

УДК 622.765

ФЛОТАЦИОННОЕ ОБОГАЩЕНИЕ БЛЕКЛЫХ РУД

В. А. Бочаров, В. А. Игнаткина, А. А. Каюмов

*Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”,
E-mail: woda@mail.ru, Ленинский проспект, 4, 119049, г. Москва, Россия*

Рассмотрена проблема флотационного обогащения блеклых руд. Обоснована необходимость выделения теннантита в отдельный медный продукт для повышения сквозного извлечения меди и снижения нагрузки на окружающую среду за счет предотвращения возгона мышьяка в газовую фазу при плавке. Исследованы мономинеральные фракции пирита, халькопирита, теннантита, вторичных сульфидов, сфалерита, кварца, образцы которых отобраны из пиритных, медных и медно-цинковых руд месторождений Уральского региона; пробы медно-цинковой руды, содержащей блеклые руды. Исследовано окисление сульфидов меди, пирита при измельчении в разных условиях. Применены методы контроля за концентрацией кислорода, серусодержащих ионов. Различия в потреблении кислорода, в окислении пирита, теннантита и других сульфидов использованы при разработке режима отделения теннантита от других сульфидов меди, сфалерита и пирита. На основании комплекса выполненных исследований рекомендована технология флотации пиритных медно-цинковых руд с повышенным содержанием теннантита, которая предусматривает выделение в разных циклах флотации теннантита и вторичных сульфидов меди при переменных значениях pH.

Флотация, теннантит, сульфиды меди, окисление, модификаторы, технология

Блеклые руды присутствуют в медных, медно-цинковых колчеданных, свинцово-цинковых и полиметаллических сульфидных рудах. Основные медьсодержащие минералы блеклых руд — теннантит и тетраэдрит относятся к группе сложных мышьяково-сурьмянистых сульфидов меди. Теннантит в основном характерен для медно-цинковых руд, тетраэдрит — для полиметаллических руд [1].

Одновременное присутствие в минералах ценного элемента (медь) и токсичных элементов (мышьяк и сурьма) затрудняет выявление технологического места выделения минералов — медного концентрата и отвальных хвостов. Присутствие их в медном концентрате повышает извлечение меди, а также содержание и извлечение в него вредных примесей — мышьяка и сурьмы. Перевод минералов блеклых руд в хвосты приводит к потерям меди. Содержание меди в теннантите выше, чем в халькопирите, и составляет в среднем 41–43 %. Повышенное содержание мышьяка в теннантите (до 25%) способствует росту его концентрации в медном концентрате > 1 %, что создает значительные трудности при его плавке. По данным [2–4], при флотации мышьяксодержащих медных руд в виде теннантита и эннергита (Cu_3AsS_4) извлечение мышьяка в медный концентрат составляет 50–80 %. При плавке медного концентрата мышьяк

возгоняется в газовую фазу. Из отходящих газов оксид мышьяка улавливается в электрофильтрах, значительная его часть потом растворяется в промывных водах, для которых требуются мероприятия по осаждению и захоронению твердого осадка мышьяка.

Кристаллохимический состав теннантита представлен твердыми растворами сурьмянистой и мышьяковистой разновидностей сульфосолей меди с общей формулой $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_x\text{As}_{4-x}\text{S}_{13}$, где x изменяется от 0 до 2; в этом случае минерал называют теннантитом [2]. При $x = 2-4$, когда сурьмы значительно больше мышьяка, минерал называют тетраэдритом. Для минералов общим является постоянный изоморфизм. В теннантите медь может быть частично изоморфно замещена серебром, цинком, железом, ртутью и другими элементами, в связи с чем твердость и плотность минерала не постоянны. Химический состав теннантита разных месторождений не одинаков. Содержание основных элементов месторождений Урала колеблется в следующих пределах, %: 36–52, 0.5–10, 3.8–10.5, 1.4–2.8, 17.8–22.6, 26–27.

Распространенная химическая формула теннантита $\text{Cu}_{12}(\text{As},\text{Sb})_4\text{S}_{13}$. Например, теннантит Гайского месторождения [5] имеет состав $(\text{Ag}_{0.05}\text{Cu}_{10.45}\text{Fe}_{0.144}\text{Zn}_{1.802})_{12.401}(\text{As}_{4.802}\text{Sb}_{0.192})_{5.177}$.

Повышенное содержание теннантита выявлено во многих типах пиритных руд гидротермальных месторождений (Межозерное, им. XIX Партсъезда, Узельгинское, Сибайское и др.). В меньшем количестве теннантит присутствует в медно-цинковых рудах Учалинского, Чебачьего, Талганского, Гайского, Дегтярского, III Интернационала, Сафьяновского, Александринского, а также Кировоградской и Карабашской групп месторождений, в ряде золоторудных месторождений Чукотки, Забайкалья, Камчатки, Приморья, Сахалина, Урала и в полиметаллических рудах Рудного Алтая.

Теннантит образует кристаллы кубической и тетраэдрической структуры, состоящие из нескольких ячеек с различным координационным числом атомов меди. В соответствии со сложной структурной формулой минерала и наличием изоморфных примесей механизм взаимодействия с компонентами флотационной пульпы определяется химическим составом.

Тетраэдрит (химическая формула $\text{Cu}_{12}\text{SbS}_{13}$) содержит такие же примеси, что и теннантит, но больше Ag, Co, Pb, Ni и других редких элементов, он мягче теннантита и более хрупкий, имеет ту же плотность. Тетраэдрит широко распространен в полиметаллических, медных, золоторудных, сурьмяно-ртутных месторождениях. Как и теннантит, в зоне окисления образует вторичные сульфиды меди и окисленные соединения — малахит, азурит, гидроксиды железа и др. Разновидностью минерала с содержанием ртути до 20 % является швацит. Самостоятельные крупные месторождения блеклых руд неизвестны. В месторождениях медьсодержащих и других типов теннантит и тетраэдрит наряду с другими минералами меди имеют промышленную ценность, но являются трудноизвлекаемыми.

Для минералов блеклых руд характерна тонкая вкрапленность и тесное взаимопрораствание с сульфидами цветных металлов. По шкале Мооса они имеют среднюю твердость 3–4, плотность 4.4–5.1 г/см³. Минералы блеклых руд отличаются специфическими технологическими свойствами. Флотационные свойства теннантита определяются как механическими свойствами (хрупкость), так и окисляемостью поверхности.

В [6] приведен следующий ряд окисления сульфидных минералов меди: $\text{Cu}_2\text{S} > \text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13} > \text{Cu}_3\text{AsS}_4 > \text{CuS} > \text{CuFeS}_2$. В большинстве случаев блеклые руды проявляются в виде ксеноморфных образований в сростании с халькопиритом, реже с пиритом, сфалеритом, галенитом. Самостоятельные кристаллические минеральные образования наблюдаются в рудах Уральского региона. Часто формы выделений агрегатов блеклых руд содержатся в медно-колчеданных месторождениях на границе первичных руд и зоны выветривания.

О флотационных свойствах блеклых руд в литературе имеются отрывочные сведения. По данным [7] и др., при флотации руды, богатой по содержанию основных элементов (меди 26 % и мышьяка до 1.0 % в виде теннантита), извлечение мышьяка в медный концентрат не превышает 50 %, потери меди с хвостами флотации составляют более 20–30 %, с пиритом 20–30 %, на долю теннантита приходится более 70 % всей потерянной меди.

Оптимистические данные в отношении флотационных свойств теннантита приведены в работе [4]. Отмечено, что в отличие от халькопирита при флотации теннантита расход собирателя и продолжительность флотации в 1.5–2.0 раза меньше, результаты других исследований недостаточны.

В [7] показано, что минералы блеклых руд флотируются ксантогенатами наряду с другими сульфидами меди, свинца, железа и их селективное извлечение затруднено, а если блеклые руды частично окислены, то проблема значительно усложняется. Тераэдрит флотируется собирателями, аэрофинами, меркаптанами при $\text{pH} = 8–10$, тиокарбонатами при $\text{pH} = 5–7$. Имеются сведения о трудности флотации блеклых руд медно-цинковой пробы руды Учалинского месторождения [5].

Согласно данным [8], блеклая руда хорошо флотируется в кислой среде ($\text{pH} = 4$) дитиофосфатами. В щелочной среде ($\text{pH} > 9$) извлечение блеклой руды снижается. Использование тиосульфата $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в щелочной среде значительно снижает флотацию теннантита и в некоторой степени флотацию халькопирита. Наилучшие условия подавления флотации блеклой руды достигаются в высокощелочной среде ($\text{pH} = 11$) и при длительной аэрации (60 мин), причем флотоактивность халькопирита снижается незначительно.

МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В исследованиях использовали мономинеральные фракции пирита, халькопирита, теннантита, вторичных сульфидов, сфалерита, кварца, образцы которых отобраны из пиритных, медных и медно-цинковых руд месторождений Уральского региона. Образцы мономинералов для исследований процессов окисления в условиях измельчения крупностью –0.5 мм подготовлены по методикам С. И. Митрофанова [9].

Для изучения процесса окисления сульфидов использовали минерал массой 50 г. Количество кислорода, пошедшего на окисление, определяли на автоматизированной установке, принцип работы которой основан на регистрации изменений парциального давления кислорода над раствором и его дозирования от электролизера. Контроль концентрации сульфидной серы и серосодержащих сульфидных анионов — продуктов окисления минералов — определяли йодометрическим и потенциометрическим титрованием.

Флотационные опыты проводили на мономинеральных фракциях и их смесях массой 50 г при крупности –0.074 мм. Сульфиды измельчали в фарфоровой мельнице. Величина pH в кислой среде создавалась HCl , а в щелочной среде NaOH и $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Для рудных исследований применяли пробы медно-цинковой руды Узельгинского месторождения. Минеральный состав руды содержит 70 % пирита, 1.5 % халькопирита, 5.5 % сфалерита, 1.2 % блеклой руды, 0.8 % ковеллина и 26.5 % породных минералов. Фазовым анализом установлено, что 50–60 % меди представлены первичными сульфидами, 15–20 % — вторичными, 3.0–5.5 % — окисленными, 2.0 % — сульфатами, 20 % — теннантитом.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены результаты исследования кинетики поглощения кислорода при измельчении сульфидов в шаровой мельнице как в среде 1н NaOH (рис. 1а), так в присутствии модификаторов.

При индивидуальном измельчении в среде гидроксида натрия наибольшее поглощение кислорода приходится на пирит (рис. 1а). В присутствии серосодержащих модификаторов в среде NaOH кинетика поглощения кислорода теннантитом выше других сульфидов (рис. 1б). Пирит,

наоборот, в присутствии сульфида и тиосульфата натрия понижает количество поглощенного кислорода в единицу времени в сравнении с сульфидами меди. Различия в потреблении кислорода и в окислении пирита, теннантита и других сульфидов использованы при разработке режима отделения теннантита от других сульфидов меди, сфалерита и пирита. При более высокой концентрации тиосульфата натрия разница в поглощении кислорода теннантитом больше, чем у пирита в 3 раза и более. Полученные зависимости окисления теннантита кислородом позволяют создавать режим флотации с частичной депрессией блеклых руд и выделением их в отдельный продукт.

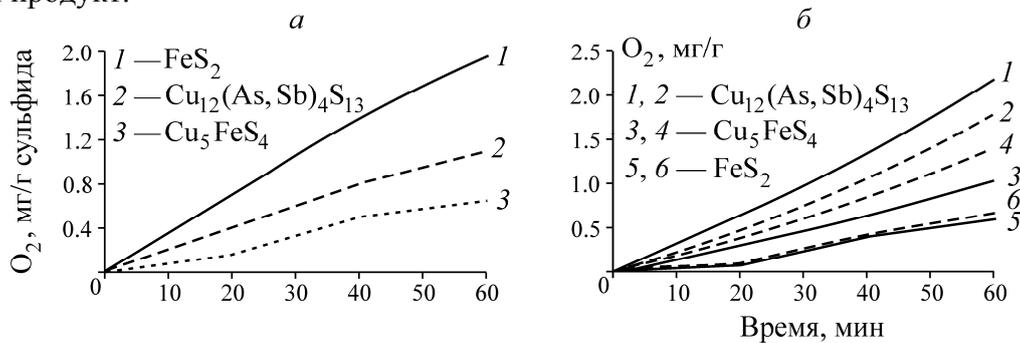


Рис. 1. Кинетика поглощения кислорода сульфидными минералами при измельчении: *a* — 1N NaOH; *б* — 1N NaOH с Na₂S (2, 4, 6) и Na₂S₂O₃ (1, 3, 5) при концентрации модификаторов 10⁻² г-экв/л

Исследованиями влияния тиосульфата натрия на халькопирите и теннантите при различных значениях pH, измерением краевого угла смачивания, микрофлотацией в трубке Халлимонда, измерением дзета-потенциала и РФЭС подтверждено депрессирующее действие тиосульфата натрия на халькопирит и теннантит при всех значениях pH [10]. Увеличением расхода диэтилдитиофосфата можно добиться стабильной флотуемости халькопирита при всех значениях pH, в то время как теннантит флотируется только в кислой среде. В щелочном диапазоне тиосульфат натрия глубоко депрессирует теннантит.

На рис. 2 показано влияние pH среды на извлечение сульфидов меди в механической флотомашине бутиловым ксантогенатом (20 мг/л) и МИБК (10 мг/л). Видно, что флотоактивность теннантита ниже, чем у вторичных сульфидов меди, но выше, чем у халькопирита. Известь и особенно едкая натриевая щелочь подавляют флотацию теннантита при pH ≥ 9–10.

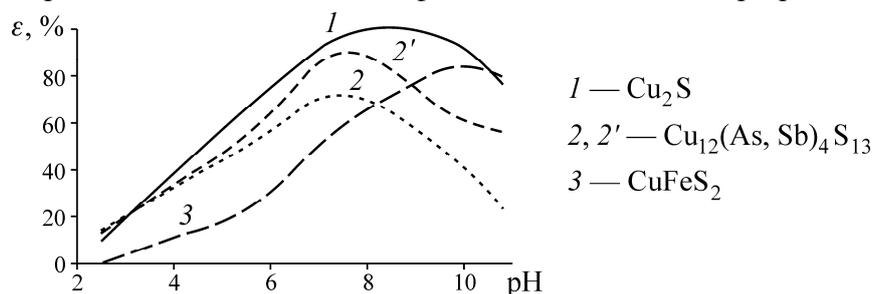


Рис. 2. Влияние pH среды на флотационную активность халькозина (1 — NaOH), теннантита (2 — NaOH и 2' — Ca(OH)₂) и халькопирита (3 — NaOH)

В работе [11] исследованиями мономинеральных фракций микрофлотацией в трубке Халлимонда показано, что предварительное окисление халькопирита, теннантита и энергита в кислой среде (pH = 2) гидрофобизирует поверхность сульфидов меди за счет образования элементарной серы; извлечение в концентрат халькопирита составляет 85 %, энергита 60 %, теннантита 80 %. При pH = 5 халькопирит сохраняет достаточно высокую флотационную активность (ε = 60 %)

по сравнению с энергитом ($\epsilon = 20\%$) и теннантитом 17%, которую рекомендуется использовать для отделения халькопирита от мышьяковистых сульфидов меди. При pH 11 извлечение в концентрат халькопирита составляет 40%, энергита 20, теннантита 18%.

Блеклые руды по насыщению жидкой фазы пульпы катионами меди и влиянию на активацию сфалерита находятся в середине ряда между вторичными минералами меди борнитом и халькопиритом. Отмечено, что сульфиды меди активируют сфалерит в разной степени. Так, флотоактивность теннантита ниже, чем у вторичных сульфидов меди: $\text{CuS}, \text{Cu}_2\text{S} > \text{Cu}_{12}\text{AsS}_{13} > \text{Cu}_5\text{FeS}_4 > \text{CuFeS}_2$.

Для подавления флотации сфалерита при наличии в рудах теннантита и вторичных сульфидов необходимы не только высокие расходы сернистого натрия и других модификаторов, но стабилизация и контроль концентрации свободных S^{2-} , SH^- ионов (более 300 мг/л). В этих условиях теннантит частично подавляется или снижает флотируемость при концентрации 150–200 мг/л, что может вызвать необходимость “умягчения” режима депрессии, снижения pH < 10, замены извести содой, увеличения расхода сульфидрильных собирателей.

Повышение флотоактивности теннантита в условиях жесткой депрессии сфалерита и пирита возможно при pH = 9, создаваемого содой. На мономинеральной смеси: теннантит–халькопирит–сфалерит–пирит показано, что сернистый натрий при расходе 200–300 г/т подавляет флотацию теннантита, снижая его извлечение в пенный продукт медной флотации до 30% и менее. При этом извлечение халькопирита сохраняется на уровне не менее 70%, сфалерита не выше 30%.

Установлена принципиальная возможность частичного отделения халькопирита от теннантита в известковой среде при подавлении флотации последнего сернистым натрием. При этом возможно получение камерного медного продукта при извлечении в него теннантита до 70% и сфалерита около 60%.

Халькопирит в этих условиях достаточно хорошо флотируется в медный концентрат вместе с активированной разновидностью и корродированным тонким пиритом. Содовая среда оказывается более благоприятной только в случае совместной флотации теннантита в пенный (медный) продукт с другими минералами меди.

В отсутствие подавителей в растворе едкой щелочи пирит поставляет в раствор на два порядка больше серосодержащих ионов, чем монофракции сульфидных минералов — борнит, халькопирит, теннантит, сфалерит. Концентрации сульфидных и гидросернистых ионов для этих минералов близки, концентрации тиосульфатных и сульфитных ионов у борнита значительно ниже и близки к нулевым значениям. Концентрации тиосульфатных ионов у остальных минералов сопоставимы, концентрации сульфитных ионов у теннантита значительно выше (на порядок), чем у халькопирита. Суммарная концентрация тиосульфатных и сульфитных ионов в растворе пульпы теннантита в несколько раз выше, чем у халькопирита и борнита. Это предопределяет возможность подавления флотации части теннантита образующимися при окислении сульфидов основными депрессирующими ионами. Регулирование концентрации ионов можно проводить изменением pH среды и дозированием различных серосодержащих модификаторов, что обеспечит частичное отделение теннантита от халькопирита. При самостоятельном выделении части медно-мышьяковистого концентрата в камерный продукт сохраняется общее извлечение меди в медный халькопирит-теннантитовый концентрат. Как отмечалось, смеси сульфидных минералов, так же как и рудных, окисляются значительно быстрее.

В таблице приведены результаты окисления смесей и концентрации продуктов окисления. Подтверждена защитная роль сульфита натрия в стабилизации образующихся продуктов окисления серы минералов. Концентрация основных депрессирующих серосодержащих ионов — сульфидного и гидросернистого в присутствии сульфита натрия в 2 раза больше, чем без него. Породные минералы, особенно гипс (меньше кварц), снижают поглощение кислорода и общую концентрацию суммы ионов серы в 2–3 раза. Изменение концентрации серосодержащих анио-

нов в смесях сульфидных минералов при наличии в пульпе породных минералов влияет на состояние окислительно-восстановительной системы пирит – сульфиды меди – сфалерит – железо мелющей среды, приближая ее к равновесному, снижая процессы окисления пирита и других сульфидов и облагораживая условия селективной флотации. Приведенные результаты с большой достоверностью объясняют установленный практикой флотации факт успешного разделения сульфидов цветных металлов при обогащении вкрапленных руд, в которых породные минералы преобладают над сульфидами железа — пиритом и пирротинном.

Ионный состав жидкой фазы измельченной смеси минералов

Условия опыта	Минерал, г	рН	Концентрация ионов в растворе г·экв/л·10 ⁻²			
			$\Sigma\text{HS}^-, \text{S}^{2-}, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{SO}_3^{2-}$	$\Sigma\text{HS}^-, \text{S}^{2-}$	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	SO_3^{2-}
Навеска сульфидов 50 к смеси, объем 1 л раствора NaOH 100 мл, продолжительность измельчения 1ч, рН _{исх} = 11.3	1. Халькопирит 40, сфалерит 10;	10.75	1.117	0.160	0.342	0.615
	2. Теннантит 40, сфалерит 10	10.65	1.093	0.111	0.399	0.583
	1. Халькопирит 40, сфалерит 10;	10.8	0.63	0.283	0	0.257
	2. Теннантит 40, сфалерит 10	10.83	1.167	0.124	0.355	0.688
То же + навески сульфидов и породного минерала кварца	1. Сфалерит 10, кварц 30, халькопирит 10;	10.9	0.688	0.367	0.149	0.182
	2. Сфалерит 10, кварц 30, теннантит 10	10.75	0.767	0.362	0.355	0.09
То же + навески сульфидов и породного минерала гипса	1. Сфалерит 10, гипс 30, халькопирит 10;	11.0	0.563	0.06	0.355	0.138
	2. Сфалерит 10, гипс 30, теннантит 10	10.8	0.473	0.079	0.366	0.058

Модификаторы снижают потребление кислорода смесями минералов по сравнению с измельчением одного мономинерала. С увеличением доли сфалерита в смеси с сульфидом меди количество поглощаемого кислорода возрастает; изменяется ионный состав жидкой фазы сульфидной пульпы. Изменяя расход модификатора, точки дозирования, значения рН среды, можно регулировать параметры окисления пиритной пульпы и концентрацию в ней депрессирующих серосодержащих анионов, управлять процессом разделения минералов.

Из данных, представленных в таблице, видно, что использование теннантита в смеси со сфалеритом повышает интенсивность окисления поверхности сульфидов, присутствие в системе тиосульфата избирательно интенсифицирует окислительные процессы по сравнению с халькопиритом. Замещение в смеси доли сульфидов меди породными минералами (кварц, гипс) снижает интенсивность окисления, причем “мягкий” гипс в большей степени, чем кварц.

Технологические исследования на пробе рудного материала показали, что по схеме коллективно-селективной флотации для повышения селективности флотации теннантита, халькопирита, пирита, сфалерита необходимы: кондиционирование пульпы с собирателем, применение в разных циклах флотации соды и извести с чередованием рН от 8 до 11, оптимизация схемы дозирования собирателей, модификаторов по точкам технологических операций.

Минералы меди имеют тонкую неравномерную вкрапленность и тесное взаимопрорастание с рудными минералами. При крупности измельченной руды 90–99 % класса –0.074 мм пирит раскрывается от сростков на 85–90 %, халькопирит — на 70–80 %, блеклые руды и борнит — на 65–75 %. Размер сростков варьирует от 1 мкм до 0.5 мм. Исследованы схемы прямой селективной и коллективно-селективной флотации. По первой схеме заметное раскрытие минералов наблюдается при измельчении руды до 95 % класса –0.040 мм и доизмельчении черновых концентратов до 95 % класса –0.030 мм. По второй схеме происходит неполное раскрытие рудных минералов при загрузлении помола 85–90 % класса –0.074 мм. Последующее тонкое доизмельчение черновых концентратов и продуктов повышает степень раскрытия. Показатели флотации по обеим схемам сопоставимы. Лучшие результаты получены с использованием в качестве регулятора среды соды вместо извести, которая заметно депрессирует флотацию теннантита. Режим с сернистым натрием и цинковым купоросом в содовой среде из руды с высоким содержанием теннантита позволяет получать медный концентрат с содержанием меди 15–20 %, цинка — 10–12 % при более высоком извлечении меди.

Показано, что в известковой среде флотиремость теннантита более чем на 30 % ниже (по извлечению) в сравнении с халькопиритом. При разделении коллективного концентрата извлечение минералов меди в медный концентрат сопоставимо, но активнее флотируются вторичные минералы меди и халькопирит. Извлечение теннантита при малом расходе извести и значениях $\text{pH} < 9$ меньше извлечения халькопирита на 3–5 % (абс.), но с ростом содержания свободной CaO более 300–500 г/м³ извлечение снижается на 5–10 %.

На рис. 3 приведена принципиальная технологическая схема флотации с выделением мышьяковистых сульфидов меди в отдельный концентрат, который может быть переработан по гидрометаллургической технологии.

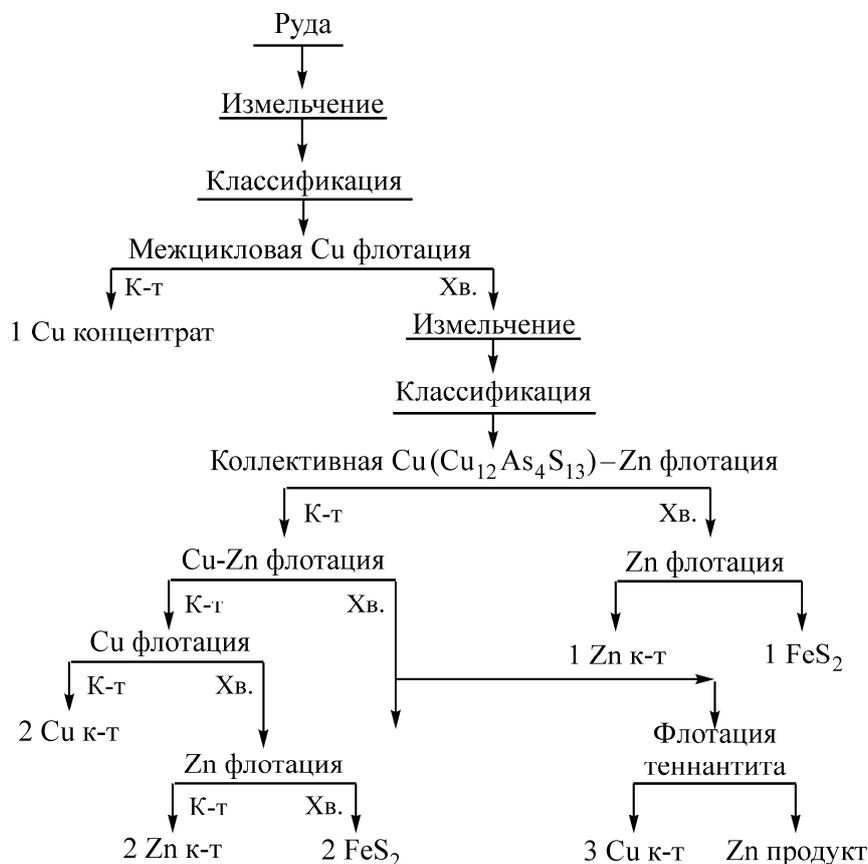


Рис. 3. Принципиальная схема селективной флотации $\text{FeS}_2\text{-Cu(Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13})\text{-Zn}$ руды

ВЫВОДЫ

Сложные структурные формулы блеклых руд, особенности генезиса, наличие изменяющихся изоморфных и минеральных примесей значительно отличают их физико-химические и технологические свойства от других сульфидных минералов меди. Флотоактивность теннантита определяется значениями рН, степенью его окисленности, химическим составом поверхностных соединений и жидкой фазы, продолжительностью кондиционирования с собирателями, регуляторами, модификаторами, крупностью и степенью раскрытия сростков сульфидных и породных минералов.

Выполненные лабораторные исследования окисления сульфидов меди при измельчении, при флотации и результаты флотуемости мономинералов блеклых руд в сравнении с халькопиритом, борнитом, ковеллином, халькозином показали принципиальную возможность селективного выделения теннантита в отдельный медный концентрат для его переработки.

На основании комплекса проведенных исследований рекомендована технология флотации пиритных медно-цинковых руд с повышенным содержанием теннантита, которая предусматривает: выделение в разных циклах флотации теннантита и вторичных сульфидов меди при переменных значениях рН, коллективную флотацию минералов меди и активированного сфалерита, разделение коллективного концентрата с подавлением флотации теннантита, флотацию теннантита из камерного продукта медно-цинковой коллективной флотации, доводку черновых концентратов медных циклов, дофлотацию сфалерита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Бочаров В. А., Игнаткина В. А.** Технология обогащения полезных ископаемых. Т. 1. — М.: Руда и металлы, 2007.
2. **Мозгова Н. Н., Цепин А. Н.** Блеклые руды (особенности химического состава и свойств минералов). — М.: Наука, 1983.
3. **Пшеничный Г. Н.** Блеклые руды колчеданных месторождений. — Л.: Наука, 1987.
4. **Изотко В. М.** Технологическая минералогия и оценка руд. — СПб.: Наука, 1997.
5. **Доброцветов Б. Л.** Влияние особенностей состава минералов блеклой руды на технологию их переработки // Цв. металлы. — 2009. — № 7.
6. **Fullston D., Fornasiero D., Ralston J.** Zeta potential study of the oxidation of copper sulfide minerals. *Colloids Surf, Application*, 1999, Vol. 146.
7. **Митрофанов С. И.** Селективная флотация. — М.: Металлургия, 1954.
8. **Himawan T. B. M. Petrus, Hirajima Petrus T.** Alternative techniques to separate tennantite from chalcopyrite: single minerals and arseno copper ore flotation study, XXVI IMPC, New Deli, India, 2012.
9. **Митрофанов С. И.** Исследование руд на обогатимость. — М.: Гортехиздат, 1954.
10. **Himawan T. B. M. Petrus, Tsuyoshi Hirajima, Keiko Sasaki, Hideyuki Okamoto.** Effect of sodium thiosulfate on chalcopyrite and tennantite. An insight for alternative separation technique, *Journal of Mineral Processing*, 25 January 2012, Vol. 102–103.
11. **Keiko Sasaki, Koichiro Takatsugi, Kazuhiro Ishikura, and Tsuyoshi Hirajima.** Spectroscopic study on oxidative dissolution of chalcopyrite, enargite and tennantite at different pH values, *Hydrometallurgy*, 2010, Vol. 100, No. 3–4.

Поступила в редакцию 12/1 2015