

MATERIAL COMPOSITION OF MIXED TYPE SULPHIDE-OXIDE ORES FROM A PORPHYRY-COPPER DEPOSIT

Teodora Yankova

University of Mining and Geology “St. Ivan Rilski”, 1700 Sofia; E-mail: teodora.qnkova@mgu.bg

ABSTRACT. Laboratory test work was carried out with the aim of evaluating the enrichment of sample of mixed sulphide-oxide ore and obtaining high-quality concentrates. The research performed includes full chemical analysis, phase analysis for determining the forms of the presence of Cu in the ore, X-ray diffraction analysis, mineralogical studies of polished sections from ores samples and polished briquettes, prepared from class 2.00-0 mm of the ore, studied through a polarising microscope in reflected light. The mineral and chemical composition of the studied sulphide-oxide ore determines the application of collective-selective flotation for the enrichment of the ore, intended at obtaining high-quality copper and pyrite concentrates.

Key words: mixed sulphide-oxide ore, porphyry-copper deposit.

ВЕЩЕСТВЕН СЪСТАВ НА СМЕСЕН ТИП СУЛФИДНО-ОКСИДНИ РУДИ ОТ МЕДНОПОРФИРНО НАХОДИЩЕ

Теодора Янкова

Минно-геоложки университет „Св. Иван Рилски“, 1700 София

РЕЗЮМЕ. Проведени са изследвания за изучаване на минералния и химичен състав на смесен тип сулфидно-оксидна руда от меднопорфирно находище, с оглед определяне на нейната обогатимост и получаването на висококачествени концентрати. Извършените изследвания включват пълен химичен анализ, фазов анализ за определяне формите на присъствие на медта в рудата, дифрактометричен рентгеноструктурен анализ, минераложки изследвания в отразена светлина на микроскопски препарати от късови образци и препарати-брикети от класа 2.00 – 0 mm на рудата. Минералният и химичен състав на изследваната сулфидно-оксидна руда обуславя прилагането на колективно-селективна флотация за обогатяване на рудата с цел получаването на висококачествени медни и пиритни концентрати.

Ключови думи: смесен тип сулфидно-оксидна руда, меднопорфирно находище.

Въведение

Медта е един от най-широко използваните метали, с жизнено важно значение за икономиката и развитието на всяка държава. Глобалната тенденция за засилено потребление на метала е свързана и с прехода към зелена икономика, използването на възобновяема енергия – производство на слънчеви панели, вятърни генератори, в геотермални централи, електрически превозни средства и др. Основен източник на метала представляват меднопорфирните находища, от които се извършва около 75% от световния добив на мед, като се получават и други съпътстващи метали – Mo, Au, Ag. В редица случаи от меднопорфирните руди като странични продукти се добиват също Re, SE, Te, PGE и други ценни компоненти (Sillitoe, 2010; John and Taylor, 2016). Меднопорфирните находища се характеризират с бедна прожилково-впръслена сулфидна минерализация, с ниско съдържание на метали в първичните сулфидни руди – Cu (0.2 – 1.5%), Mo (<0.01 – 0.3%), Au (< 0.01 g/t). Експлоатацията им, обаче, е икономически най-ефективна в случай на голям обем от рудни запаси, добив извършван по открит способ и присъствие на редица ценни, съпътстващи метали (Dilles and John, 2021).

Според Григорова (2020) разнородният характер на скалните разновидности значително усложнява минно-добивния процес като създава трудности главно с раздробяването на минната маса. За изучаване характеристиките на експлоатационното минно поле и детайлното картиране на скалните разновидности е подходящо да се използват неинвазивни геофизични методики, базиращи се на разликата във физичните свойства на рудните минерали с различен състав и вместиращите ги скали.

В меднопорфирните находища, често в резултат на супергенни процеси, се формира вторична вертикална зоналност, образуват се окислителна зона и зона на вторично обогатяване над първичното сулфидно орудяване (Богданов, 1987). По този начин, в някои от находищата се обособяват три типа руди – окисни, вторично сулфидни и първични сулфидни руди с постепени преходи между тях. Тези три типа руди имат различен минерален състав и флотационни характеристики.

Изучаването на веществения състав на рудите, за които се търсят възможности за ефективни, еколого-съобразни и евтини технологични схеми на обогатяване, е от изключителна важност за изследователите и минерално-суровинната индустрия, със значителен ефект върху

икономиката на всяка „минна“ държава (Bodurova et al. 2011).

В настоящата работа се привеждат данни от проведените изследвания за изучаване веществения (минерален и химичен) състав на смесен тип сулфидно-оксидна руда от меднопорфирно находище с оглед определяне на нейната обогатимост и получаването на висококачествен меден концентрат.

Методи и материали

За целта на извършените изследвания е подготвена техноложка проба с тегло около 330 kg, съставена от сондажни ядки от сондажите, с които е проучвано находището и са обособени зоните с развитие на смесен тип сулфидно-оксидна руда. От техноложката проба предварително са отделени късови образци, от които са изготвени препарати (аншлифи) за микроскопско изучаване. Техноложката проба е подложена на трошене по класическата тристадийна схема на трошене с челюстна, валцова и роторна трошачки, с последващо контролно пресяване със сита с големина на отворите 5 и 2.5 mm. След хомогенизиране и квартоване на получения материал е отделена средна проба с тегло 5 kg, която е използвана за извършване на различен вид изследвания.

За определяне веществения (химичен и минерален) състав на смесения тип сулфидно-оксидна руда са проведени следните изследвания: пълен химичен анализ; фазов анализ за определяне формите на присъствие на медта в рудата (разтворима във вода Cu, оксидна свободна и свързана Cu, Cu във вторични и първични сулфиди); дифрактометричен рентгеноструктурен анализ; минераложки изследвания в отразена светлина под микроскоп на полирани препарати, изготвени от късови образци и препарати-брикети от класа 2.0–0 mm на рудата.

Подготовката на техноложката проба за анализи и минераложките изследвания са извършени в лабораториите на катедра „Обогатяване и рециклиране на суровини“, Минно-геоложки университет „Св. Иван Рилски“, а химичните изследвания са проведени в лабораториите на Евротест-Контрол, ЕАД

Резултати и дискусия

Химичен анализ на сулфидно-оксидна руда

Данните от проведения химичен анализ на смесена сулфидно-оксидна руда от техноложката проба, са представени в таблица 1.

Таблица 1. Химичен анализ на сулфидно-оксидна руда от техноложката проба

Компоненти	Съдържание (%)	Компоненти	Съдържание (%)
Cu	0.554	Fe ₂ O ₃	2.80
Mo	0.0029	CaO	0.89
Zn	0.0051	MgO	0.95
Pb	0.0005	Na ₂ O	2.35
As	0.0003	K ₂ O	3.55
Sb	< 0.0005	C	0.02
S	1.27	Ag	< 1g/t
SiO ₂	75.75	Au	< 0.05 g/t
Al ₂ O ₃	11.78	ЗПН	3.16

Получените резултати показват, че изследваната руда се характеризира със сравнително високо съдържание на Cu – 0.554%. Установява се съдържание на Mo - 0.0029%, Au - < 0.05 g/t и Ag - < 1g/t. Повишените концентрации на компонентите SiO₂, Al₂O₃, K₂O, Na₂O и др. са свързани с нерудните фази, съпътстващи рудната минерализация в анализиранията проба.

Фазов анализ на сулфидно-оксидна руда, техноложка проба

Данните от проведения фазов анализ (табл. 2) показват, че преобладаващата част от медта в рудата е под формата на първични медни сулфидни минерали (55.40%) и на вторични сулфиди (23.74%) и в по-малка степен във вид на оксидна свободна мед (19.78%). Установява се наличие на сравнително незначително количество (0.90%) свързана оксидна мед. Получените резултати потвърждават обстоятелството, че изследваната руда е от смесен тип – сулфидно-оксидна.

Таблица 2. Фазово разпределение на медта в сулфидно-оксидна руда от техноложката проба

Форма на съединението	Съдържание (%)	Разпределение (%)
Cu, разтворима във вода	0.001	0.18
Оксидна Cu, свободна	0.110	19.78
Оксидна Cu, свързана	0.005	0.90
Cu във вторични сулфиди	0.132	23.74
Cu в първични сулфиди	0.308	55.40
Обща мед	0.556	100.00

Рентгеноструктурен анализ на сулфидно-оксидна руда, техноложка проба

Данните от извършения дифрактометричен рентгеноструктурен анализ за определяне на минералния състав на рудата, показват наличие на около 3 % рудни минерали, представени от халкопирит (1%), тенантит (1%) и тенорит (1%). В количествено отношение (97%) преобладават нерудните фази – скалообразуващи минерали във вместващите скали и съпътстващи орудяването гангови минерали. Кварцът е застъпен в най-голямо количество (43%), следван от мусковит (14%), фелдшпати – албит (13%) и микроклин (11%), хлорит – клинохлор (8%) и пироксен – диопсид (5%). В незначително количество са застъпени карбонати – калцит (1%) и доломит (1%).

Микроскопски изследвания в отразена светлина

Микроскопски изследвания в отразена светлина на образци от сулфидно-оксидна руда, техноложка проба.

Макроскопски в рудните образци се наблюдават кварц-сулфидни прожилки с дебелина до 1-2 mm и дребни впръслели от сулфидна и оксидна минерализация, сред късовете от вместваща интрузивна скала от диоритов тип. В изследваните микроскопски препарати количественото

съдържание на рудните минерали е около 30%. Главните рудни минерали са представени от пирит и халкопирит с преобладаване на пирита, по-рядко се срещат мушкетовит, магнетит, спекуларит и в незначително количество присъстват молибденит, борнит, пиротин. Кварцът е основният неруден минерал, предшестваш и съпътстващ сулфидната минерализация.

Пиритът е преобладаващият руден минерал. В препаратите пиритът се наблюдава в кварц-сулфидни жилки и в самостоятелни пиритови прожилки с дебелина от 0.5 до 2 mm, в дребни гнезда и впръследи сред вместващата скала. Пиритът често е напукан и нееднороден, с включения от кварц, магнетит и по-рядко от финоиглест спекуларит. В пирита присъстват също и включения от халкопирит ± пиротин и борнит. На места в пиритовите прожилки по пукнатини е отложен халкопирит, а по периферията на някои от прожилките се наблюдават мушкетовитови агрегати. Пиритът сред вместващата скала е по-дребнозърнест и се среща под формата на самостоятелни гнездовидни агрегати и впръследи, както и съвместно с халкопирит, който го окантява и кородира.

Халкопирит. Халкопиритът е представен в по-ограничено количество, в сравнение с пирита. Образува пирит-халкопиритови прожилки и по-рядко самостоятелни, фини халкопиритови прожилки и гнездовидни агрегати, асоцииращи с пирит. Сред вместващата скала се установяват по-дребни гнездовидни халкопиритови агрегати, на места прорастнали с мушкетовит.

Мушкетовит (магнетитови псевдоморфози по хематит-спекуларит). В изследваните препарати са наблюдавани дългопризматични индивиди и удължени агрегати от мушкетовит, с дължина до 0.5-1 mm, съдържащи реликти от хематит. Мушкетовитови индивиди и агрегати се срещат по периферията на кварц-сулфидни прожилки и по-рядко в основната маса на вместващата скала.

Магнетит. Магнетитът се наблюдава под формата на впръследи и гнездовидни агрегати сред основната маса на вместващата скала и като много дребни включения главно в пирит, по-рядко в халкопирит. Сред магнетитовите включения се наблюдават отсмесвания от илменит и рутил. Минералът е засегнат в различна степен от променителни процеси (мартитизация).

Спекуларит. Спекуларитът се среща рядко. Установява се под формата на дългопризматични и иглести включения сред пирит в кварц-сулфидните прожилки. Много по-рядко образува самостоятелни впръследи в основната маса на вместващата скала.

Молибденит. В изследваните препарати е застъпен в незначително количество. Молибденитът образува дребни агрегати от субмикроскопични дългопризматични индивиди и люспици сред кварц, както и много дребни люспести и радиалнолъчести агрегати, отложени по периферията на халкопирит и пирит в кварц-пирит-халкопиритовите прожилки. Единични молибденитови люспици се срещат сред вместващата скала.

Рутил. Рутилът е акцесорен минерал във вместващата скала, сред която присъства във вид на дребни агрегати и идиоморфни индивиди, често в асоциация с магнетит.

Борнит се установява много рядко, в единични случаи, като вторичен продукт, образуван по първичен халкопирит. Минералът кородира и окантява халкопирит.

Структурата на рудните минерали в наблюдаваните микроскопски препарати е

идиоморфнозърнеста – за пирит, магнетит, спекуларит, молибденит; алотриоморфнозърнеста – за халкопирит; корозионна – за мушкетовит и борнит.

Микроскопски изследвания в отразена светлина на фракция 2.00 – 0 mm от сулфидно-оксидна руда, техноложка проба.

В изследваните микроскопски препарати-брикети присъстват фрагменти от вместващата скала и кварц, на места с впръследи от първични сулфиди (пирит и халкопирит), по-рядко с включения от вторични сулфиди (халкоцит и ковелин), свободни сулфидни частици, както и техни срастъци с кварц, свободни частици от нерудни фази – главно кварц и много по-рядко глинести минерали и единични агрегати от малахит. Главните рудни минерали са представени от халкопирит и пирит, с преобладаване на халкопирита. Като второстепенни фази в по-незначително количество се наблюдават вторични медни сулфиди – халкоцит и ковелин. Като спорадични, много слабо разпространени минерали се срещат малахит, магнетит, мушкетовит, молибденит, титан-съдържащи фази – рутил, титанит и вторични титанови продукти. Кварцът е главният неруден минерал, съпътстващ орудяването.

Халкопирит. Халкопиритът се наблюдава предимно в самостоятелна форма и много по-рядко в асоциация с пирит и магнетит. Минералът образува впръследи сред вместващата скала и сред кварц, фини включения сред пирит и свободни частици (фиг. 1а). Халкопиритовите впръследи сред вместващата скала са алотриоморфни и в повечето случаи имат фини размери, големина под 100 μm. Дребни халкопиритови зърна, с размери достигащи от над 200 до около 700 μm се наблюдават в основна маса от кварц, често разположени по микропукнатини, в междузърновите пространства или в кухинки сред кварца. В препаратите се срещат единични срастъци на халкопирита с пирит и с магнетит, с големина около 150 μm. На места по периферията на халкопиритовите индивиди и агрегати е развит кант от вторични медни сулфиди (предимно халкоцит и по-малко ковелин), образуващи също и фини прожилки сред минерала (фиг. 1с). Срещат се отделни частици от вторични сулфиди с реликти от съхранен първичен халкопирит, както и частици с изцяло заместен халкопирит. В препаратите се наблюдават свободни халкопиритови частици, чиято големина достига до 300-350 μm, а в редки случаи и над 700 μm (фиг. 1а). Преобладаващата форма на присъствие на халкопирита е във вид на включения сред кварц, следвана от свободни частици и по-рядко във вид на срастъци с кварц.

Пиритът се среща предимно самостоятелно, много рядко в асоциация с халкопирит и в единични случаи - с магнетит. Наблюдава се под формата на впръследи сред вместващата скала и сред кварц, както и във вид на свободни частици (фиг. 1b). Пиритът е ксеноморфен, често с фини овални или елипсовидни включения от халкопирит, фини включения от магнетит, кварцови зърна и др. Изометрични, заоблени пиритови индивиди с по-големи размери се срещат в основна маса от кварц, докато впръслеците сред вместващата скала имат по-малки размери. Наблюдавани са единични пирит-халкопиритови и пирит-магнетитови агрегати. Установено е единично пиритово зърно с венечна структура, с кант от халкоцит, образуван вероятно по първичен халкопирит. В основната маса от вместващата скала се среща пирит с корозионна

структура, около който са развити първични титанови оксиди или вторични титанови продукти. Свободните пиритови частици, присъстващи в препаратите имат размери, вариращи от под 50 до около 300 μm , в единични случаи достигащи до над 600 μm .

Вторични медни сулфиди (халкоцит и ковелин). Халкоцитът и ковелинът са застъпени в сравнително неголямо количество и обикновено се наблюдават заедно в общи агрегати, в които преобладаващата фаза е халкоцит, а ковелинът е слабо застъпен. Минералите образуват кант по периферията на халкопирит и фини прожилки сред него (фиг. 1с). Ковелинът най-често се установява под формата на пламъковидни образувания в канта, съставен от халкоцит. Срещат се и отделни самостоятелни халкоцит-ковелинови агрегати, във вид на впръслечи сред вместващата скала, сред кварц или като самостоятелни, свободни частици. Големината на тези агрегати варира и достига до над 100 μm .

Малахит. Малахитът се установява под формата на отделни частици от сферолитови агрегати и във вид на фини прожилки сред нерудна основна маса.

Магнетит. Магнетитът образува впръслечи сред вместващата скала и фини включения сред пирит. В единични случаи се наблюдават по-големи магнетитови агрегати в асоциация с пирит и халкопирит. Много рядко се

срещат нееднородни магнетитови зърна с ламеларен строеж, с отсмесвания от илменит и включения от кварц (фиг. 1d).

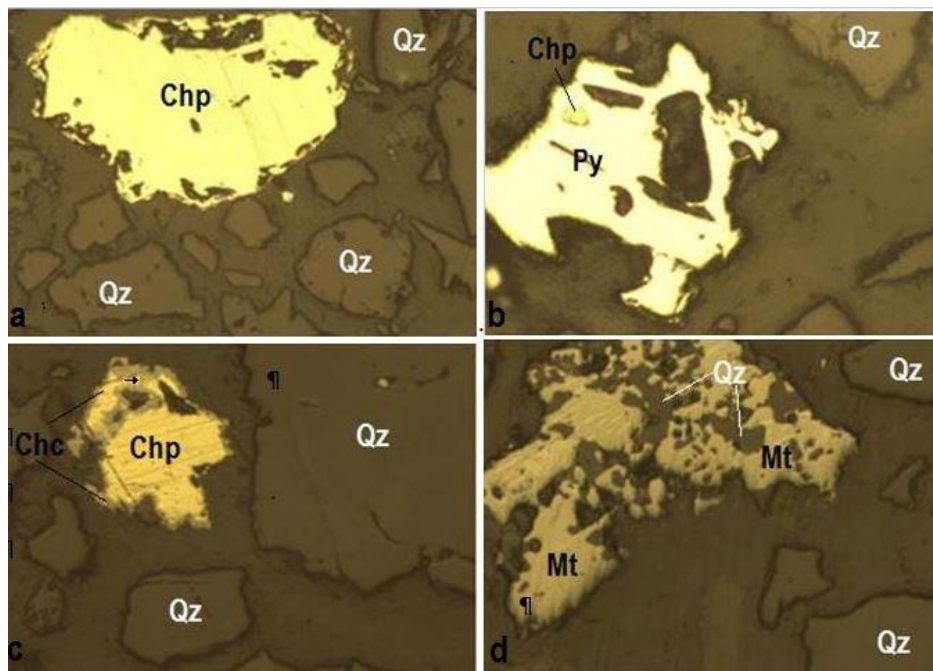
Мушкетовит (магнетитови псевдоморфози по хематит – спекуларит). В препаратите е наблюдавана единична мушкетовитова частица от удължени индивиди и агрегати с наследена морфология на първичния спекуларит.

Молибденит. Молибденитът се среща много рядко в изследваните препарати, под формата на люспести агрегати с големина до около 200 μm в кухини сред кварц.

Тi-съдържащи фази.

Рутил и титанит присъстват като акцесорни минерали във вместващата скала, като включения сред кварц и на места в асоциация с пирит и халкопирит. Вторични титанови променителни продукти се установяват в някои случаи около сулфидните впръслечи сред биотитизирани или хлоритизирани участъци от вместващата скала.

В изследваната руда от техноложката проба халкопиритът е основният руден минерал, носител на мед. В по-малка степен носители на мед са вторичните медни сулфиди – халкоцит и ковелин и медният хидрокарбонат малахит, който е по-слабо застъпен.



Фиг. 1. Микрофотографии на препарати-брикети от смесен тип сулфидно-оксидна руда, техноложка проба от меднопорфирно находище. Отражена светлина, N //, размер на видното поле 840 μm – а; 425 μm – б, с и d; а) Свободна частица от халкопирит (chp). Около нея – фрагменти от кварц (qz); б) Пирит (py), с фини включения от халкопирит (chp) и нерудни фази; с) Вторични медни сулфиди (предимно халкоцит - chc), развити във вид на кант по периферията на първичен халкопирит (chp); d) Нееднороден магнетит (mt) с ламеларен строеж и множество включения от кварц (qz).

Заклучение

Резултатите от проведените изследвания на смесен тип сулфидно-оксидна руда, техноложка проба от меднопорфирно находище, дават основание за следните изводи:

❖ Анализиранията рудна проба се характеризира с относително високо съдържание на мед – 0.554 %.

- ❖ Фазовият анализ показва следното разпределение на медта в минералите:
 - 55.40 % от медта е представена от първични медни сулфиди.
 - Медта под формата на вторични сулфиди е 23.74 %;
 - 19.78 % от медта е под формата на т.н. оксидна свободна мед;

- Първичната сулфидната мед е представена от халкопирит. Халкопиритът се среща както в самостоятелна форма, така и по-рядко във вид на срастъци с пирит и с магнетит. Минералът образува и впръследи сред вместващите скали.
 - Вторичната сулфидната мед е представена главно от халкоцит и ковелин и в незначителна степен от борнит. Халкоцитът и ковелинът се срещат съвместно във вид на кант, развит по периферията на халкопирита и фини прожилки сред него, както и под формата на самостоятелни частици.
 - Оксидната свободна мед е представена предимно от малахит, който присъства самостоятелно под формата на отделни агрегати.
- ❖ Съдържанието на молибден в рудата е много ниско – 0.0029%. Носител на молибдена е минералът молибденит. Молибденитът се установява по-рядко, главно под формата на много дребни люспести агрегати сред кварц.

Минералният и химичен състав на изследваната сулфидно-оксидна руда обуславя прилагането на колективно-селективна флотация за обогатяване на рудата с цел получаването на висококачествени медни и пиритни концентрати.

Литература

- Богданов, Б. 1987. *Медните находища в България*. Техника, 388 с.
- Григорова, М., 2020. Геофизични методи при решаване на инженерно-геоложки задачи свързани с повишаване ефективността в условията на открит рудник „Хан Крум“, Сп. Геология и минерални ресурси, 6-7/2020, стр. 3-9, ISSN: 1310-2265.
- Янкова, Т., Т. Ангелов, И. Нишков. 2021. Изследвания върху веществения състав и физико-механичните свойства на меднопорфирна руда. - *Год. МГУ „Св. Иван Рилски“*, 64, 103-108.
- Bodurova R., I. Grigorova, I. Nishkov. 2011. Bulgarian mineral raw materials review. In: *Proc. of VI Symposium Recycling Technologies and Sustainable Development, Soko Banja, Serbia*, pp. 63-68.
- Dilles, J. H., D. A. John, 2021. Porphyry and Epithermal Mineral Deposits. - In: *Encyclopedia of Geology (Second Edition)*, 847 - 866.
- John, D. A., R. D. Taylor. 2016. By-products of porphyry-copper and molybdenum deposits: Chapter 7. - In: *Rare earth and critical elements in ore deposits, v. 18* (Eds. Verplanck, P. L., M. W. Hitzman), 137-164.
- Sillitoe, R. H. 2010. Porphyry-copper systems. - *Economic Geology*, 105, 3-41.