектонических нарушений. Основная масса неизвлекаемого оксидного молибдена связана с ферримолибдитом, который встречается в виде тонких налетов, порошковатых и мелкочешуйчатых агрегатов, развивающихся по молибденит. Повеллит образует псевдоморфозы по молибденит в виде дендритовых, звездчатых и радиально-лучистых агрегатов, развивающихся на отдельных чешуях или захватывающих целые слои молибденита.

По принятым для месторождения кондициям руды относятся к окисленным при отношении окисленного молибдена к общему более 0,2, что примерно соответствует соотношению суммы молибдатов к молибденит более 0,5. В пробах первичных руд содержание молибдатов не превышает 0,006 %, в рудах зоны гипергенеза оно достигает 0,50 %.

Присутствие молибдатов, по-видимому, влияет и на обогатимость собственно молибденита: загрязняя его чешуи и зерна, включения молибдатов изменяют электрические свойства поверхности, а следовательно, и флотируемость молибденита.

Размер зерен молибденита. Гранулометрический состав молибденита различных природных типов руд относительно однороден. рудах преобладает средне- и мелкочешуйчатый (с диаметром индивидов от 5 I мм) хорошо обогатимый молибденит, составляющий около 70 % всей массолибденита. Практически не извлекаемым является тонкодисперсный и тонически растертый молибденит с размером частиц менее 0,02 мм. Доля ю молибденита в пробах колеблется от I,4 до 8 %, составляя в сред- 3,6 %. Как показывает гранулометрический анализ, при дроблении руды бычно не происходит существенного переизмельчения молибденита: суммарная оля тонкозернистого (0,I-I мм) и тонкодисперсного (менее 0,02 мм) молибпревышает обычно I0-I5 % от его общего количества. Численным критерием прогноза обогатимости руд по размеру молибденита может являться редложенный Ю.А.Казаченко [2] показатель дисперсности - отношение количества тонкодисперсного молибденита к количеству измельченной руды.

Форма и характер поверхности зерен ибденита. На месторождении индивиды молибденита встречаются в виде таблитчатых зерен и кристаллов. Они формируют чешуйчатые и листватые агрегаты, розетки и сферолитоподобные образования радиально-лучистого строения.

Под оптическим микроскопом часто наблюдаются механические двойники олибденита, изогнутые и сноповидные кристаллы, сильно расщепленные на онцах, вплоть до полного отделения от материнского зерна мелких чешуек. Растровая электронная микроскопия выявила сильную деформированность пистых пачек молибденита в пределах зерен. Чешуи, как правило, смяты, гофрированы", свернуты в трубки. Секториальные чешуи радиально-лучистого молибденита состоят из отдельных блоков, каждый из которых, в свою очередь, составлен из вытянутых тонких субиндивидов шириной I0-30 мкм при длине 2-3 мм. Наблюдения за последовательностью механических изменемолибденита приводят к выводу, что в становлении и последующей трансформации облика и, отчасти, размеров индивидов и агрегатов существенную ль играют тектонические процессы, приводящие к пластическим и хрупким формациям, а в результате - к механическому двойникованию, расщеплевплоть до образования радиально-лучистых, сферолитоподобных агрега-в, дроблению и истиранию молибденита.

Таким образом, уже в ходе рудообразования молибденит в результате деформационных изменений оказывается как бы предварительно подготовленным, активированным для искусственного измельчения. Схожие деформации, вероятно, возникают дополнительно и в технологическом цикле при дроблении руд и могут оказывать влияние на результаты последующей флотации.

Так, в концентратах характерно относительное накопление игольчато-пластинчатого молибденита за счет измельчения розетчатых или сферолитоподобных образований в результате преимущественного разделения розеток

как вдоль слоистости, так и вдоль радиальных направлений. Лучшими флотационными свойствами обладают чешуи молибденита изометрично-пластинчатой формы, не зараженные примесями молибдатов и гидроксидов железа. Сильно деформированные, расщепленные зерна (сноповидные, спутанно-волокнистые) обычно загрязнены микропримесями и чаще попадают в хвосты.

На поверхности отдельных пакетов чешуй деформированного молибденита наблюдаются ступенеобразные дислокации и разрывы слоев, которые, как и уже упоминавшиеся включения молибдатов, нарушают однородность и эквипотенциальность поверхности зерен, что приводит к разным показателям флотируемости.

Характер срастаний и раскрываемость молибденита. Малодеформированные зерна молибденита имеют обычно четкие, относительно ровные границы с минералами-соседями, особенно с кварцем и полевыми шпатами. Практически полное раскрытие такого молибденита происходит при измельчении руды уже во фракции -0,2+0,125 мм.

Для сильно деформированных, расщепленных зерен типичны относительно сложные - извилистые, иногда „пилообразные" границы с окружающими минералами. В наибольшей степени это характерно для контакта молибденита с другими (обычно более поздними) сульфидами: пиритом, халькопиритом, блеклой рудой. Раскрытие подобных сростков происходит труднее. Поэтому потери нетонкозернистого ($d > 0{,}1$ мм) молибденита в хвостах заметно связаны со сростками.

ТермоЭДС молибденита. Известно, что молибденит является примесным полупроводником как с электронным, так и дырочным типами проводимости. Электрофизические свойства полупроводниковых минералов (тип проводимости, концентрация зарядов на поверхности зерен) оказывают существенное влияние на их флотационную способность [1, 8]. В частности, избыток электронов на поверхности зерна препятствует закреплению анионов флотореагента, и наоборот, при избытке электронных вакансий увеличивается прочность связи реагента и зерна. Разность концентраций электронных и дырочных носителей заряда может быть охарактеризована, в первом приближении, значением и знаком термоэлектродвижущей силы. Методические вопросы изучения термоЭДС рассматриваются в работах В.И.Красникова и соавторов [4, 5].

В результате изучения термоЭДС молибденита месторождения (в получении и обработке данных принимал участие П.В.Никитин) установлено следующее:

1. Для абсолютного большинства изученных образцов (35 образцов) из МТП характерен электронный тип проводимости, для меньшинства (15 проб) - смешанный дырочно-электронный, для трех образцов - собственно дырочный тип проводимости.

2. Значение и знак термоЭДС молибденита не связаны с текстурными особенностями руд (прожилковый или вкрапленный типы) и размером зерен молибденита.

3. Выявлена устойчивая отрицательная корреляционная связь между средней термоЭДС минералого-технологической пробы и извлечением молибденита:

пробы с молибденитом n-типа проводимости с наименьшими абсолютными значениями термоЭДС ($K_{тэдс}$ = 82÷118 мкВ/°С) имеют максимальные показатели извлечения (ε = 98,7÷95,7 %) и, наоборот, худшим показателям извлечения соответствуют пробы с наибольшими абсолютными значениями термоЭДС (ε = = 75,2÷73,6 %, $K_{тэдс}$ = 175÷245 мкВ/°С). Коэффициент корреляции между рассматриваемыми параметрами составляет -0,885.

При изученном числе образцов (53) и проб (16) выполняется соответствие критериям достаточности числа наблюдений и существования линейной зависимости, поэтому было рассчитано уравнение линейной регрессии для проб с относительно невысоким содержанием глинистых минералов, т.е. для проб I и II групп по степени аргиллизации:

$$\varepsilon = 104,4 - 0,08\,K_{тэдс} \pm 3,2.$$

При включении в расчеты проб с высоким содержанием глинистых минералов погрешность уравнения возрастает до 10 %.

Таким образом, полученное эмпирическое уравнение позволяет прогнозировать извлечение молибденита в концентрат по термоэлектрическим свойствам, по крайней мере, для первичных руд с относительно невысоким содержанием глинистых минералов. Простота и экспрессность метода измерения термоЭДС, возможность применения в полевых условиях дает право рекомендовать его в качестве удобного инструмента для технологического прогноза.

Следовательно, рассмотренные минералогические критерии обогатимости молибденовых руд можно ранжировать следующим образом: главные – содержание глинистых минералов в рудах; содержание молибдатов; значение и знак термоЭДС молибденита; дополнительные – размер и форма индивидов молибденита, характер поверхности зерен; характер срастаний с соседними минералами и раскрываемость молибденита.

Предложенные критерии могут быть использованы для прогноза обогатимости руд и минералого-технологического картирования штокверковых молибденовых месторождений на любой стадии геолого-разведочных работ.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Изоитко В.М. Геолого-минералогические основы технологической оценки медно-молибденовых месторождений // Технологическая минералог. главнейших промышленных типов месторожд. Л.: Наука, 1987. С. 103-118.

2. Казаченко Ю.А. Предварительная технологическая оценка молибденитовых руд по вещественному составу // Тр. Ин-та Иргиредмет. 1976. Вып. 28. С. 51-54.

3. Каракин И.А., Никитин П.В. Особенности минерального состава и обогатимость руд молибденового месторождения в Восточном Забайкалье / Ленингр. горный ин-т. Л., 1986. Деп. в ВИЭМС, 1988, № 279 мг. 12 с.

4. Красников В.И., Суматохин В.А., Фаворов В.А. Применение физико-химических параметров руд и полупроводниковых свойств минералов для прогнозной оценки месторождений золота, олова, вольфрама и других полезных ископаемых // Роль минералог. и сопре-
ых дисциплин в развитии минерально-сырьевой базы СССР. Л.: Наука, 1976. С. 83-85.

5. Красникова Т.И., Красников В.И. Взаимосвязь электрофизических и флотационных свойств в пирите и арсенопирите разного генезиса // Вещественный состав и обогатимость минеральн. сырья / Ин-т проблем комплекс. освоения недр. М., 1978, с. 99-105.

6. Митрофанов С.И., Барский А.А., Самыгин В.Д. Исследование полезных ископаемых на обогатимость. М.: Недра, 1974. 352 с.

7. Покалов В.Т. Геологические основы поисков и оценки эндогенных месторождений молибдена. М.: Недра, 1983. 176 с.

8. Флотационные свойства полупроводниковых минералов. М.: Наука, 1966. 111 с.