

УДК 622.7; 622.7.017; 622.778.3; 549.321.13

МИНЕРАЛОГО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СФАЛЕРИТА В СВИНЦОВО-ЦИНКОВЫХ РУДАХ ГОРЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

А. А. Плотникова^{1,2}, В. И. Брагин^{1,2}, Ю.В. Князев³

¹Сибирский федеральный университет,

E-mail: alena_plotnikova_0909@inbox.ru, просп. Свободный, 79, 660041, г. Красноярск, Россия

²Институт химии и химической технологии СО РАН,

ул. Академгородок, 50/24, 660036, г. Красноярск, Россия

³Институт физики им. Л.В. Кириенского ФИЦ КНЦ СО РАН,

Ул. Академгородок, 50/38, 660036, г. Красноярск, Россия

Аннотация. В настоящей работе приводится теоретическое и экспериментальное обоснование поведения железистого сфалерита при магнитной сепарации на примере руд Горевского месторождения. Определено, что для сфалерита в рудах Горевского месторождения содержание изоморфного железа варьирует в диапазоне 4-9 %. Данные мёссбауэровской спектроскопии показали синглетную и 2 дублетные линии железа, соответствующие размещению его атомов в решетке сфалерита изолированно; с образованием пар Fe-Fe; и с образованием кластеров, включающих 3 и более атома железа. Установлено, что распределение по трем формам железа, содержащегося в сфалерите, совпадает для магнитного и немагнитного продуктов разделения цинкового концентрата. Определено, что магнитная сепарация не разделяет зерна сфалерита по содержанию изоморфного железа, а контролируется генетическими особенностями формирования месторождения - ассоциацией сфалерита с магнитными минералами – пирротинном и сидеритом и отсутствием таковых у галенита.

Ключевые слова. Свинцово-цинковые руды, железосодержащий сфалерит, пирротин, рентгенофазовый анализ, микрорентгеноспектральный анализ, высокоградиентная сепарация, мёссбауэровская спектроскопия.

ВВЕДЕНИЕ

Свинец и цинк в природе обычно встречаются совместно, образуя месторождения сульфидных свинцово-цинковых руд, иногда с промышленным содержанием других металлов. Минеральный состав полиметаллических руд весьма разнообразен. Помимо основных минералов, сфалерита и галенита, в некоторых их них наблюдается более 100 минеральных видов, представленных сложными сульфидами, силикатами, арсенатами, сульфатами, карбонатами и т. п. Значительная доля свинца и цинка может присутствовать в виде изоморфных примесей в сульфидах и породообразующих минералах [1]. Помимо сложного вещественного состава для руд характерны тонкая вкрапленность и тесное взаимное прорастание сульфидов между собой и в минералах пустой породы [2, 3, 4, 5].

По этим причинам свинцово-цинковые руды обычно трудно поддаются обогащению, и существующие технологии их переработки базируются на применении сложных и развитых флотационных схем с промпродуктовыми циклами, а также использовании повышенных расходов реагентов [6, 7]. Технологические показатели определяются особенностями технологической минералогии свинцово-цинковых руд – состава, вкрапленности, прорастания, свойств главных рудных минералов, различающимися не только для разных месторождений, но и для типов руд,

слагающих одно и то же месторождение [1]. В связи с этим разработка новых технологических решений по добыче и переработке труднообогатимых свинцово-цинковых руд остается задачей, решение которой невозможно без учета особенностей состава и строения руд, и технологических свойств рудообразующих минералов.

Одним из важнейших факторов, контролирующем технологические свойства свинцово-цинковых руд, является состав сфалерита, особенно содержание и формы нахождения в нем железа. В то время как галенит характеризуется низким содержанием примесей, сфалерит обычно загрязнен другими металлами, прежде всего железом (до 20%), которое входит в его состав в различных формах – как изоморфная и как дисперсная примесь. Наличие железа радикально изменяет флотационное поведение минерала, в зависимости от формы нахождения [8, 9, 10, 11, 12]. При изоморфном замещении цинка, увеличение содержания железа снижает флотационную активность сфалерита, включения пирротина на флотиримость обычно не влияют.

Помимо флотационного обогащения, к свинцово-цинковым рудам применимы магнитные методы селекции. В начале 20 века, до начала широкого использования селективной флотации, магнитная сепарация была популярным методом обогащения свинцово-цинковых руд в составе комбинированных схем, наряду с гравитационными процессами [13]. В зависимости от минерального состава руды и содержания железа в сфалерите, использовались схемы с выделением в магнитный продукт сфалерита – сырого, либо после обжига. Также магнитная сепарация применялась для селекции сфалерита и сидерита, часто также после магнетизирующего обжига. Тогда же было установлено, что магнитные свойства сфалерита определяются содержанием в нем железа. Эти особенности состава конкретной руды служили основой для выбора той или иной схемы селекции. Практика показала, что содержание железа в сфалерите и, соответственно его магнитные свойства могут значительно изменяться в пределах одного месторождения.

В современных условиях магнитное обогащение полиметаллических руд уступает флотационному по всем показателям. Однако в некоторых случаях оказывается возможным существенно улучшить показатели флотационной схемы введением магнитной доводки свинцового концентрата [14, 15]. Для руд Горевского свинцово-цинкового месторождения также установлена возможность селекции сфалерита и галенита методом высокоградиентной магнитной сепарации [16]. Поскольку магнитные свойства сфалерита определяются не его составом, а примесями, количество которых может меняться, возникает вопрос об эффективности и устойчивости разделительного признака в масштабах месторождения, который нужно решить при переходе к разработке технологической схемы.

Принципиальный подход к решению задачи заключается в нахождении и оценке устойчивости связи между условиями формирования оруденения на месторождении, генетическими особенностями минералов, содержанием и формой примесей в сфалерите и его магнитными свойствами. Приуроченность месторождений свинцово-цинковых руд к определенной рудной формации определяются типоморфными особенностями главных рудных минералов (сфалерита и галенита), являющимися индикаторами физико-химических условий формирования руд. Состав сфалерита и галенита, принадлежащих к различным рудным формациям имеет свои особенности и характеризуется определенным набором примесей и вариативностью их содержаний, что подчеркивает индивидуальность конкретного объекта и может быть использовано при обосновании технологии.

Ключевую роль в решении поставленной задачи занимают методы технологической минералогии, позволяющие установить взаимосвязь между показателями сепарации, составом и свойствами минералов [17]. С целью определения фазового состава, морфологии рудных минералов и характера их срастания между собой и с другими минеральными фазами используют методы оптической микроскопии, рентгенографии и элементного анализа. Кроме перечисленных методов применяются и другие методы минералогического анализа (электронно-микроскопический, магнитометрический, рентгенотомографический) [18]. Применение современных методов исследования, в том числе и резонансных – мёссбауэровской спектроскопии (ЯГР), радиочастотных (ЯПМ, ЯМР, ЯКР), оптической спектроскопии позволяет на принципиально ином уровне решать вопросы кристаллохимии реальных минералов и расшифровать ту информацию, которая в них заключена [19]. Так, например, использование метода мёссбауэровской спектроскопии позволяет не только идентифицировать фазы, но и получить информацию о локальной структуре минерала, определить зарядовое состояние мёссбауэровского элемента. Сверхтонкие параметры дают подробную локальную электронную, магнитную, структурную и химическую информацию об атомах железа в образцах [20]. Количество и вид используемых при исследовании методов выбираются в зависимости от поставленной задачи.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ

Приведенное далее объяснение минералого-технологических особенностей сфалерита базируется на современных представлениях о свойствах и геохимии этого и ассоциированных с ним минералов.

Критическим для определения возможности выделения сфалерита магнитными методами является распределение железа в его составе между основными формами – изоморфной в решетке минерала, и дисперсными включениями пирротина и сидерита. Существует зависимость между содержанием железа, изоморфно замещающего цинк в решетке сфалерита и магнитной восприимчивостью минерала [21]. Чистый сфалерит диамагнитен. При увеличении содержания изоморфного железа до 20 мол% магнитная восприимчивость растет, достигая $16 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$. Однако эта величина явно недостаточна для эффективной магнитной сепарации: в соответствии с принятой классификацией минералов по магнитным свойствам – слабомагнитные минералы, извлекаемые в сильном поле, имеют восприимчивость $(10 - 750) \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$. Для сравнения, магнитная восприимчивость сидерита, по литературным данным, составляет $(35 - 150) \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$, магнитная восприимчивость слабомагнитного гексагонального пирротина – на уровне $100 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$. В то же время, по литературным данным, магнитная восприимчивость природных образцов сфалерита изменяется в пределах $(0.8 - 200) \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$ [21, 22]. Таким образом, одно изоморфное замещение железом не может придать сфалериту магнитные свойства, достаточные для эффективного обогащения, для этого необходима также дисперсная вкрапленность железосодержащих магнитных минералов.

С учетом низкой магнитной восприимчивости изоморфно замещенного сфалерита, определяющим фактором извлечения его в магнитном поле является наличие включений и сростков с магнитными минералами – пирротинном и сидеритом. В этой связи возникает вопрос о характере и причинах ассоциаций сфалерита с этими минералами, и отсутствии их у галенита, а также устойчивости этой связи. Необходимо также определить, какие ограничения накладывает характер этой ассоциации на возможности технологии обогащения и значения режимных параметров.

Указанные особенности минеральных ассоциаций определяются свойствами и генезисом минералов, изучавшимися ранее. Галенит характеризуется невысоким уровнем изоморфного замещения. В наибольшей степени выражен изоморфизм серы и селена (до 2-3% Se), но в Горевском месторождении селен проявлен незначительно. Остальные замещения обычно не превышают 0.1%. Дисперсные включения чаще представлены сульфидами, но обычно зерна галенита достаточно чистые. Это объясняется физико-механическими свойствами минерала: в условиях катаклаза галенит податлив, пластично деформируется без разрушения кристаллов. Напротив, сфалерит имеет, как правило, повышенное количество включений, насыщенность которыми определяется его физико-механическими свойствами – повышенной хрупкостью и растрескиванием под нагрузкой. Образованные дефекты залечиваются с образованием включений [23, 24]. В условиях Горевского месторождения цементом являются карбонаты, в том числе сидерит, обеспечивающий магнитные свойства сфалерита, в отсутствие их у галенита.

Помимо фактора механических включений, еще более важное значение имеет механизм, связанный с распадом твердого раствора при перекристаллизации железистого сфалерита. В зависимости от температуры и давления при рекристаллизации железо-цинкового сульфида, образуются различные минеральные фазы и сфалерит с различным содержанием изоморфного железа. В этой связи система Fe-Zn-S детально изучалась как удобный геотермобарометр, позволяющий по содержанию железа в сфалерите восстановить условия образования породы – температуру и давление [25, 26]. Приведенная диаграмма равновесия системы Zn-Fe-S отмечает парагенезисы сфалерита с различным содержанием изоморфного железа (

Рисунок 1). При средних и высоких температурах железистый сфалерит дает при кристаллизации и распаде твердого раствора гексагональный («упорядоченный») пирротин, моноклинный пирротин и пирит, при высоком, среднем и низком содержании железа в исходной системе соответственно. Таким образом, в равновесии с пиритом находится маложелезистый сфалерит. Средняя железистость сфалерита соответствует парагенезису с магнитным моноклинным пирротинном, а высокая – со слабомагнитным гексагональным пирротинном. Отделяющиеся сульфиды железа образуют сростки и тонкую сыпь в кристалле, в том числе не определяемую в оптическом микроскопе. Это происходит при высокой скорости изменения условий формирования или пониженной температуре. Если времени на диффузию достаточно, то кристаллы сульфидов железа образуют более крупные сростки со сфалеритом. Таким образом, условия образования сфалерита определяют его поведение при магнитной сепарации за счет ассоциации с сульфидами железа с различной магнитной восприимчивостью.

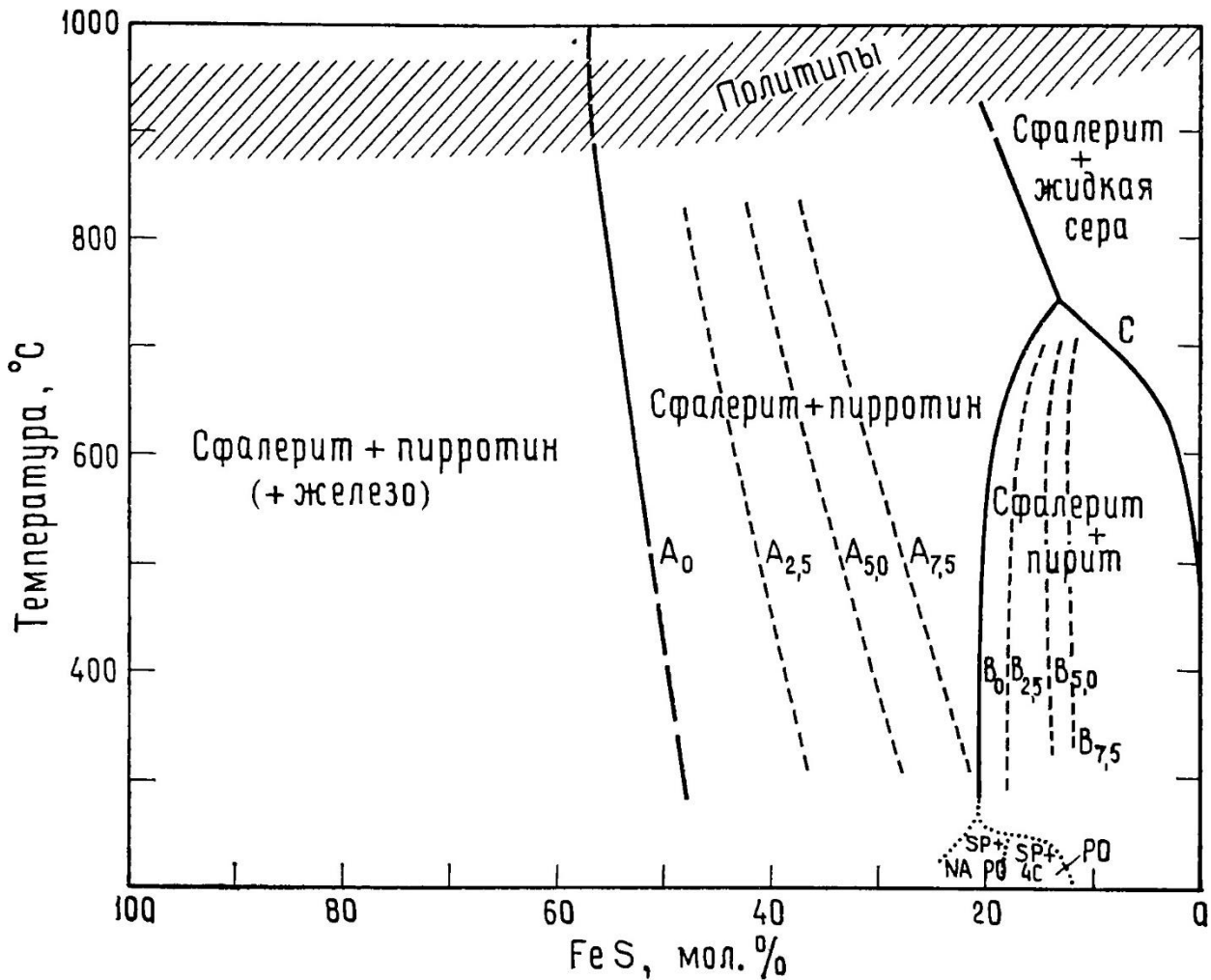


Рисунок 1 – Составы сфалерита (мол% FeS в сфалерите) в системе Fe-Zn-S [Ошибка! Закладка не определена., стр. 302]

Пунктиром обозначены границы, соответствующие давлениям 0; 2,5; 5; 7,5 кбар. Низкотемпературные фазовые взаимоотношения показаны точечными линиями для: SP – сфалерита; NA PO – «упорядоченного» пирротина; 4C PO – моноклинного пирротина.

Достаточно простая картина, описанная выше, усложняется, когда содержание железа в сфалерите находится в интервале 10-25 мол%, и создаются условия для перекристаллизации при относительно низкой (менее 200 град) температуре [27]. Стимулировать перекристаллизацию может длительный прогрев системы и динамическое воздействие, приводящее к катаклазу, двойникованию, механическим напряжениям. В этих условиях инициированный распад твердого раствора Fe-Zn-S приводит к образованию тончайшей сыпи пирротина, пирит вновь не образуется, но в сростании со сфалеритом остается пирит, сформированный при высокой температуре. Состав пирротина при этом соответствует описанному выше правилу – при низком содержании железа на уровне 15мол% образуется моноклинный пирротин, а при повышенном до 25мол% - гексагональный пирротин. Указанные границы 10 и 25% являются ориентировочными для нулевого давления. При кристаллизации сфалерита на большей глубине, содержание железа снижается, в соответствии с диаграммой.

С учетом указанных парагенезисов, магнитные свойства сфалерита, в зависимости от содержания в нем изоморфного железа можно оценить следующим образом:

1. При наличии в руде сидеритового цемента, сфалерит, претерпевший механические деформации, становится слабомагнитным за счет пропитки слабомагнитным сидеритом.
2. Маложелезистый сфалерит (менее 10 мол% FeS) находится в ассоциации с немагнитным пиритом, вследствие чего остается немагнитным.
3. Сфалерит с содержанием (10-20) мол% FeS находится в ассоциации с сильномагнитным моноклинным пирротинном, за счет чего приобретает магнитные свойства.
4. При увеличении мольной доли FeS, магнитные свойства сфалерита снова снижаются, за счет замены в сростках сильномагнитного моноклинного пирротина на слабомагнитный гексагональный пирротин. По этой причине, в принципе возможна ситуация, когда более железистый сфалерит имеет меньшую магнитную восприимчивость, т.к. включает дисперсную вкрапленность лишь слабомагнитного пирротина.

Представляют интерес имеющиеся данные о микротвердости сфалерита в зависимости от содержания железа. При отсутствии микроскопически наблюдаемых других минеральных фаз, микротвердость имеет максимум при содержании железа 2-10 мол %. Эффект объясняется дисперсионным упрочнением кристалла сфалерита при образовании кластеров пирротина и может быть также связан с изменением магнитных свойств [28, 29, 30].

В настоящей работе предпринята попытка экспериментально проверить эти положения на примере руд Горевского месторождения и продуктов их переработки. При этом были использованы уже известные зависимости между содержанием железа и параметром решетки сфалерита [31]. Использование их позволило установить содержание железа в сфалерите по экспериментальным определениям фазового состава цинксодержащих продуктов методом рентгеновской дифрактографии. Распределение минеральных форм железа изучалось методом мессбауэровской спектроскопии. Морфология, текстурно-структурные особенности и состав минеральных фаз определялись электронной микроскопией и микрозондовым анализом.

ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЙ

Руды Горевского месторождения относятся к пирротин-сфалерит-галенитовому минеральному типу с различным соотношением свинца и цинка. Основные рудные минералы представлены галенитом и сфалеритом в незначительном количестве присутствуют англезит, плюмбо-ярозит, марматит. Отличительной особенностью руд является состав сфалерита, основными компонентами которого является сера, цинк и железо, причем содержание Fe изменяется в интервале 7-10 % (мас.) [16, 32]. Исследованию подвергалась исходная руда Главного (ТПГ-1) и Западного (ТПГ-2) рудных тел Горевского месторождения, свинцовый и цинковый концентраты обеих технологических проб, хвосты цинковой флотации обеих технологических проб, а также магнитный и немагнитные продукты высокоградиентной магнитной сепарации при различных условиях.

МАТЕРИАЛЫ И ОБОРУДОВАНИЕ

Исследования проведены на кафедре обогащения Сибирского федерального университета, Институте физики ФИЦ КНЦ СО РАН и в R&D центре Норильского никеля г. Красноярске.

Магнитная сепарация (ВГС) выполнена на лабораторном высокоградиентном сепараторе с подвижными (регенерируемыми) ферромагнитными осадительными элементами. Магнитная система сепаратора замкнутая, позволяет генерировать магнитное поле до 880 кА/м в рабочей зоне 50×125×120 мм. В качестве носителя магнитного продукта использована буровая дробь крупностью 5 мм. Характеристики исследованных продуктов приведены в ТАБЛИЦА 1.

ТАБЛИЦА 1 - характеристика исследованных продуктов

Характеристика проб, не подвергавшихся разделению ВГС					
Наименование пробы	Содержание, %				
	Pb		Zn		
Исходная ТПГ-1	4.57		3.20		
Исходная ТПГ-2	3.28		2.99		
Хвосты флотации ТПГ-1	0.19		0.60		
Хвосты флотации ТПГ-2	0.36		0.65		
Характеристика магнитных и немагнитных продуктов разделения ВГС					
Наименование пробы, подвергавшейся ВГС	Количество опытов	Содержание в магнитном продукте, %		Содержание в немагнитном продукте, %	
		Pb	Zn	Pb	Zn
Свинцовый концентрат ТПГ-1	7	8.0-31.0	5.6-9.9	71.1-81.6	1.0-4.7
Цинковый концентрат ТПГ-1	7	2.7-4.6	44.0-51.3	4.8-9.8	41.9-55.7
Свинцовый концентрат ТПГ-2	3	7.1-19.9	7.6-8.8	57.2-82.9	4.9-1.5
Цинковый концентрат ТПГ-2	3	3.7-6.3	43.1-48.3	4.8-11.8	36.5-47.5

Содержание изоморфного железа в сфалерите определено по изменению параметра решетки, рассчитанном по данным рентгеновской дифракции в соответствии с известной зависимостью между ним и содержанием железа [28]. Снятие дифрактограм осуществляли на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3, излучение Cu-K α , с шагом сканирования 0,02 град, временем накопления в точке – 1 сек. Изучено 40 магнитных и немагнитных продуктов высокоградиентной сепарации свинцовых и цинковых концентратов, две пробы хвостов флотации и две пробы исходной руды.

Исследование железосодержащих фаз проведено методом гамма-резонансной спектроскопии (мёссбауэровская спектроскопия) для шести продуктов магнитной сепарации и исходных руд. Спектры получены при комнатной температуре на спектрометре МС-1104Ем в геометрии пропускания с движущимся с постоянным ускорением радиоактивным источником Co⁵⁷(Rh). Обработка спектров была выполнена в два этапа. На первом этапе определялись возможные неэквивалентные (кристаллографические и магнитные) позиции железа в образцах с помощью расчёта распределений вероятностей квадрупольного расщепления и сверхтонких полей. На основе полученных результатов формировался предварительный спектр для каждого образца. На втором этапе мёссбауэровские параметры всех компонент этого спектра уточнялись при подгонке к экспериментальному спектру по методу наименьших квадратов в линейном приближении при варьировании всего набора сверхтонких параметров. Каждая спектральная компонента представлялась с лоренцевской формой линии поглощения.

Изучение состава сфалерита, характера прорастаний и взаимоотношения минералов выполнено на сканирующих электронных микроскопах с энергодисперсионным анализатором TESCAN TИМА и TESCAN VEGA 3.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Содержание изоморфного железа в сфалерите продуктов магнитной сепарации, определенное по изменению параметра решетки, отражено на Рисунок 2. Для продуктов сепарации свинцового и цинкового концентратов каждого типа руды рассчитаны среднее содержание железа в сфалерите, стандартное отклонение и доверительный интервал 95% надежности. Для снижения

систематической погрешности была применена привязка к рефлексам внутреннего стандарта, в качестве которого использован содержащийся в материале галенит. Он удобен в этой роли из-за стабильного параметра решетки и естественного наличия во всех пробах. В целом, доверительный интервал массовой доли железа составил 0.7-2.2 % абс.

Полученные данные свидетельствуют о том, что содержание изоморфного железа в сфалерите практически во всех образцах совпадает, с учетом доверительных интервалов. Установлено, что отличия в содержании железа, изоморфно замещающего цинк в кристаллической решетке сфалерита, для магнитного и немагнитного продукта сепарации любого материала Горевского месторождения составляют менее 0.5% для средних, находятся в пределах точности определения и, таким образом, статистически незначимы. Визуально на диаграмме точки средних тяготеют к главной диагонали, на которой массовые доли железа в сфалерите из магнитного и немагнитного продуктов совпадают. Наблюдается видимая разница между содержанием железа в решетке сфалерита из магнитных продуктов технологических проб ТПГ-1 и ТПГ-2 (около 0.5 %), которая, однако, также не выходит за пределы экспериментальной точности. Иная картина наблюдается в случае хвостов флотации. Содержание железа в сфалерите из хвостов обоих технологических проб отличается от такового из исходной руды на 1.5-1.8%, а из свинцовых и цинковых концентратов на 2-3 %, что выходит за пределы экспериментальной ошибки. Таким образом, можно считать, что при свинцовой и цинковой флотации в хвостах теряется сфалерит с повышенным содержанием железа, что соответствует литературным данным. В частности, на примере восьми фабрик было установлено, что сфалерит в свинцовом концентрате имеет на 0.4-0.6% пониженное содержание железа [33].

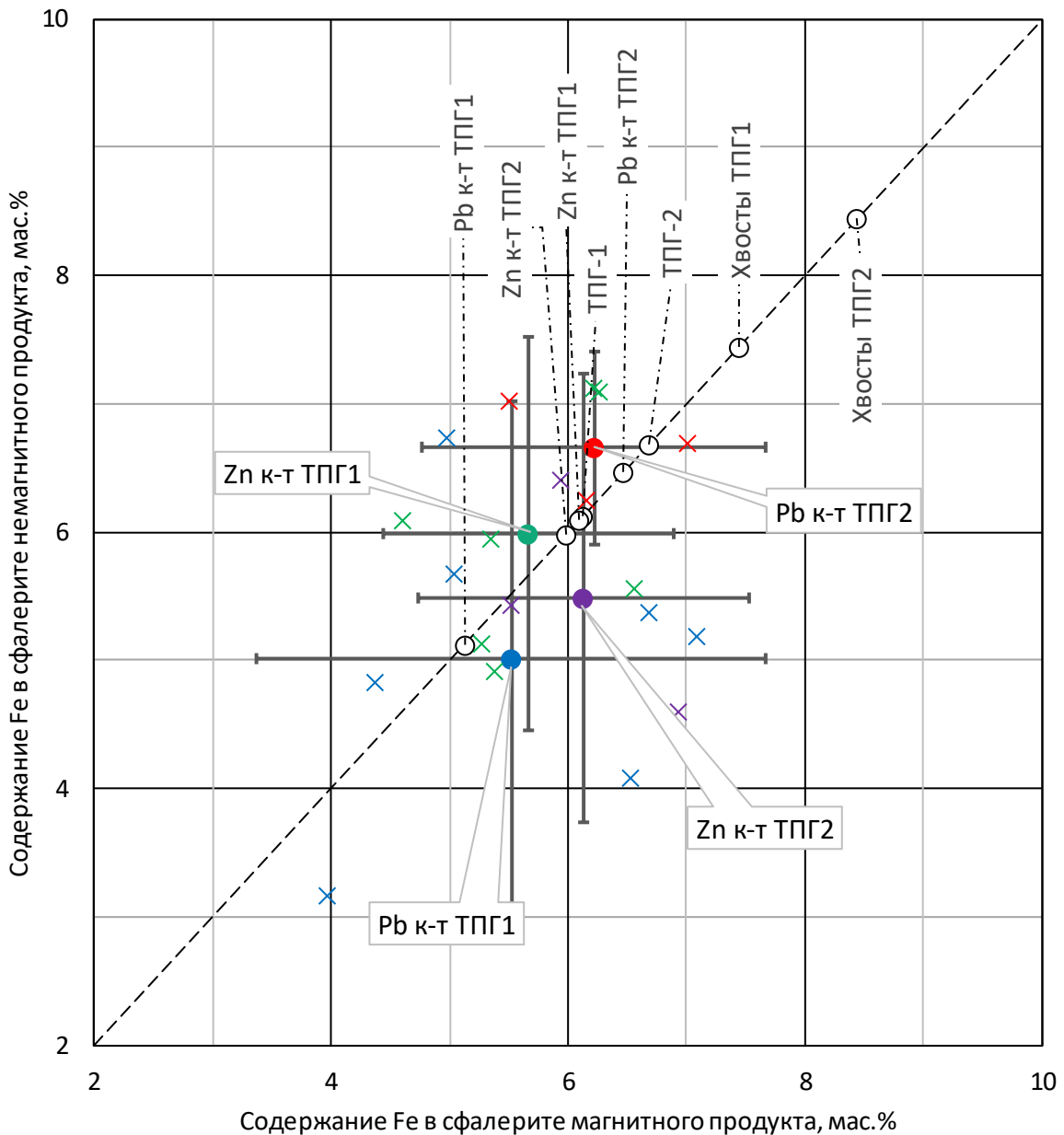


Рисунок 2 –Содержание Fe в сфалерите руд и продуктов Горевского месторождения. Точки на пунктирной диагонали отражают содержание железа, определенное для материалов без разделения на магнитный и немагнитный продукты (исходная руда, хвосты и флотационные концентраты).

Распределение железа по минеральным формам было изучено методом гамма-резонансной спектроскопии (ГРС). Мёссбауэровские спектры образцов и распределения вероятности в них сверхтонких полей представлены на рисунках 3-4. Результаты обработки спектров представлены в

ТАБЛИЦА 2.

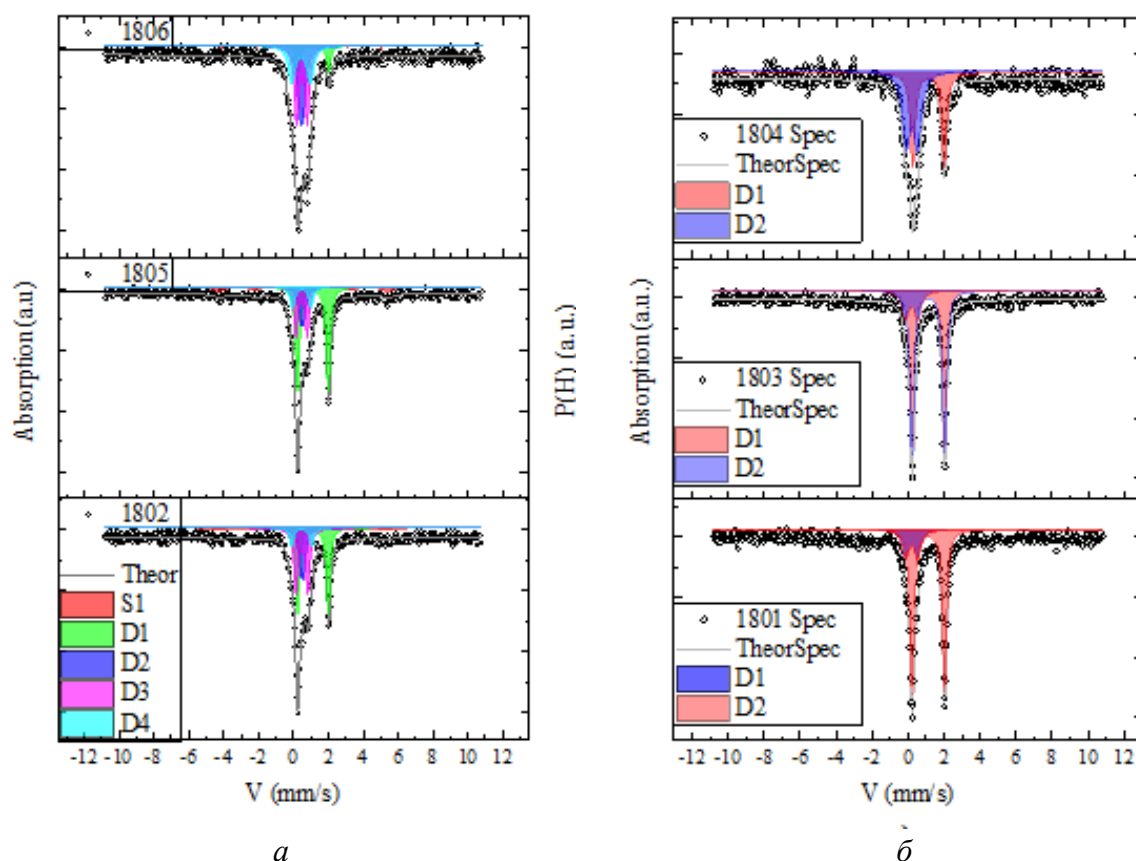


Рисунок 3 - Мёссбауэровские спектры цинкового (а) и свинцового (б) концентратов. Образец 1802 – фабричный цинковый концентрат; 1805 – магнитный продукт, 1806 – немагнитный продукт. Образец 1801 – фабричный свинцовый концентрат; 1803 – магнитный продукт, 1804 – немагнитный продукт

ТАБЛИЦА 2 – Характеристика спектров ГРС

	Химический изомерный сдвиг относительно α -Fe (IS), ± 0.005 mm/s	Сверхтонкое поле на ядрах железа (H_{hf}), ± 5 kOe	Квадрупольное расщепление (QS), ± 0.02 mm/s	Ширина мёссбауэровской линии на полувысоте (W), ± 0.03	Относительная заселённость позиции (A), ± 0.02 о.е.	Позиция
Образец 1802 – фабричный цинковый концентрат						
S1	0.635	297	0.00	0.99	0.06	Fe1-xS
D 1	1.256	--	1.76	0.25	0.36	FeCO3
D 2	0.645	--	0.16	0.32	0.18	ZnFeS
D 3	0.623	--	0.67	0.29	0.31	
D 4	0.607	--	1.16	0.26	0.08	
Образец 1805 – магнитный продукт, полученный после разделения цинкового концентрата на высокоград- ентном сепараторе						
S1	0.691	298	0.00	0.75	0.10	Fe1-xS
D 1	1.254	--	1.76	0.26	0.45	FeCO3
D 2	0.631	--	0.17	0.31	0.13	ZnFeS
D 3	0.611	--	0.63	0.25	0.21	
D 4	0.615	--	1.07	0.31	0.11	
Образец 1806 – немагнитный продукт, полученный после разделения цинкового концентрата на высокогра-						

диентном сепараторе						
S1	0.633	281	0.00	0.1	0.02	Fe _{1-x} S
D 1	1.284	--	1.76	0.26	0.12	FeCO ₃
D 2	0.594	--	0.17	0.42	0.25	ZnFeS
D 3	0.622	--	0.61	0.32	0.41	
D 4	0.574	--	1.06	0.46	0.20	
Образец 1801 – фабричный свинцовый концентрат						
D1	0.327	--	0.674	0.44	0.21	FeS ₂
D2	1.244	--	1.796	0.28	0.79	FeCO ₃
Образец 1803 – магнитный продукт, полученный после разделения свинцового концентрата на высокоград- иентном сепараторе.						
D1	0.312	--	0.637	0.408	0.145	FeS ₂
D2	1.241	--	1.797	0.295	0.855	FeCO ₃
Образец 1804 – немагнитный продукт, полученный после разделения свинцового концентрата на высокоград- иентном сепараторе.						
D1	0.341	--	0.616	0.502	0.54	FeS ₂
D2	1.258	--	1.74	0.32	0.46	FeCO ₃

По данным мёссбауэровской спектроскопии цинкового концентрата выявлены синглетная и две дублетные линии железа, соответствующие размещению его атомов в решетке сфалерита тремя способами: изолированно; с образованием пар Fe-Fe; и с образованием кластеров, включающих три и более атома. Также выявлены линии, отнесенные к атомам железа пирротина и парамагнитного сидерита.

Формы железа в сфалерите исследовались ранее [30, 31]. Установлена зависимость между долей 1, 2 и 3 атомных форм железа в сфалерите и общим содержанием изоморфного железа [29]. В частности, показано, что одновременное существование трех форм имеет место в ограниченном интервале замещения 9 – 15 % ат% FeS или, то же самое, 5.4 – 9 % мас. Fe. Таким образом, полученная при ГРС оценка содержания железа в сфалерите соответствует оценке, полученной рентгеновской дифракцией.

Распределение по трем формам железа, содержащегося в сфалерите, практически совпадает для магнитного и немагнитного продуктов (Рисунок 4а). Поскольку распределение железа по степеням замещения зависит от общего содержания железа в решетке, то, следовательно, содержание железа в сфалерите из магнитного и немагнитного продуктов совпадают, в пределах достигнутой точности, как и было показано на Рисунок 2. Напротив, распределение железа по минералам в продуктах магнитной сепарации (Рисунок 4б) существенно различается: магнитный продукт обогащен пирротинном и сидеритом, а немагнитный – сфалеритом. Содержание этих минералов в немагнитном продукте снижается, в сравнении с исходным концентратом, в 5 и 3.8 раз соответственно, что указывает на определяющую роль их при магнитной сепарации. При этом переход в магнитный продукт пирротина более выражен, чем сидерита, что, очевидно, определяется разницей их магнитных свойств.

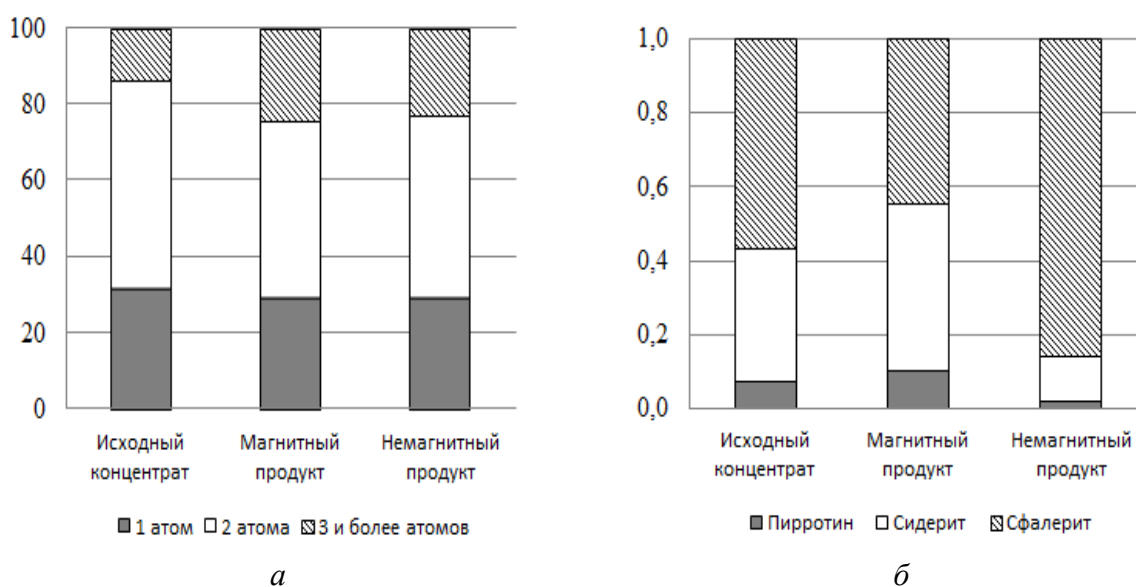


Рисунок 4 – Распределение железа, по кластерным фазам сфалерита (а) и по минеральным фазам (б)

Наблюдается перераспределение форм пирротина между магнитным и немагнитным продуктами, на что указывает вариация сверхтонкого поля на атомах железа (298 и 281 кЭ для магнитного и немагнитного продукта соответственно). По данным [34] большие значения поля присущи моноклинному пирротину. В нашем исследовании в магнитный продукт переходит преимущественно моноклинный пирротин с повышенным значением сверхтонкого поля.

Данные мёссбауэровской спектроскопии свинцового концентрата и продуктов его магнитной сепарации свидетельствуют о наличии двух железосодержащих фаз – сидерита и пирита. Сфалерит и пирротин не обнаружены, хотя минеральный и рентгенофазовый анализ их фиксирует. Причиной этого может являться как пониженное, за пределом чувствительности метода, содержание сфалерита и пирротина в свинцовом концентрате, так и возможное снижение содержания в нем железа, при котором исчезает дублетная линия, а синглеты могут маскироваться сильными линиями пирита. Определяющую роль при сепарации свинцового концентрата играет сидерит. Доля железа в этой форме возрастает в магнитном продукте до 85%, при 46 % в немагнитном.

Содержание железа в сфалерите было проконтролировано микронзондовым анализом, в методе автоматизированного минералогического анализа, MLA. Данные MLA TMA в части среднего содержания изоморфного железа в сфалерите соответствуют данным рентгенофазового анализа и мёссбауэровской спектроскопии. Содержание железа определено для раскрытых зерен, микронзондом на сканирующем электронном микроскопе, при площади зонда менее 1 мкм² и шаге сканирования 1.5 мкм. Разброс содержаний железа составляет от 4% до 9% (Рисунок 5). Таким образом, по содержанию железа различаются не только зоны кристалла, но и вскрытые зерна. Следовательно, эти зерна не разделяются при высокоградиентной магнитной сепарации, иначе магнитный продукт имел бы большее содержание железа в решетке, чем немагнитный. Полученные данные о среднем содержании железа в сфалерите соответствуют данным, полученным рентгеноструктурным анализом и мёссбауэровской спектроскопии.

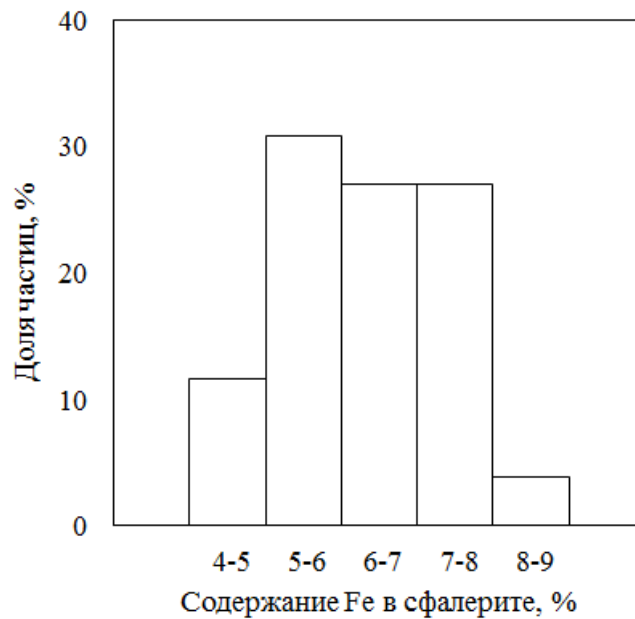


Рисунок 5 - Распределения содержания изоморфного железа в сфалерите Горевского месторождения по данным MLA

Данные минералогического исследования указывают на обильное прорастание сфалерита тончайшей вкрапленностью (менее 0.005 мм) галенита, пирротина, сидерита (Рисунок 6). Агрегаты сфалерита сложены гипидиоморфными зернами двойникового строения, размерами 0.01-0.5 мм. Выделения галенита, размером 0.05-3.0 мм, напротив, относительно чистые. Структурные особенности руд отражают их сложный, многофазный генезис – первичный гидротермально-осадочный с последующей трансформацией на этапах прогрессивного и регрессивного метаморфизма.

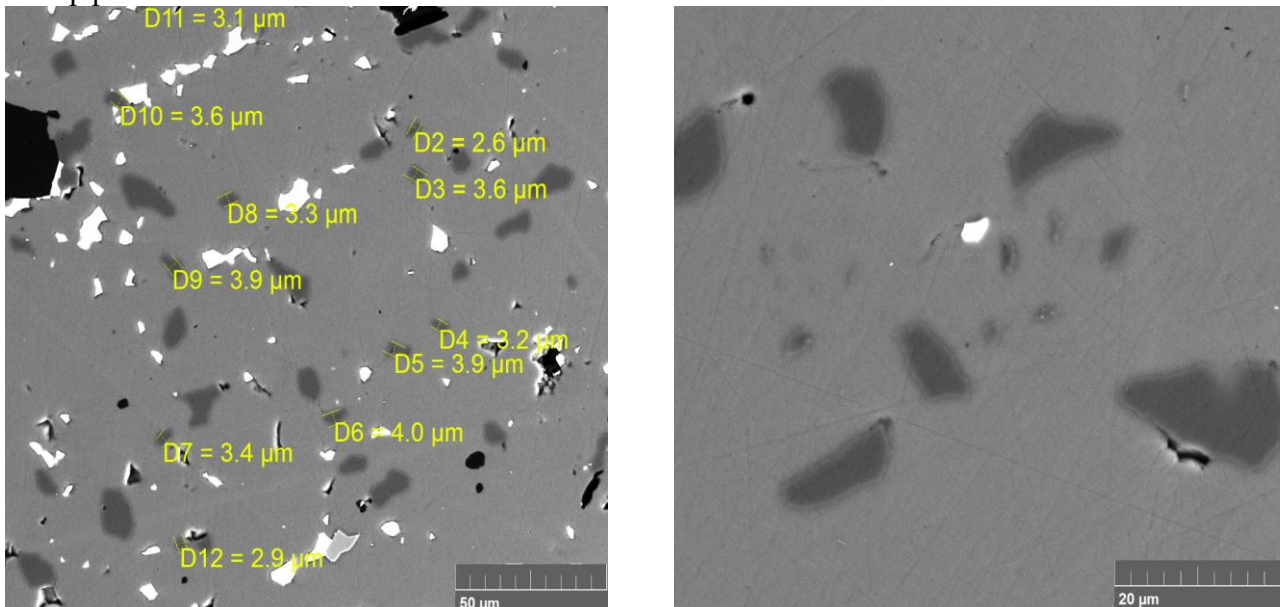


Рисунок 6 – Изображение СЭМ. Сфалерит (светло серый), галенит (белый), включение пирротина (темно-серый)

Таким образом, совокупность данных о распределении железа между железосодержащими фазами в продуктах обогащения свинцово-цинковых руд Горевского месторождения, получен-

ных тремя различными методами, свидетельствует о правильности теоретического обоснования генетической связи между сфалеритом и магнитными минералами, и о природе магнитных свойств ожелезненного сфалерита.

ВЫВОДЫ

Изучены минералого-технологические особенности сфалерита Горевского месторождения применительно к его поведению в условиях высокоградиентной магнитной сепарации (ВГС), методами рентгеноструктурного анализа, мессбауэровской спектроскопии, электронной микроскопии и автоматизированного минералогического анализа.

1. Доказано, что содержание изоморфного железа в сфалерите свинцового и цинкового флотационных концентратов существенно, на 2-3 % ниже, чем в сфалерите хвостов флотации, что подтверждает влияние этого параметра на флотационную активность минерала.
2. Доказано совокупностью использованных методов, что с точностью до 0.5%, содержание изоморфного железа в сфалерите магнитных и немагнитных продуктов ВГС одинаково.
3. Подтверждено наличие в сфалерите различных форм изоморфного железа: изолированные атомы; с образованием пар; с образованием кластеров, включающих три и более атома.
4. Установлено, что извлечение сфалерита в рудах Горевского месторождения в магнитном поле высокой интенсивности не зависит от содержания изоморфного железа в минерале, а обусловлено ассоциацией сфалерита с магнитными минералами – пирротинном и сидеритом, и отсутствием таковой у галенита.
5. Показано, что связь дисперсной вкрапленности пирротина и сидерита со сфалеритом генетически обусловлена процессами распада твердого раствора и цементации дефектов. В то же время вкрапленность магнитных минералов в галените не связана напрямую с генезисом минерала и носит случайный характер.
6. Предложено теоретическое обоснование парагенетической связи сфалерита и магнитных минералов, основанное на закономерностях распада твердого раствора Fe-Zn-S и особенностях механических свойств галенита и сфалерита, не противоречащее полученным экспериментальным данным.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Изоитко В.М.** Технологическая минералогия и оценка руд. – СПб.: 1997. – 532 с.
2. **Чупенова Р.Т., Быков Р.А., Сексенова Н.К.** Особенности извлечения цинка при флотации полиметаллической руды Риддер-Сокольного месторождения. URL: <http://www.rusnauka.com/pdf/239514.pdf>
3. **Jian-Tao Lang, Si-Qing Liu, Xu Dong, Yi Pei** Current situation on flotation of Cu-Pb-Zn sulfide ore// *Advances in Engineering Research*. – 2018. – Vol. 120. – P. 1972-1976
4. **Jiang C.L., Qu S.S., Wang L.Z.** Study on the Occurrence of Cu-Pb-Zn-Ag in a Polymetallic Ore in Inner Mongolia and the Mineralogical Factors Affecting Mineral Processing // *Metallurgical Engineering*. – 2015. – P. 41-44.
5. **Ростовцев В.И.** О технологической и экономической эффективности использования немеханических энергетических воздействий при переработке труднообогатимого минерального сырья // *Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых*. – 2013. – №4. – С. 145-155.
6. **Абрамов А.А.** Флотационные методы обогащения. – М.: МГГУ, 2008. – 710 с.
7. **Кондратьева А.А., Брагин В.И., Бурдакова Е.А., Бакшеева И.И., Глумова А.А.** Совершенствование технологии обогащения полиметаллических руд на основе применения сочетаний реагентосборителей // *Горный информационно-аналитический бюллетень*. – 2013. – №8. – С. 34-39.
8. **Pomianowski A., Szczypa J., Poling G.W., Leja J.** Influence of iron content in sphalerite-marmatite on copper ion activation in flotation// *Proceedings of the 11th Mineral Processing Congress*. – 1975. – Cagliari. – P. 639–653.

9. **Mukherjee A.D., Sen P.K.** Floatability of sphalerite in relation to its iron content// *Journal of Mines, Metals and Fuels.* – 1976. – Vol. 24 (10) . – P. 327-330.
10. **Gigowski B., Vogg A., Wierer K., Dobias B.** Effect of Fe lattice ions on adsorption, electrokinetic, calorimetric and flotation properties of sphalerite// *International Journal of Mineral Processing.* – 1991. – Vol. 33. – P. 103–120.
11. **Boulton A., Fornasier D., Ralston J.** Effect of iron content in sphalerite on floatation// *Minerals Engineering.* –2005. –V. 18. – P. 1120-1122
12. **Bulatovic S.M.** Handbook of Flotation Reagents. –Elsevier Science, 2007. – P. 458.
13. **Gunter C.G.** Electro-magnetic ore separation. – Hill publishing company, New York. – 1909. – P. 193
14. **Johansson B.** Rening av komplext blykoncentrat med hjälp av starkmagnetisk separation (Purification of complex lead concentrate by high intensity magnetic separation)// *Proceedings of Conference on Mineral Processing.*, Feb., Luteå – 1990. – P. 105-115
15. **Jirestig J., Forssberg E.** Magnetic characterization of sulfide ores: examples from Sweden// *Magnetic and Electrical Separation.* – 1993. – Vol. 4. – P. 31-45
16. **Плотникова А.А., Брагин В.И.** Повышение сортности свинцовых концентратов магнитными методами // *Цветные металлы.* – 2018. – №12. – С. 21-26
17. **Королев Н.А., Венгер М.К., Королдев И.А., Возная А.А.** Использование технологической минералогии при разработке схем обогащения руд // *Вестник Сибирского государственного индустриального университета.* – 2018. – №1(23). – С. 27-31.
18. **Ожогина Е.Г.** Технологическая минералогия марганцевых руд Сибири// *Сборник научных статей по материалам Российского семинара по технологической минералогии.* – 2009. – Издательство: Карельский научный центр Российской академии наук (Петрозаводск). – С. 28-32
19. **Булатов Ф.М.** Типоморфизм и кристаллохимические особенности слоистых силикатов по данным мессбауэровской спектроскопии // *Георесурсы.* – 2012. – № 6(48) . – С. 3-8.
20. **Xing-Wu Liu, Shu Zhao, Yu Meng, Qing Peng, Albert K. Dearden, Chun-Fang Huo, Yong Yang, Yong-Wang Li & Xiao-Dong Wen** Mossbauer spectroscopy of iron carbides: from prediction to experimental confirmation // *Scientific Reports.* – 2016. – Vol. 6. – P. 1-10
21. **Pearce I.C., Patrick R.A.D., Vaughan D.J.** Electrical and magnetic properties of sulfides// *Reviews in Mineralogy & Geochemistry.* – 2006. – Vol. 61. – P. 127-180
22. **Богданов О.С.** Справочник по обогащению руд. Том 2. Основные процессы.– М.: Недра.– 1983.– 382 с.
23. **Дир У.А., Хаун Р.А., Эусман Дж.** Породообразующие минералы. Том 5. Несиликатные минералы.– М.: Мир.– 1966.– 408 с.
24. **Рамдор П.** Рудные минералы и их срastания. – Москва Издательство Иностранной Литературы. – 1962. – 1142 с.
25. **Barton P.B.Jr., Toulmin P., III** Phase relations involving sphalerite in the Fe-Zn-S system// *Economic Geology.* – 1966. –Vol. 61. – P. 815- 849.
26. *Геохимия гидротермальных рудных месторождений: Пер. с англ. Под ред. Х. Л. Барнса.* - М.: Мир, 1982. - 622 с.
27. **Scott S.D., Kissin S. A.** Sphalerite composition in the Fe-Zn-S system below 300° G// *Economic Geology.* – 1973.– Vol. 68.– P. 475-479
28. **Chareev D.A., Osadchii V.O., Shiryayev A.A., Nekrasov A.N., Koshelev A.V., Osadchii E.G.** Single crystal Fe-bearing sphalerite: synthesis, lattice parameter, thermal expansion coefficient and microhardness// *Physics and Chemistry of Minerals.* – 2017. – P. 287-296
29. **Benedetto F. Di, Andreozzi G.B., Bernardini G.P., Borgheresi M., Caneschi A., Cipriani C., Gatteschi D., Romanelli M.** Short-range order of Fe²⁺ in sphalerite by Fe Mössbauer spectroscopy and magnetic susceptibility// *Physics and Chemistry of Minerals* 32. – 2005. – P. 339-348
30. **Wright K, Gale J.D.** A first principles study of the distribution of iron in sphalerite // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* – 2010. – Vol. 74. – P. 3514–3520
31. **Lepetit P., Bente K., Doering T., Luckhaus S.** Crystal chemistry of Fe-containing sphalerites// *Physics and Chemistry of Minerals.* – 2003. – Vol. – 30 (4) . – P. 185-191
32. **Бурдакова Е.А, Кондратьев С.А.** Роль физической формы сорбции во флотационном процессе // *Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых.* – 2017. – №4. – С. 135-144.

-
33. **Zielinski P.A., Larson K.A., Stradling A.W.** Preferential deportment at low-iron sphalerite to lead concentrates // *Minerals Engineering*. – 2000. – Vol.13. – P. 357-363
34. **Kondoro J.W.A.** Mössbauer study of vacancies in natural pyrrhotite // *Journal of Alloys and Compounds* 289. – 1999. – P. 36-41