

УДК 622.7; 622.7.017; 622.778.3; 549.321.13

**СТРУКТУРНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СФАЛЕРИТА
В СВИНЦОВО-ЦИНКОВЫХ РУДАХ ГОРЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ**

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

¹*Сибирский федеральный университет, E-mail: alena_plotnikova_0909@inbox.ru,*

просп. Свободный, 79, 660041, г. Красноярск, Россия

²*Институт химии и химической технологии СО РАН,*

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

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

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

Теоретически и экспериментально обосновано поведение железистого сфалерита при магнитной сепарации на примере руд Горевского месторождения. Для сфалерита в рудах этого месторождения содержание изоморфного железа варьирует в диапазоне 4–9%. Данные мессбауэровской спектроскопии показали синглетную и две дублетные линии железа, соответствующие размещению его атомов в решетке сфалерита изолированно, с образованием пар Fe-Fe и кластеров, включающих три 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 (пирротин и сидеритом) и отсутствием таковых у галенита.

Свинцово-цинковые руды, железосодержащий сфалерит, пирротин, рентгенофазовый анализ, микрорентгеноспектральный анализ, высокоградиентная сепарация, мессбауэровская спектроскопия

DOI: 10.15372/FTPRPI20190615

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

Свинцово-цинковые руды трудно поддаются обогащению. Существующие технологии переработки базируются на применении сложных и развитых флотационных схем с промпродуктовыми циклами, а также использовании повышенных расходов реагентов [5, 6]. Технологические показатели определяются особенностями минералогии свинцово-цинковых руд (состава,

вкрапленности, прорастания, свойств главных рудных минералов), различающимися не только для разных месторождений, но и типов руд, слагающих одно и то же месторождение [1]. Разработка новых решений по добыче и переработке труднообогатимых свинцово-цинковых руд остается задачей, решение которой невозможно без учета особенностей состава и строения руд, а также технологических свойств рудообразующих минералов.

Один из важнейших факторов, контролирующей технологические свойства свинцово-цинковых руд, — состав сфалерита, особенно содержание и формы нахождения в нем железа. В то время как галенит характеризуется низким содержанием примесей, сфалерит загрязнен другими металлами, прежде всего до 20 % железом, которое входит в его состав в различных формах (изоморфная и дисперсная примесь). Наличие железа изменяет флотационное поведение минерала в зависимости от формы нахождения [7–11]. При изоморфном замещении цинка увеличение содержания железа снижает флотационную активность сфалерита, включения пирротина на флотируемость обычно не влияют.

Помимо флотационного обогащения, к свинцово-цинковым рудам употребимы магнитные методы селекции. В начале XX в. до широкого использования селективной флотации магнитная сепарация была популярным способом обогащения свинцово-цинковых руд в составе комбинированных схем наряду с гравитационными процессами [12]. В зависимости от минерального состава руды и содержания железа в сфалерите применялись схемы с выделением в магнитный продукт сфалерита (сырого либо после обжига). К магнитной сепарации обращались для селекции сфалерита и сидерита, часто также после магнетизирующего обжига. Установлено, что магнитные свойства сфалерита определяются содержанием железа. Эти особенности состава конкретной руды стали основой для выбора схемы селекции. Практика продемонстрировала, что содержание железа в сфалерите и его магнитные свойства изменяются в пределах одного месторождения.

В современных условиях магнитное обогащение полиметаллических руд уступает флотационному по всем признакам. В некоторых случаях можно улучшить показатели флотационной схемы введением магнитной доводки свинцового концентрата [13, 14]. Для руд Горевского свинцово-цинкового месторождения установлена возможность селекции сфалерита и галенита методом высокоградиентной магнитной сепарации [15]. Поскольку магнитные свойства сфалерита определяются не его составом, а примесями, количество которых меняется, возникает вопрос об эффективности и устойчивости разделительного признака в масштабах месторождения. Его 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 конкретной рудной формации устанавливается 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 используется при обосновании технологии.

Ключевую роль в решении поставленной задачи занимают методы технологической минералогии, позволяющие установить взаимосвязь между показателями сепарации, составом и свойствами минералов [16]. С целью определения фазового состава, морфологии рудных ми-

нералов и характера их сростания между собой и с другими минеральными фазами используют оптическую микроскопию, рентгенографию и элементный анализ. Также применяются методы минералогического анализа: электронно-микроскопический, магнитометрический, рентгеномографический [17]. Обращение к современным способам исследования, в том числе резонансных (мессбауэровской спектроскопии (ядерный гамма-резонанс), радиочастотных (электронный парамагнитный резонанс, ядерный магнитный резонанс, ядерный квадрупольный резонанс), оптической спектроскопии), помогает на ином уровне решать вопросы кристаллохимии реальных минералов и расшифровать заключенную в них информацию [18]. Метод мессбауэровской спектроскопии позволяет не только идентифицировать фазы, но и получить информацию о локальной структуре минерала, определить зарядовое состояние мессбауэровского элемента. Сверхтонкие параметры дают подробную локальную электронную, магнитную, структурную и химическую информацию об атомах железа в образцах [19]. Количество и вид реализуемых при исследовании способов 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 [20]. Чистый сфалерит диамагнитен. При увеличении содержания изоморфного железа до 20 мол% магнитная восприимчивость растет, достигая $16 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$. Эта величина недостаточна для эффективной магнитной сепарации: в соответствии с принятой классификацией минералов по магнитным свойствам слабомагнитные минералы, извлекаемые в сильном поле, имеют восприимчивость $(10 - 750) \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$. Магнитная восприимчивость, например, сидерита составляет $(35 - 150) \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$, а слабомагнитного гексагонального пирротина — $100 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$. Магнитная восприимчивость природных образцов сфалерита изменяется в пределах $(0.8 - 200) \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$ [20, 21]. Одно изоморфное замещение железом не может придать сфалериту магнитные свойства, достаточные для эффективного обогащения. Для этого необходима дисперсная вкрапленность железосодержащих магнитных минералов.

С учетом низкой магнитной восприимчивости изоморфно замещенного сфалерита определяющий фактор извлечения в магнитном поле — наличие включений и сростков с магнитными минералами (пирротин и сидерит). Возникает вопрос о характере и причинах ассоциаций сфалерита с этими минералами и отсутствии у галенита, а также устойчивости этой связи. Необходимо установить, какие ограничения накладывает характер этой ассоциации на возможности технологии обогащения и значения режимных параметров.

Указанные особенности минеральных ассоциаций определяются свойствами и генезисом ранее изученных минералов. 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 не превышают 0.1 %. Дисперсные включения чаще представлены сульфидами, но зерна галенита чистые. Это объясняется физико-механическими свойствами минерала: в условиях катаклаза галенит податлив, пластично деформируется без разрушения кристаллов. Напротив, сфалерит имеет большое количество включений, насыщенность которыми определяется его физико-механическими свойствами,

т. е. повышенной хрупкостью и растрескиванием под нагрузкой. Полученные дефекты залечиваются с образованием включений [22, 23]. В условиях Горевского месторождения цементом являются карбонаты, в том числе сидерит, обеспечивающий магнитные свойства сфалерита в отсутствие их у галенита.

Помимо фактора механических включений, важен механизм, связанный с распадом твердого раствора при перекристаллизации железистого сфалерита. В зависимости от температуры и давления при рекристаллизации железозинкового сульфида образуются минеральные фазы и сфалерит с различным содержанием изоморфного железа. Система Fe-Zn-S детально изучалась как удобный геотермометр, позволяющий по содержанию железа в сфалерите восстановить условия получения породы (температуру и давление) [24, 25].

Приведенная на рис. 1 диаграмма равновесия системы Zn-Fe-S отмечает парагенезисы сфалерита с различным содержанием изоморфного железа. При средних и высоких температурах железистый сфалерит дает во время кристаллизации и распада твердого раствора гексагональный (упорядоченный) пирротин, моноклинный пирротин и пирит при высоком, среднем и низком содержании железа в исходной системе соответственно. Маложелезистый сфалерит находится в равновесии с пиритом. 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 неопределяемую в оптическом микроскопе. Это происходит при высокой скорости изменения условий формирования или пониженной температуре. Если времени на диффузию достаточно, то кристаллы сульфидов железа формируют более крупные сростки со сфалеритом. Условия получения сфалерита определяют его поведение при магнитной сепарации за счет ассоциации с сульфидами железа с различной магнитной восприимчивостью.

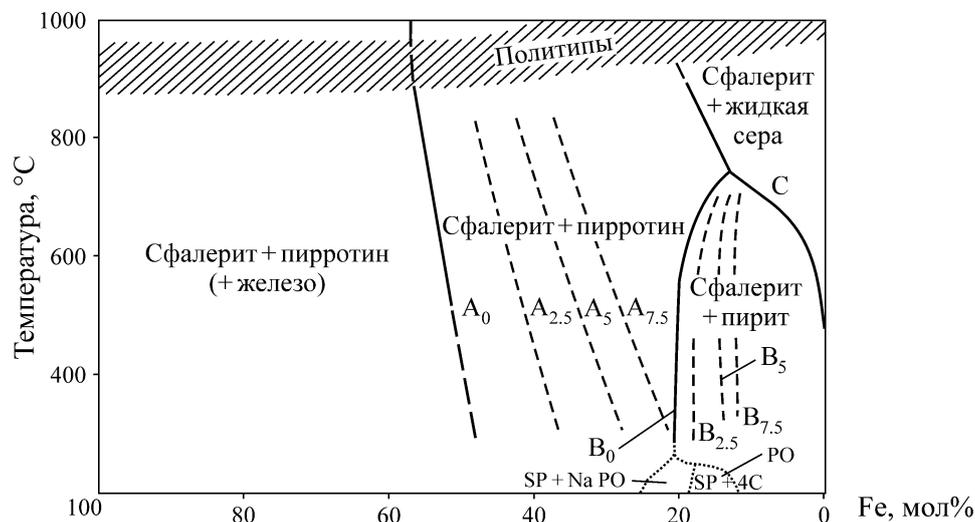


Рис. 1. Состав сфалерита (мол% FeS в сфалерите) в системе Fe-Zn-S. Пунктиром обозначены границы, соответствующие давлениям 0, 2.5, 5.0, 7.5 кбар. Низкотемпературные фазовые взаимоотношения показаны точечными линиями: SP — сфалерит; Na PO — упорядоченный пирротин; 4C PO — моноклинный пирротин

Ситуация усложняется, когда содержание железа в сфалерите составляет 10–25 мол% и создаются условия для перекристаллизации при низкой температуре < 200° [26]. Стимулируют перекристаллизацию длительный прогрев системы и динамическое воздействие, приводя-

щее к катаклазу, двойникованию, механическим напряжениям. В этих условиях инициированный распад твердого раствора Fe-Zn-S влечет получение тончайшей сыпи пирротина, пирит не образуется, но в сростании со сфалеритом остается пирит, сформированный при высокой температуре. Состав пирротина соответствует описанному выше правилу: при низком содержании железа на уровне 15 мол% возникает моноклинный пирротин, а при повышенном до 25 мол% — гексагональный пирротин. Указанные границы 10 и 25 % ориентировочные для нулевого давления. При кристаллизации сфалерита на большей глубине содержание железа снижается в соответствии с диаграммой.

Магнитные свойства сфалерита в зависимости от содержания в нем изоморфного железа можно оценить так:

- при наличии в руде сидеритового цемента сфалерит, претерпевший механические деформации, становится слабомагнитным за счет пропитки слабомагнитным сидеритом;
- маложелезистый сфалерит (< 10 мол% FeS) находится в ассоциации с немагнитным пиритом, вследствие чего остается немагнитным;
- сфалерит с содержанием 10–20 мол% FeS пребывает в ассоциации с сильномагнитным моноклинным пирротинном, из-за этого приобретает магнитные свойства.

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 возможна ситуация, когда более железистый сфалерит имеет меньшую магнитную восприимчивость, так как включает дисперсную вкрапленность только слабомагнитного пирротина.

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 связан с изменением магнитных свойств [27–29].

В настоящей работе предпринята попытка экспериментально проверить эти положения на примере руд Горевского месторождения и продуктов их переработки. Использовались известные зависимости между содержанием железа и параметром решетки сфалерита [30]. Это позволило установить содержание железа в сфалерите по экспериментальным данным фазового состава цинксодержащих продуктов методом рентгеновской дифрактографии. Распределение минеральных форм железа изучалось способом 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-язрозит, марматит. Отличительная особенность руд — состав сфалерита, основными компонентами которого является сера, цинк и железо, причем содержание железа изменяется от 7 до 10 % мас. [15, 31]. Исследованию подвергались исходная руда Главного (ТПГ-1) и Западного (ТПГ-2) рудных тел Горевского месторождения, свинцовый и цинковый концентраты и 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, в Институте физики ФИЦ КНЦ СО РАН и R&D-центре Норильского никеля (г. Красноярск). Магнитная сепарация выполнена на лабораторном высокоградиентном сепараторе с подвижными ферромагнитными осадительными элементами. Магнитная система сепаратора замкнутая и позволяет генерировать магнитное поле до 880 кА/м в рабочей зоне $50 \times 125 \times 120$ мм. В качестве носителя магнитного продукта использована буровая дробь крупностью 5 мм. Характеристики исследованных продуктов приведены в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1. Характеристика исследованных продуктов, %

Проба	Содержание				
	Pb		Zn		
Характеристика проб без разделения высокоградиентной магнитной сепарации					
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		
Проба	Количество опытов	Содержание			
		В магнитном продукте		В немагнитном продукте	
		Pb	Zn	Pb	Zn
Характеристика магнитных и немагнитных продуктов разделения высокоградиентной магнитной сепарации					
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 [27]. Снятие дифрактограмм осуществляли на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3, излучение $\text{Cu-K}\alpha$, с шагом сканирования 0.02 град., временем накопления в точке 1 с. 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 (мессбауэровская) 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 $\text{Co}^{57}(\text{Rh})$. Обработка спектров выполнена в два этапа. На первом определялись возможные неэквивалентные (кристаллографические и магнитные) позиции железа в образцах с помощью расчета распределений вероятностей квадрупольного расщепления и сверхтонких полей. На основе полученных результатов формировался предварительный спектр для каждого образца. На втором этапе мессбауэровские параметры всех компонент этого спектра уточнялись с помощью подгонки 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 TIMA и TESCAN VEGA 3.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Содержание изоморфного железа в сфалерите продуктов магнитной сепарации, определенное по изменению параметра решетки, приведено на рис. 2. Для продуктов сепарации свинцового и цинкового концентратов каждого типа руды рассчитаны среднее содержание железа в сфалерите, стандартное отклонение и доверительный интервал надежности 95 %. Для снижения систематической погрешности применена привязка к рефлексам внутреннего стандарта, в качестве которого использован содержащийся в материале галенит. Он удобен из-за стабильного параметра решетки и естественного наличия во всех пробах. Доверительный интервал массовой доли железа 0.7–2.2 % абс.

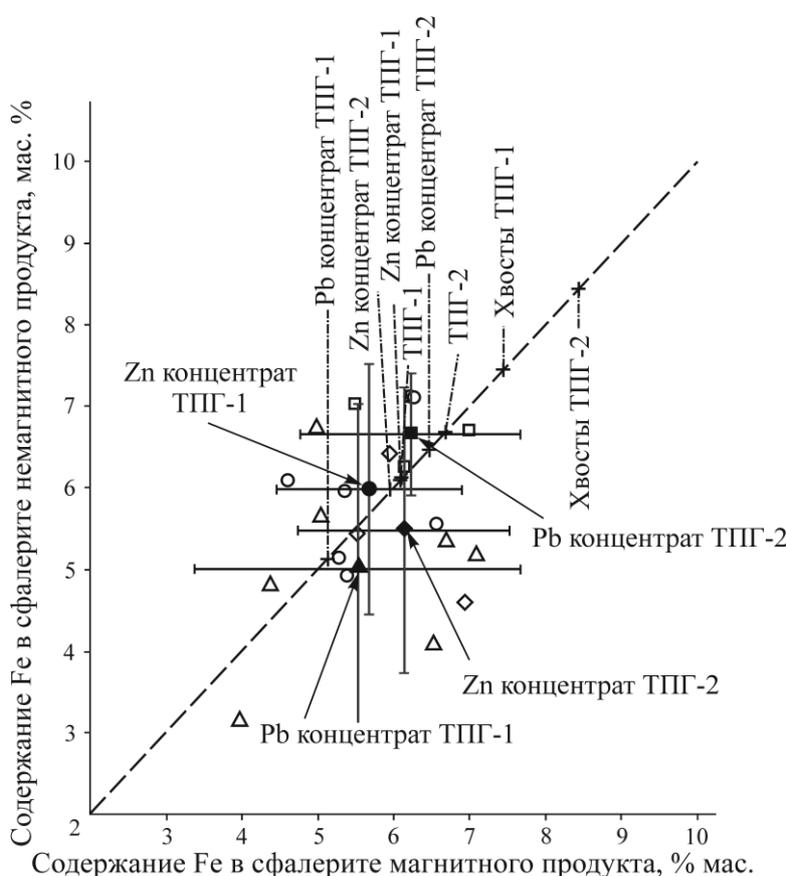


Рис. 2. Содержание железа в сфалерите руд и продуктов Горевского месторождения: точки на пунктирной диагонали — содержание железа в исходной руде, хвостах и флотационных концентратах; сплошные точки — средние содержания для минерала данного продукта; ○ — Zn концентрат ТПГ-1; △ — Pb концентрат ТПГ-1; ◇ — Zn концентрат ТПГ-2; □ — Pb концентрат ТПГ-2

Согласно полученным данным, содержание изоморфного железа в сфалерите во всех образцах совпадает с учетом доверительных интервалов. Отличия в содержании железа, изоморфно замещающего цинк в кристаллической решетке сфалерита, для магнитного и немагнитного продукта сепарации любого материала Горевского месторождения составляют < 0.5 % для средних, находятся в пределах точности определения и 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 (~0.5%), которая не выходит за пределы экспериментальной точности. Иная картина наблюдается в случае хвостов флотации. Содержание железа в сфалерите из хвостов обеих 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. При свинцовой и цинковой флотации в хвостах теряется сфалерит с повышенным содержанием железа, это соответствует литературным данным. В частности, на примере восьми фабрик установлено, что сфалерит в свинцовом концентрате имеет пониженное на 0.4–0.6% содержание железа [32].

Распределение железа по минеральным формам изучено методом гамма-резонансной спектроскопии. Мессбауэровские спектры образцов и распределения вероятности в них сверхтонких полей показаны на рис. 3. Результаты обработки спектров представлены в табл. 2.

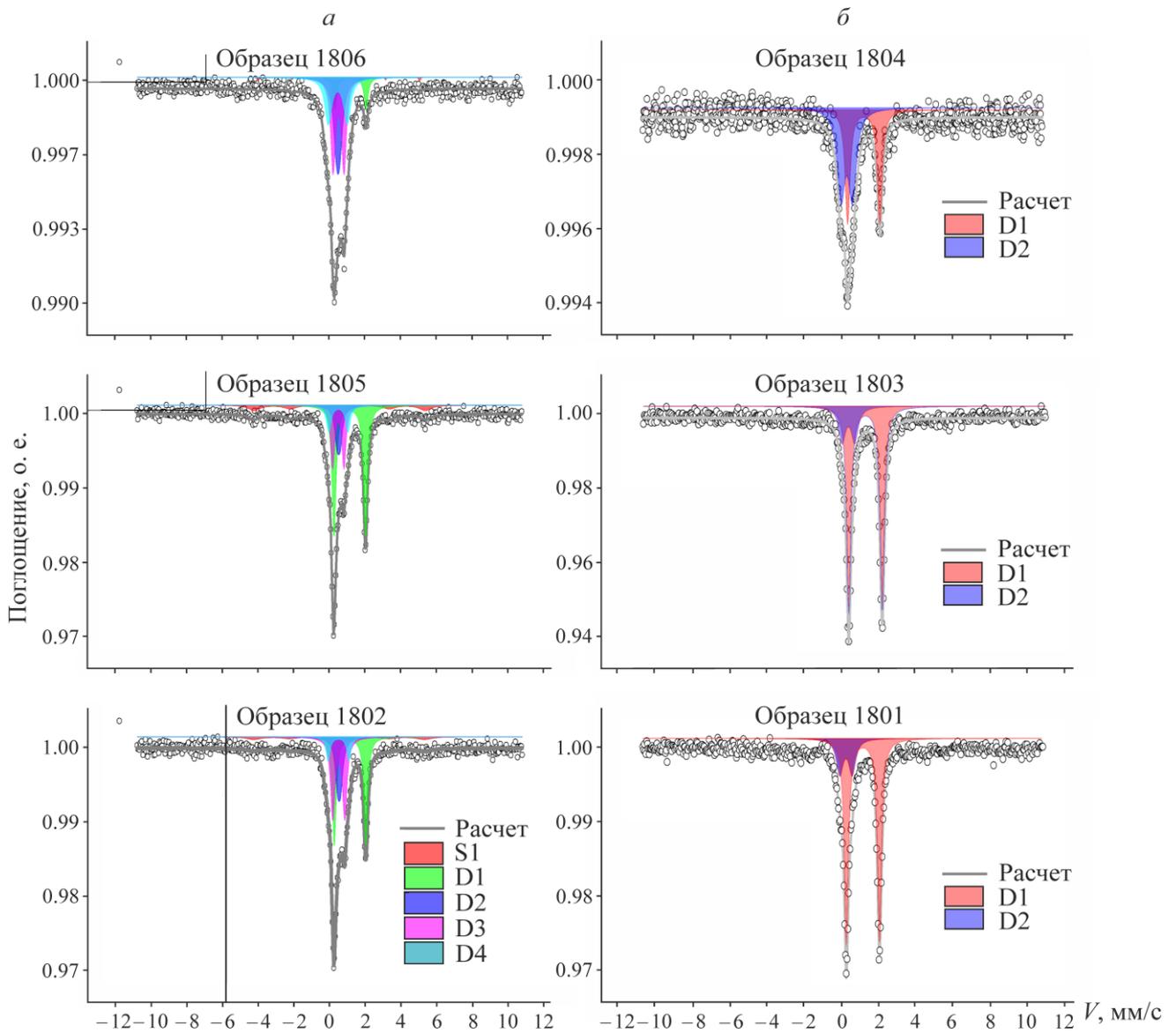


Рис. 3. Мессбауэровские спектры цинкового (а) и свинцового (б) концентратов: образец 1801 — фабричный свинцовый концентрат; 1802 — фабричный цинковый концентрат; 1803, 1805 — магнитный продукт; 1804, 1806 — немагнитный продукт

ТАБЛИЦА 2. Характеристика спектров гамма-резонансной спектроскопии

№ п/п	Химический изомерный сдвиг относительно α -Fe, мм/с	Сверхтонкое поле на ядрах железа, кЭ	Квадрупольное расщепление, мм/с	Ширина мессбауэровской линии на полувывсоте, мм/с	Относительная заселенность позиции, о. е.	Позиция
Образец 1802. Фабричный цинковый концентрат						
S1	0.635	297	0.000	0.990	0.060	Fe1-xS
D1	1.256	—	1.760	0.250	0.360	FeCO ₃
D2	0.645	—	0.160	0.320	0.180	
D3	0.623	—	0.670	0.290	0.310	ZnFeS
D4	0.607	—	1.160	0.260	0.080	
Образец 1805. Магнитный продукт, полученный после разделения цинкового концентрата на высокоградиентном сепараторе						
S1	0.691	298	0.000	0.750	0.100	Fe1-xS
D1	1.254	—	1.760	0.260	0.450	FeCO ₃
D2	0.631	—	0.170	0.310	0.130	
D3	0.611	—	0.630	0.250	0.210	ZnFeS
D4	0.615	—	1.070	0.310	0.110	
Образец 1806. Немагнитный продукт, полученный после разделения цинкового концентрата на высокоградиентном сепараторе						
S1	0.633	281	0.000	0.100	0.020	Fe1-xS
D1	1.284	—	1.760	0.260	0.120	FeCO ₃
D2	0.594	—	0.170	0.420	0.250	
D3	0.622	—	0.610	0.320	0.410	ZnFeS
D4	0.574	—	1.060	0.460	0.200	
Образец 1801. Фабричный свинцовый концентрат						
D1	0.327	—	0.674	0.440	0.210	FeS ₂
D2	1.244	—	1.796	0.280	0.790	FeCO ₃
Образец 1803. Магнитный продукт, полученный после разделения свинцового концентрата на высокоградиентном 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 высокоградиентном сепараторе						
D1	0.341	—	0.616	0.502	0.540	FeS ₂
D2	1.258	—	1.740	0.320	0.460	FeCO ₃

По данным мессбауэровской 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 кластеров, включающих три и более атома. Выявлены линии, отнесенные к атомам железа пирротина и парамагнитного сидерита.

Формы железа в сфалерите исследовались в [29, 30]. Установлена зависимость между долей 1, 2 и 3 атомных форм железа в сфалерите и общим содержанием изоморфного железа [28]. Одновременное существование трех форм имеет место в ограниченном интервале замещения 9–15 % ат. FeS или 5.4–9.0 % мас. Fe. Оценки содержания железа в сфалерите, полученные при гамма-резонансной спектроскопии и рентгеновской дифракции, совпадают.

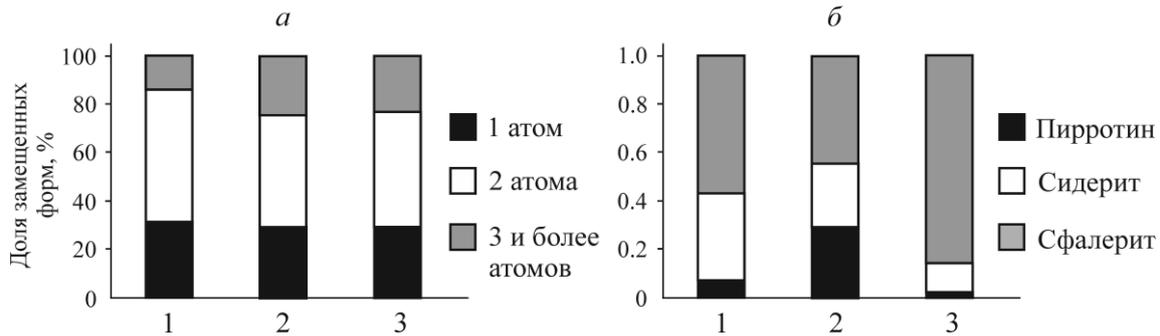


Рис. 4. Распределение железа по кластерным фазам сфалерита (а) и минеральным фазам (б) в продуктах высокоградиентной сепарации: 1 — исходный концентрат; 2 — магнитный продукт; 3 — немагнитный продукт

Распределение по трем формам железа, содержащегося в сфалерите, тождественно для магнитного и немагнитного продуктов (рис. 4а). Поскольку распределение железа по степеням замещения зависит от общего содержания железа в решетке, то содержания железа в сфалерите из магнитного и немагнитного продуктов совпадают в пределах достигнутой точности (рис. 2). Распределение железа по минералам в продуктах магнитной сепарации различается: магнитный продукт обогащен пирротин и сидеритом, а немагнитный — сфалеритом (рис. 4б). Содержание этих минералов в немагнитном продукте снижается, в сравнении с исходным концентратом, в 5.0 и 3.8 раз соответственно, что указывает на основную роль при магнитной сепарации. Переход в магнитный продукт пирротина более выражен, чем сидерита, что определяется разницей их магнитных свойств.

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 [33], большие значения поля присущи моноклинному пирротину. В настоящей работе в магнитный продукт переходит моноклинный пирротин с повышенным значением сверхтонкого поля.

Сведения мессбауэровской спектроскопии свинцового концентрата и продуктов его магнитной сепарации демонстрируют наличие двух железосодержащих фаз: сидерита и пирита. Сфалерит и пирротин не обнаружены, хотя минеральный и рентгенофазовый анализ их фиксирует. Причина этого — пониженное, за пределом чувствительности метода, содержание сфалерита и пирротина в свинцовом концентрате и возможное снижение содержания в нем железа, при котором исчезает дублетная линия, а синглеты маскируются сильными линиями пирита. Определяющую роль при сепарации свинцового концентрата играет сидерит. Доля железа в этой форме возрастает в магнитном продукте до 85 %, в немагнитном — до 46 %.

Содержание железа в сфалерите проконтролировано микронзондовым анализом, в методе автоматизированного минералогического анализа, MLA. Данные MLA TMA в части среднего содержания изоморфного железа в сфалерите соответствуют показателям рентгенофазового анализа и мессбауэровской 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 % (рис. 5). Таким образом, по содержанию железа различаются не только зоны кристалла, но и вскрытые зерна, которые не разделяются при высокоградиентной магнитной сепарации, иначе магнитный продукт имел бы большее содержание железа в решетке, чем немагнитный. Полученные сведения о среднем содержании железа в сфалерите соответствуют данным рентгеноструктурного анализа и мессбауэровской спектроскопии.

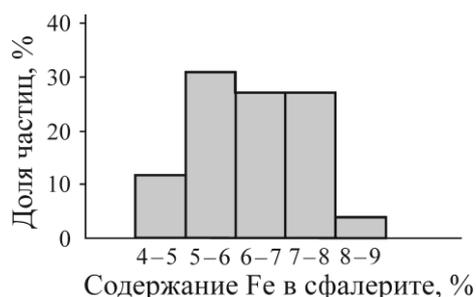


Рис. 5. Распределения содержания изоморфного железа в сфалерите Горевского месторождения по данным MLA

Материалы минералогического исследования указывают на обильное прорастание сфалерита тончайшей вкрапленностью (< 0.005 мм) галенита, пирротина, сидерита (рис. 6). Агрегаты сфалерита сложены гипидиоморфными зернами двойникового строения с размерами 0.01 – 0.50 мм. Выделения галенита размером 0.05 – 3.00 мм чистые. Структурные особенности руд отражают сложный, многофазный генезис, первичный гидротермально-осадочный с последующей трансформацией на этапах прогрессивного и регрессивного метаморфизма.

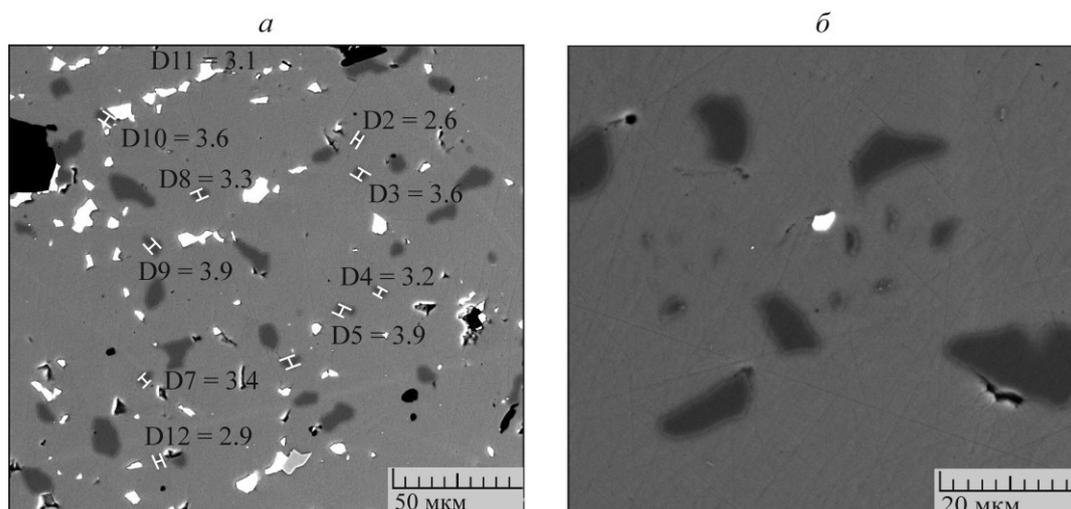


Рис. 6. Электронная микрофотография проб свинцово-цинковой руды. Сфалерит (светло-серый), галенит (белый), включение пирротина (темно-серый). Значения D даны в мкм

Совокупность данных о распределении железа между железосодержащими фазами в продуктах обогащения свинцово-цинковых руд Горевского месторождения, полученных тремя различными методами, свидетельствует о правильности теоретического обоснования генетической связи между сфалеритом и магнитными минералами, а также о природе магнитных свойств ожелезненного сфалерита.

ВЫВОДЫ

Изучены минералого-технологические особенности сфалерита Горевского месторождения применительно к его поведению в условиях высокоградиентной магнитной сепарации методами рентгеноструктурного анализа, мессбауэровской спектроскопии, электронной микроскопии и автоматизированного минералогического анализа. Содержание изоморфного железа в сфалерите свинцового и цинкового флотационных концентратов на 2 – 3 % ниже, чем в сфалерите хвостов флотации, что подтверждает влияние этого параметра на флотационную активность

минерала. С точностью до 0.5% содержание изоморфного железа в сфалерите магнитных и немагнитных продуктов высокоградиентной магнитной сепарации одинаково. Подтверждено наличие в сфалерите различных форм изоморфного железа. 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 (пирротин и сидерит) и отсутствием таковой у галенита. Связь дисперсной вкрапленности пирротина и сидерита со сфалеритом генетически обусловлена процессами распада твердого раствора и цементации дефектов. Вкрапленность магнитных минералов в галените не связана напрямую с генезисом минерала и носит случайный характер. 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, а также не противоречащее полученным экспериментальным данным.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Изоитко В. М.** Технологическая минералогия и оценка руд. — СПб.: Наука, 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, and Yi Pei.** Current situation on flotation of Cu-Pb-Zn sulfide ore, *J. Advances in Engineering Research*, 2018, Vol. 120. — P. 1972–1976.
4. **Jiang C. L., Qu S. S., and 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, *J. Metallurgical Engineering*, 2015. — P. 41–44.
5. **Абрамов А. А.** Флотационные методы обогащения. — М.: МГГУ, 2008. — 710 с.
6. **Кондратьева А. А., Брагин В. И., Бурдакова Е. А., Бакшеева И. И., Глумова А. А.** Совершенствование технологии обогащения полиметаллических руд на основе применения сочетаний реагентов-собирающих // ГИАБ. — 2013. — № 8. — С. 34–39.
7. **Pomianowski A., Szczyra J., Poling G. W., and Leja J.** Influence of iron content in sphalerite-marmatite on copper ion activation in flotation, *Proc. of the 11th Min. Proc. Congr., Cagliari*, 1975. — P. 639–653.
8. **Mukherjee A. D. and Sen P. K.** Floatability of sphalerite in relation to its iron content, *J. Mines, Metals and Fuels*, 1976, Vol. 24, No. 10. — P. 327–330.
9. **Gigowski B., Vogg A., Wierer K., and Dobias B.** Effect of Fe lattice ions on adsorption, electrokinetic, calorimetric and flotation properties of sphalerite, *Int. J. Min. Proc.*, 1991, Vol. 33. — P. 103–120.
10. **Boulton A., Fornasier D., and Ralston J.** Effect of iron content in sphalerite on flotation, *J. Min. Eng.*, 2005, Vol. 18. — P. 1120–1122.
11. **Bulatovic S. M.** Handbook of flotation reagents, Elsevier Sci., 2007. — P. 458.
12. **Gunter C. G.** Electro-magnetic ore separation, Hill Publishing Company, New York, 1909. — P. 193.
13. **Johansson B.** Rening av komplext blykoncentrat med hjälp av starkmagnetisk separation (Purification of complex lead concentrate by high intensity magnetic separation), *Proc. Conf. on Min. Proc.*, Feb., Luleå, 1990. — P. 105–115.
14. **Jirestig J. and Forsberg E.** Magnetic characterization of sulfide ores: examples from Sweden, *J. Magnetic and Electrical Separation*, 1993, Vol. 4. — P. 31–45.
15. **Плотникова А. А., Брагин В. И.** Повышение сортности свинцовых концентратов магнитными методами // Цв. металлы. — 2018. — № 12. — С. 21–26.

16. **Королев Н. А., Венгер М. К., Королдев И. А., Возная А. А.** Использование технологической минералогии при разработке схем обогащения руд // Вестн. СибГИУ. — 2018. — № 1 (23). — С. 27–31.
17. **Ожогина Е. Г.** Технологическая минералогия марганцевых руд Сибири // Сборник научных статей по материалам Российского семинара по технологической минералогии. — Петрозаводск: Карельский НЦ РАН, 2009. — С. 28–32.
18. **Булатов Ф. М.** Типоморфизм и кристаллохимические особенности слоистых силикатов по данным мессбауэровской спектроскопии // Георесурсы. — 2012. — № 6 (48). — С. 3–8.
19. **Xing-Wu Liu, Shu Zhao, Yu Meng, Qing Peng, Albert K. Dearden, Chun-Fang Huo, Yong Yang, Yong-Wang Li, and Xiao-Dong Wen.** Mossbauer spectroscopy of iron carbides: from prediction to experimental confirmation, *Scientific Reports*, 2016, Vol. 6. — P. 1–10.
20. **Pearce I. C., Patrick R. A. D., and Vaughan D. J.** Electrical and magnetic properties of sulfides, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2006, Vol. 61. — P. 127–180.
21. **Богданов О. С.** Справочник по обогащению руд. Т. 2. Основные процессы. — М.: Недра, 1983. — 382 с.
22. **Дир У. А., Хауи Р. А., Эусман Дж.** Породообразующие минералы. Т. 5. Несиликатные минералы. — М.: Мир, 1966. — 408 с.
23. **Рамдор П.** Рудные минералы и их сростания. — М.: Изд-во иностр. лит., 1962. — 1142 с.
24. **Barton P. B. Jr. and Toulmin P.** Phase relations involving sphalerite in the Fe-Zn-S system, *J. Economic Geol.*, 1966, Vol. 61. — P. 815–849.
25. **Геохимия гидротермальных рудных месторождений:** пер. с англ. под ред. Х. Л. Барнса. — М.: Мир, 1982. — 622 с.
26. **Scott S. D. and Kissin S. A.** Sphalerite composition in the Fe-Zn-S system below 300°C, *J. Economic Geol.*, 1973, Vol. 68. — P. 475–479.
27. **Chareev D. A., Osadchii V. O., Shiryaev A. A., Nekrasov A. N., Koshelev A. V., and Osadchii E. G.** Single crystal Fe-bearing sphalerite: synthesis, lattice parameter, thermal expansion coefficient and microhardness, *J. Phys. and Chem. of Min.*, 2017. — P. 287–296.
28. **Benedetto F. Di, Andreozzi G. B., Bernardini G. P., Borgheresi M., Caneschi A., Cipriani C., Gatteschi D., and Romanelli M.** Short-range order of Fe²⁺ in sphalerite by Fe Mössbauer spectroscopy and magnetic susceptibility, *J. Phys. and Chem. of Min.*, 2005, Vol. 32. — P. 339–348.
29. **Wright K. and Gale J. D.** A first principles study of the distribution of iron in sphalerite, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, Vol. 74. — P. 3514–3520.
30. **Lepetit P., Bente K., Doering T., and Luckhaus S.** Crystal chemistry of Fe-containing sphalerites, *J. Phys. and Chem. of Min.*, 2003, Vol. 30, No. 4. — P. 185–191.
31. **Бурдакова Е. А., Кондратьев С. А.** Вклад физической формы сорбции реагентов-собирателей в образование флотокомплекса применительно к сульфидным рудам // Плаксинские чтения–2017. Современные проблемы комплексной переработки труднообогатимых руд и техногенного сырья: материалы Междунар. науч. конф. — Красноярск: СФУ, 2017. — С. 196–199.
32. **Zielinski P. A., Larson K. A., and Stradling A. W.** Preferential deportment at low-iron sphalerite to lead concentrates, *J. Min. Eng.*, 2000, Vol. 13. — P. 357–363.
33. **Kondoro J. W. A.** Mössbauer study of vacancies in natural pyrrhotite, *J. Alloys and Compounds*, 1999, Vol. 289. — P. 36–41.

Поступила в редакцию 18/X 2019

После доработки 10/XI 2019

Принята к публикации 27/XI 2019