

**МИНЕРАЛОГО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПЕРЕРАБОТКИ
УПОРНЫХ ЗОЛОТОМЫШЬЯКОВЫХ РУД УЧАМИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ
(ХАБАРОВСКИЙ КРАЙ)**

И.Ю. Рассказов, М.А. Гурман, Т.Н. Александрова, Л.И. Щербак

*ФГБУН Институт горного дела ДВО РАН, ул. Тургенева 51, г. Хабаровск, 680000;
e-mail: mgurman@yandex.ru*

Поступила в редакцию 10 июня 2013 г.

Приведены результаты минералогических исследований упорных золотомышьяковых руд Учаминского месторождения, выполненных с использованием комплекса взаимодополняющих современных физико-химических методов. Выявленные минералого-технологические особенности пирит-арсенопиритовых концентратов послужили основанием для изучения условий их высокотемпературного окисления. Экспериментально подтверждена эффективность применения ступенчатого обжига (окислительно-сульфидирующего и окислительного) в качестве подготовительной операции к цианированию концентратов и перевода 92.14–95.6 % мышьяка в малотоксичную сульфидную форму. Предложена принципиальная комбинированная схема извлечения золота, сочетающая гравитационное и флотационное обогащение с металлургическим переделом упорных золотомышьяковых концентратов, предусматривающая исключение загрязнений окружающей среды токсичными соединениями мышьяка.

Ключевые слова: упорные руды, флотация, пирит-арсенопиритовые концентраты, ступенчатый окислительно-сульфидирующий и окислительный обжиг, извлечение золота, комбинированная технологическая схема, Хабаровский край.

ВВЕДЕНИЕ

Дальневосточный регион занимает ведущее место в Российской Федерации по добыче золота. По данным Минвостокразвития России, здесь добывается около 50 % благородных металлов страны, они принадлежат к стратегическим полезным ископаемым, служат источником валютных поступлений, используются в базовых отраслях промышленности, их роль сохранится и в перспективе [2]. Общая тенденция развития производства золота на Дальнем Востоке в значительной мере связана с освоением рудных месторождений, несмотря на сложные горно-геологические условия их освоения и повышенные затраты на производство единицы товарной продукции. Анализ динамики погашения и прироста золота показал, что с 2008 г. резко возросла добыча золота из рудных месторождений по сравнению с добычей золота из россыпей. В 2012 г. в ДФО добыто более 109.6 т золота, в т.ч. 75 т – рудного и 34.6 т – россыпного [4, 6]. Однако рост производства сопровождается постепенным истощением запасов богатых и легкообогати-

мых руд и необходимостью вовлечения в переработку сложных по составу, более бедных по содержанию золота упорных руд месторождений с небольшими и средними запасами.

В настоящее время геолого-разведочные работы в Хабаровском крае направлены на доизучение, до-разведку и переоценку запасов и ресурсов на перспективных объектах с упорными рудами, зачастую содержащими значительное количество мышьяка, который осложняет технологические процессы, ухудшает качество продукции, создает опасность загрязнения окружающей среды [12]. Поэтому инвестиционная привлекательность таких объектов для промышленного освоения будет определяться наличием эффективных, экологически безопасных технологий извлечения благородных металлов из руд.

Целью исследований являлось изучение возможности применения окислительно-сульфидирующего и окислительного обжига для вскрытия золота, ассоциированного с сульфидными минералами, и выведения мышьяка в малотоксичной сульфидной форме из пирит-арсенопиритовых концентратов.

ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объекта исследований представлены труднообогатимые золотомышьяковые руды Учаминского месторождения. Данное месторождение расположено в Ульчском районе Хабаровского края в пределах Учаминского рудного узла на водоразделе рек Пильда и Лимури (рис. 1).

Учаминское месторождение открыто М.Ю. Жилиным в 1943 г. Разведочные работы на золото проводились в 1951–1955 гг. А.В. Кочубеем, в 1961 г. – В.Р. Поликановым. Геологические работы в пределах Учаминского рудного узла выполнялись в 1987–1989, 2005, 2007 гг. Технологические испытания руды Учаминского месторождения осуществлялись в 1954 г. в Северо-Кавказском горно-металлургическом институте и в 2002 г. в Дальневосточном институте минерального сырья. По результатам исследований сделан вывод о том, что руда является технологически упорной и применение традиционных схем для ее переработки не может дать вполне удовлетворительных результатов. Повышение извлечения золота из упорного золото-мышьяксодержащего сырья может достигаться применением комбинации обогатительных и металлургических методов [5].

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

При проведении минералогических исследований в настоящей работе использован комплекс взаимодополняющих современных физико-химических методов (оптическая и электронная микроскопия,

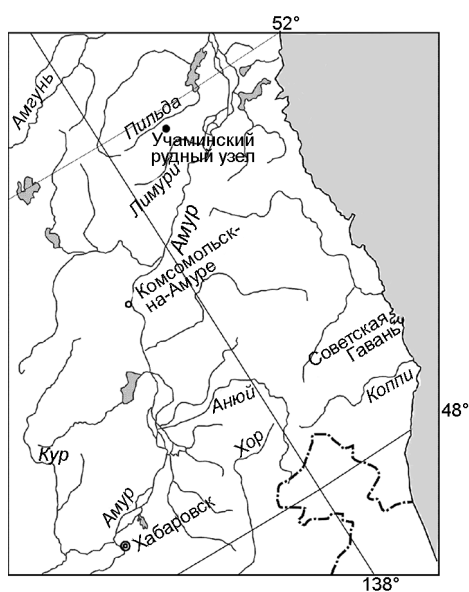


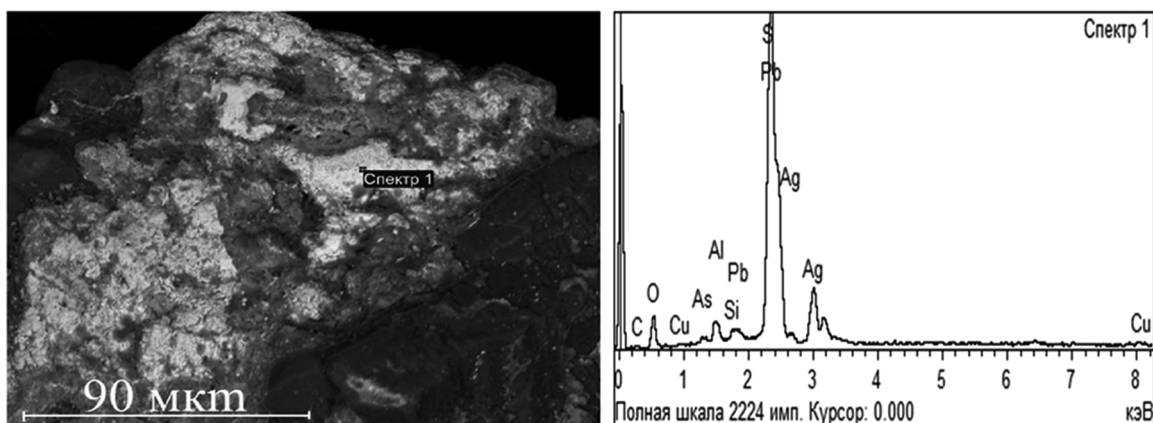
Рис. 1. Географическое положение Учаминского месторождения.

рентгеноспектральный микроанализ, диагностическое выщелачивание), что позволило расширить полученные ранее сведения о технологических свойствах первичных и частично окисленных руд. Количественное определение элементов на разных стадиях обогащения выполнялось с применением пробирного, химического, спектрохимического и эмиссионного спектрального и атомно-абсорбционного анализов. Содержание углерода определялось методами абсорбционно-весового анализа и ИК-детектирования с использованием анализатора общего углерода. Для изучения состава продуктов обжига выполнялся рентгенофазовый анализ. Лабораторные технологические испытания проведены с использованием методов гравитационного и флотационного обогащения; гидрометаллургии (агитационное цианирование и сорбционное выщелачивание) и пирометаллургии (термохимическое вскрытие) по методикам В.И. Зеленова, В.В. Лодейщикова, С.Н. Россовского [3, 9, 11]. Для обработки экспериментальных данных использовались методы математической статистики.

ВЕЩЕСТВЕННЫЙ СОСТАВ РУД УЧАМИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Построение технологической схемы процесса, связанного с металлургией золота, не возможно без предварительного определения минеральных форм золота в руде, рудо- и породообразующих минералов, содержания сульфидов, что предоставляет геологическая наука [10]. Месторождение локализовано в минерализованной зоне дробления углистых алевролитов, глинистых сланцев и песчаников. Жильно-прожилковые руды образуют линейный штокверк в кварцевых, серицит- и хлорит-кварцевых метасоматитах. Рудовмещающие породы трещиноваты, смяты и брекчированы. Исследованные нами на макро- и микроуровне первичные и частично окисленные руды, соответственно, проба 1 и 2, представлены гидротермально-тектоническими брекчиями сложного состава (рис. 2).

В рудах Учаминского месторождения установлено высокое содержание (от 7 до 30 %) сульфидных минералов: арсенопирита, пирита, галенита, халькопирита, сфалерита, пирротина. Формы выделений этих минералов в основном агрегатные, с тесным взаимным прорастанием. Главным ценным компонентом первичных и частично окисленных руд является золото, содержание которого составляет 3.3 и 9.2 г/т, соответственно. Размеры частиц золота, выявленного оптическими и электронно-микроскопическими методами, составляют от 1.7–80 мкм до 0.1–0.5 мм. Определены формы нахождения золота



Элемент	C	O	Al	Si	S	Cu	As	Ag	Pb	Итого
Весовой %	2.63	12.81	1.46	0.89	11.98	1.41	0.91	13.79	54.12	100
Атомный %	11.52	42.09	2.84	1.66	19.63	1.16	0.64	6.72	13.73	

Рис. 2. Гидротермально-тектоническая брекчия сложного состава.

Спектр 1 – галенит с включениями и примесями серебра, меди, мышьяка.

и характер его связи с компонентами руды для прогнозирования показателей извлечения золота. Рациональным анализом установлено, что в пробах 1 и 2 присутствует 9.6 и 34.64 % золота, соответственно, в виде свободных зерен с чистой поверхностью; 0.72 и 3.92 % Au ассоциировано с окисленными минералами железа, карбонатами, покрыто пленками; в породообразующих минералах в тонковкрапленном состоянии присутствует 2.55 и 1.13 % Au. Значительная часть золота – 61.07 и 32.10 % – ассоциирована с сульфидными минералами проб 1 и 2, соответственно, и, вероятно, представлена тонковкрапленными и дисперсными формами, и потому может быть извлечена только после специальной химической подготовки, связанной с окислением сульфидов для вскрытия такого золота. Главными рудными минералами в пробе 1 являются арсенопирит (16.78 %) и пирит (8.46 %), в руде присутствуют галенит (1.65 %), пирротин (1.39 %), халькопирит (0.41 %), сфалерит (0.05 %); в пробе 2 установлены арсенопирит (3.68 %), пирит (2.61 %). Сrostки пирита, арсенопирита и галенита составляют 6.54 %. Содержание золота в этих минералах составляет: арсенопирит – 13.75 и 27.11 г/т, пирит – 9.45 и 9.55 г/т, галенит – 2 и 6.68 г/т, соответственно, в пробах 1 и 2; в халькопирите и сфалерите обеих проб – 8 г/т.

Серебро в рудах присутствует в виде тонкой вкрапленности в сульфидных минералах. По данным спектрального анализа, в галените содержится до 1 % Ag, серебром обогащены арсенопирит, пирит, сфалерит, халькопирит. По данным атомно-абсорбционного анализа, содержание серебра в пробах составляет 100

г/т. Руды Учаминского месторождения характеризуются высоким содержанием мышьяка – 6.3 и 10 % в пробах 1 и 2, соответственно. Основным носителем мышьяка является арсенопирит, примесь его выявлена в большинстве рудных минералов. В пробе 2 наряду с основными сульфидными минералами отмечены сложные сульфосоли, содержащие сурьму (буланжерит, бурнонит, джемсонит). Присутствие минералов сурьмы является характерным признаком технологической упорности руды. Проба 2 отличается присутствием лимонита, скородита, церуссита, англезита; арсенопирит покрыт корочками скородита, на галените выявлены покрытия церуссита, по пириту развивается коррозия лимонита.

Электронно-микроскопическим анализом установлено крайне неравномерное распределение углеродистого вещества в рудах. Оно концентрируется по трещинам во вмещающей массе и рудных минералах в виде гнезд и прерывистых прожилков (рис. 3, 4). Содержание органического углерода ($C_{орг.}$), по данным химического анализа, в пробе 1 составляет 0.238 %, в пробе 2 – 0.225 %. Источником углерода являются рудовмещающие углеродистые алевролиты. Из других компонентов, осложняющих технологию переработки руд, присутствуют свинец (1.1–0.81 %), цинк (0.86–0.21 %), медь (0.13–0.09 %), сурьма установлена в галените (1 %), арсенопирите (0.02–0.4 %), сфалерите (0.01 %).

В результате изучения вещественного состава руд установлены основные причины их технологической упорности к процессу цианирования: тонкая вкрапленность золота в арсенопирите и пири-

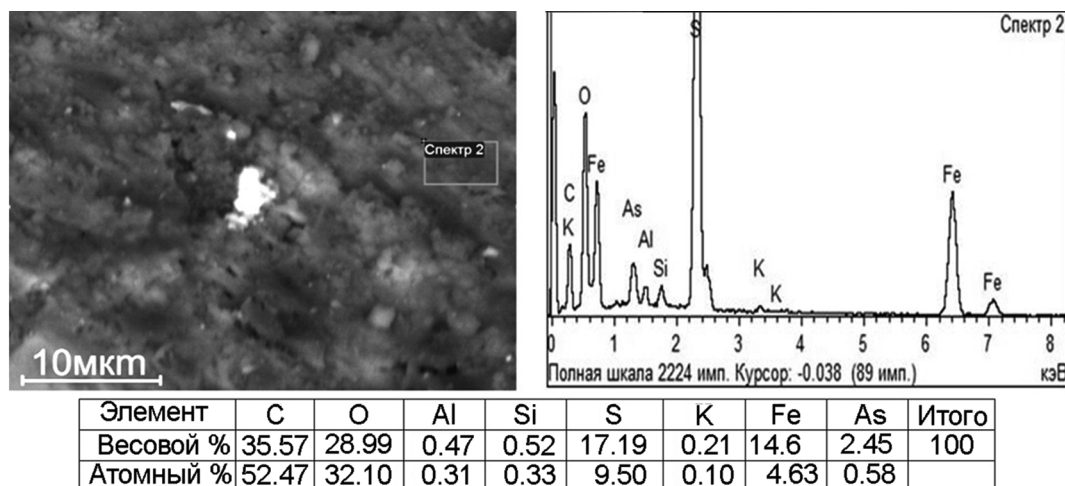


Рис. 3. Гнезда и прерывистые прожилки углистого вещества в руде.

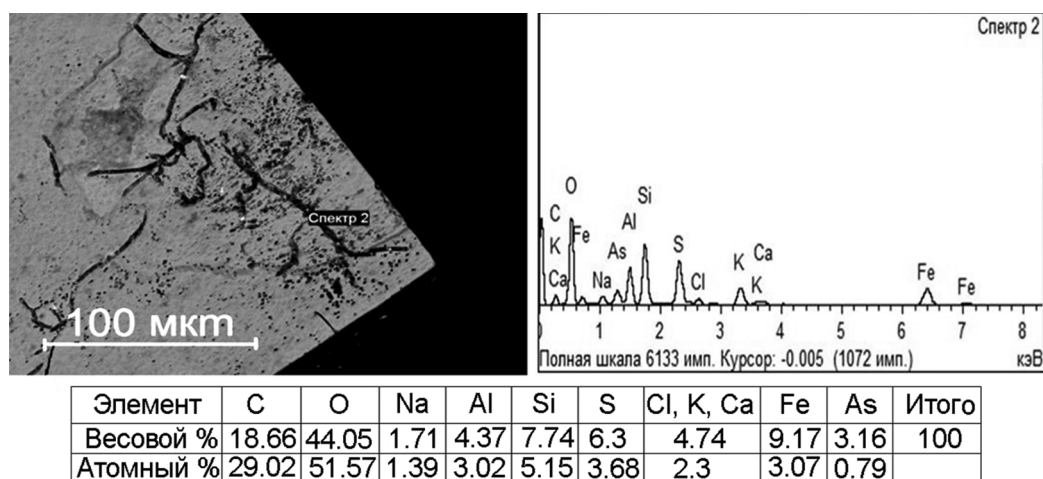


Рис. 4. Углистые образования в трещинах пирита.

те; присутствие минералов мышьяка, железа, меди, сурьмы, являющихся химическими депрессорами золота; наличие природного углистого вещества. Поэтому переработка сложных золотомышьяковых руд Учаминского месторождения может осуществляться по комбинированным схемам, сочетающим гравитационное и флотационное обогащение с получением сульфидных золотомышьяксодержащих концентратов и пиро- или гидрометаллургические процессы для извлечения золота [1, 13].

РЕЗУЛЬТАТЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

При переработке первичной и частично окисленной руд коллективной флотацией получены концентраты с содержанием золота 20.27 и 33.23 г/т и значительным количеством мышьяка 20.27 и 14.58 %, соответственно. При исследовании мономинеральных фракций, выделенных из флотокон-

центратов, электронной микроскопией установлено, что арсенопирит содержит примеси меди, сурьмы, серебра; пирит, галенит, сфалерит содержат серебро, мышьяк, сурьму, медь. Полученные результаты хорошо согласуются с данными химического анализа концентратов (табл. 1).

Особенностью полученных флотационных пирит-арсенопиритовых концентратов, по данным минералогического анализа, является соотношение арсенопирита и пирита в их составе. В концентрате пробы 1 содержание арсенопирита составляет 78 %, пирита – 15 %; в концентрате пробы 2 – арсенопирита – 70 %, пирита – 20 %. Присутствие значительного количества пирита в концентратах может создавать дополнительные возможности сульфидирования мышьяксодержащих соединений [7] за счет образования диоксида серы и элементарной серы в процессах высокотемпературного окисления арсенопирита и пирита.

Таблица 1. Химический состав флотационных концентратов.

Концентрат			Массовая доля компонентов, %						
	Au, г/т	Ag, г/т	S	As	Sb	Cu	Pb	Zn	Sn
Проба 1	20.27	199.8	32.77	20.27	0.08	0.32	1.99	1.83	0.04
Проба 2	33.23	207.8	28.67	14.58	0.04	0.22	0.45	0.95	0.04

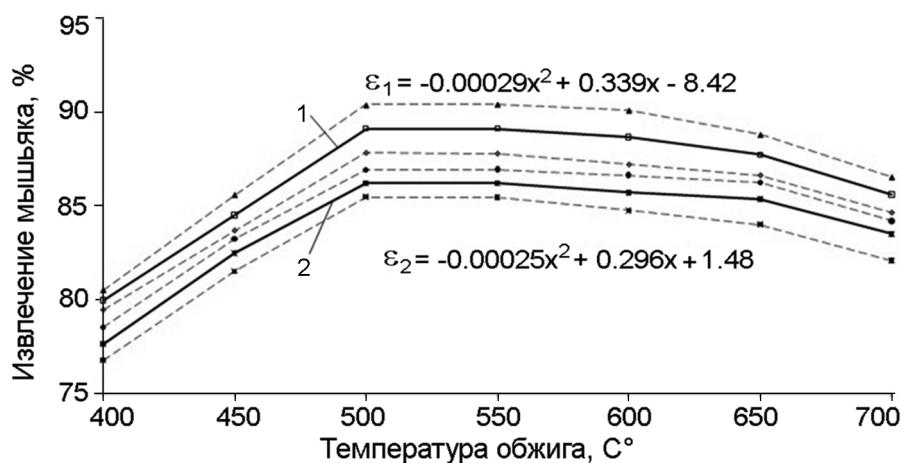


Рис. 5. Зависимость извлечения мышьяка в газовую фазу от температуры окислительно-сульфидирующего обжига при ограниченной подаче кислорода: 1 – из концентратов первичной руды; 2 – из концентратов частично окисленной руды. Сплошными линиями показаны средние значения, пунктирными – доверительные интервалы.

Экспериментальные исследования по окислительно-сульфидирующему обжигу проводились по методике, разработанной ЦНИГРИ [11]. Навеску концентрата (10 г) засыпали в алундовую лодочку, которую устанавливали в кварцевую трубку – реактор – и помещали в трубчатую печь, оснащенную трубками для подачи воздуха и вывода газообразных продуктов через гидрозатвор. Воздух подавали компрессором через ресивер и ротаметр. После завершения эксперимента навеску охлаждали, взвешивали и анализировали на содержание мышьяка. Возгоны сульфидов мышьяка также подвергали химическому анализу. Предварительно проведенные эксперименты обжига концентрата при температуре 700–750 °C без подачи кислорода показали, что извлечение мышьяка в возгоны при этих условиях не превышает 75 %. Зависимости степени извлечения мышьяка в газовую фазу от температуры обжига при ограниченной подаче кислорода представлены на рис. 5.

Параболический характер зависимости извлечения мышьяка в возгоны свидетельствует о наличии оптимальной температуры процесса. Максимальное извлечение мышьяка в газовую фазу достигается в температурном интервале 500–550 °C и составляет 89.1–87 %, соответственно, для первичной и частично

окисленной руды при ограниченном расходе кислорода (0.2–0.25 л/мин).

Химический анализ возгонов после первой степени обжига показал (табл. 2) содержание As – 65.82–69.53 %, что указывает на возгонку мышьяка преимущественно в виде тетрасульфида (теоретическое содержание As в As_4S_4 составляет 70.01 %). Согласно данным минералогического анализа, основным компонентом огарков является пирротин, установлено также присутствие зерен пироарсенопирита, частично сохраняющего форму кристаллов. Для пассивирования пирротина как активного поглотителя цианида и депрессора золота [9] и перевода его в малоактивную форму – гематит – для последующего цианирования проведена вторая степень обжига. При более высокой температуре – 600–650 °C, продолжительности 2 часа и при избытке кислорода дополнительно выводится в возгоны 5.14–6.5 % мышьяка.

Основными составляющими полученных огарков являются оксиды железа. Пористая структура огарков является благоприятной для проникновения выщелачивающих растворов внутрь окисляемых зерен и перевода вскрытого золота в цианистый раствор. Согласно данным электронно-микроскопических анализов, крупность вскрытого золота составляет 0.25–

Таблица 2. Степень удаления и содержание мышьяка в возгонах и огарках.

Наименование продуктов	1 ст. – 500–550 °С – при недостатке O ₂			1 ст. – 500–550 °С – при недостатке O ₂ 2 ст. – 600–650 °С – при избытке O ₂		
	Выход, %	Содержание As, %	Извлечение As, %	Выход, %	Содержание As, %	Извлечение As, %
Проба 1						
Возгоны	25.92	69.68	89.1	27.87	69.53	95.6
Огарки	74.08	2.97	10.9	72.13	1.23	4.4
Концентрат	100.0	20.27	100.0	100.0	20.27	100.0
Проба 2						
Возгоны	18.16	69.85	87.0	20.41	65.82	92.14
Огарки	81.84	2.31	13.0	79.59	1.44	7.86
Концентрат	100.0	14.58	100.0	100.0	14.58	100.0

1.7 мкм. Химический состав огарков, микропористая структура и термически вскрытое золото представлены на рис. 6. После щелочной обработки продуктов обжига цианированием извлекается в раствор 97.18 и 97.94 % золота при остаточном содержании золота в кеках 0.71 и 0.86 г/т, в пробах 1, 2, соответственно.

Таким образом, экспериментально подтверждена возможность применения ступенчатого окислительно-сульфидирующего и окислительного обжига для раскрытия тонковкрапленного и дисперсного золота, выведения 92.14–95.6 % мышьяка из пирит-арсенопиритовых концентратов в виде тетрасульфида и для пассивирования пирротина перед цианированием. Данный метод является весьма перспективным для удаления мышьяка из концентратов в малотоксичной сульфидной труднорастворимой форме, отвечает требованиям экологии и производственной безопасности технологического процесса. Сплавленный в компактные блоки сульфид мышьяка может подвергаться транспортировке и длительному хранению [8].

На основании проведенных исследований для переработки упорных руд Учаминского месторождения разработана принципиальная комбинированная технологическая схема, включающая гравитационное и флотационное обогащение, ступенчатый окислительно-сульфидирующий и окислительный обжиг флотационных пирит-арсенопиритовых концентратов, щелочную обработку продуктов обжига, цианирование кеков выщелачивания и флотационных хвостов. Реализация схемы в лабораторных условиях обеспечивает извлечение золота на уровне 84.3 % из первичных руд и 93.5 % – из частично окисленных и получение мышьяка в ма-

лотоксичной сульфидной форме в виде дополнительной товарной продукции.

ВЫВОДЫ

На основании проведенных минералогических и технологических исследований проб первичной и частично окисленной руды Учаминского месторождения подтверждена упорность данных руд к процессу цианирования. Минералого-аналитическими методами определены формы нахождения золота и характер его связи с компонентами руды для прогнозирования показателей извлечения золота. Установлено, что 61.07 и 32.10 % золота ассоциировано с сульфидными минералами первичной и частично окисленной руды, соответственно, и может быть извлечено только после специальной химической подготовки, связанной с окислением сульфидов для его вскрытия.

Использование комплекса современных физических, физико-химических методов позволило расширить полученные ранее сведения о составе и строении минералов, распределении полезных и вредных компонентов, характере минеральных сростаний и степени высвобождения золота.

Выявленные минералого-технологические особенности полученных флотационных пирит-арсенопиритовых концентратов послужили основанием для изучения условий их высокотемпературного окисления. Присутствие значительного количества пирита в пирит-арсенопиритовых концентратах создает дополнительные возможности сульфидирования мышьяксодержащих соединений в процессах высокотемпературного окисления. Экспериментально подтверждена возможность применения ступенчатого

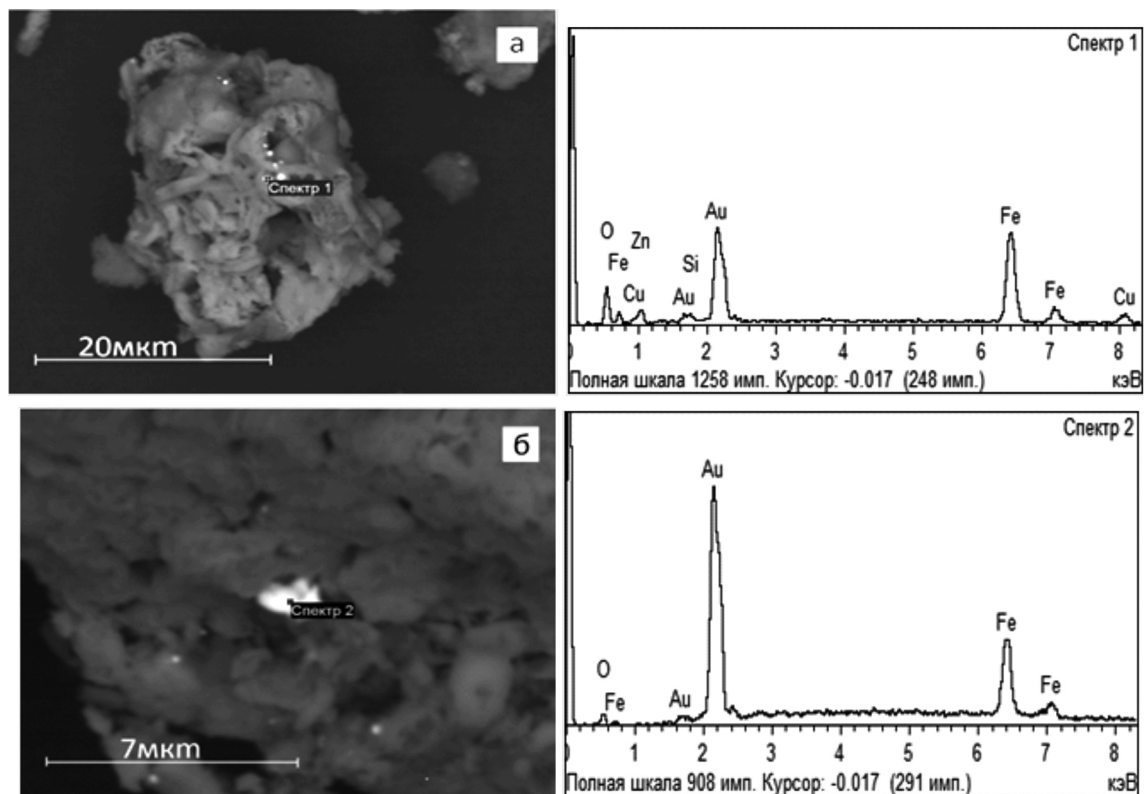


Рис. 6. Вскрытое золото в пористых огарках: а – спектр 1 – $\text{Au}_{16,5}\text{Fe}_{51}\text{O}_{20}\text{Zn}_{10,66}\text{Cu}_{1,8}\text{Si}_{0,04}$; б – спектр 2 – $\text{Au}_{64}\text{Fe}_{32}\text{O}_4$.

окислительно-сульфидирующего и окислительного обжига для раскрытия тонковкрапленного и дисперсного золота и выведения 92.14–95.6 % мышьяка в малотоксичной сульфидной форме из пирит-арсенипиритовых концентратов для их дальнейшего цианирования.

Для извлечения золота предложена принципиальная комбинированная схема, сочетающая гравитационное и флотационное обогащение с металлургическим переделом упорных золотомышьяковых концентратов. Реализация схемы обеспечивает извлечение золота на уровне 84.3 % из первичных руд и 93.5 % – из частично окисленных и предусматривает исключение загрязнений окружающей среды токсичными соединениями мышьяка.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы считают своим долгом выразить признательность д. г.-м. н. Ю.И. Бакулину, являющемуся инициатором и координатором проведения на начальном этапе технологических исследований, представленных в данной работе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект номер 13-05-00422).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Александрова Т.Н., Гурман М.А., Кондратьев С.А. Проблемы извлечения золота из упорных руд юга Дальневосточного региона России и некоторые пути их решения // Физ.-техн. пробл. разраб. полез. ископаемых. 2011. № 5. С. 124–135.
2. Беневольский Б.И. Состояние, проблемы и пути развития минерально-сырьевой базы благородных металлов / Б.И. Беневольский, С.С. Вартамян, А.Г. Волчков, и др. (ЦНИГРИ Роснедра МПР России) // Руды и металлы. 2009. № 1. С. 14–18.
3. Зеленев В.И. Методика исследования золотосодержащих руд. М.: Недра, 1978. 302 с.
4. Золото 2011. Ежегодный доклад Союза золотопромышленников // Золото и технологии. 2012. № 2(16). С. 6–27.
5. Изучение обогатимости руд Учаминского золото-мышьякового месторождения: отчет о НИР по объекту № 961 / М.А. Гурман, Н.Г. Ятлукова. Хабаровск: ДВИМС, 2002. 54 с.
6. Интернет-издание. URL: <http://www.trud-ost.ru>
7. Исабаев С.М. Физико-химические основы сульфидирования мышьяксодержащих соединений / С.М. Исабаев, А.С. Пашинкин, Э.Г. Мильке, М.И. Жамбеков. Алма-Ата: Наука, 1986. 184 с.
8. Копылов Н.И., Каминский Ю.Д. Мышьяк. Новосибирск: Изд-во Сиб. ун-та, 2004. 367 с.
9. Лодейщиков В.В. Технология извлечения золота и серебра из упорных руд / В.В. Лодейщиков. Иркутск: Иригредмет,

1999. 758 с.
10. Меретуков М.А. Геотехнологические исследования для извлечения золота из минерального и техногенного сырья / М.А. Меретуков, В.В. Рудаков, М.Н. Злобин. М.: Горн. книга, 2011. 438 с.
11. Россовский С.Н. Технологическая оценка упорных золото-мышьяковых руд и концентратов. Методические рекомендации № 31 / С.Н. Россовский, И.Д. Фридман, А.И. Никулин, Г.В. Седельникова. М.: ВИМС, 1986. 73 с.
12. Саксин Б.Г. Зональность техногенного загрязнения и ее использование при составлении обзорных прогнозно-экологических карт горнопромышленных территорий / Б.Г. Саксин, М.Б. Бубнова // Тихоокеан. геология. 2006. № 6. С. 7–76 .
13. Dunne R., Levier M., Acar S., Kappes R. Keynote Address: Newmont's contribution to gold technology // World Gold Conference 2009. The Southern African Institute of Mining and Metallurgy, 2009. P. 221–230. URL: <http://www.saimm.co.za>

Рекомендована к печати Н.А. Горячевым

I.Yu. Rasskazov, M.A. Gurman, T.N. Aleksandrova, L.I. Scherbak

Mineralogical-technological peculiarities and prospects of processing of the Uchaminsky deposit resistant gold-arsenical ore (Khabarovsk Region)

Results of mineralogical research of resistant gold-arsenical ores of the Uchaminsky deposit are presented. The research was carried out by a complex of modern complementary physicochemical methods. The revealed mineralogical-technological peculiarities of the pyrite-arsenopyrite concentrates served as a foundation for examination of the conditions of their high-temperature oxidation. The possibility of application of stage oxidation-sulfided and oxidative roasting for uncovering of fine-impregnated gold and removal of 92.14 - 95.6 % of low-toxic arsenic out of pyrite-arsenopyrite concentrates for the following cyanidation has been found experimentally. Principle combined flow diagram for gold extraction is proposed, which includes gravitation and flotation processing with metallurgical extraction of resistant gold-arsenic concentrates, providing exclusion of environment pollution by toxic arsenic compounds.

Key words: resistant ore, flotation, pyrite-arsenopyrite concentrates, stage oxidation-sulfided and oxidative roasting, gold extraction, combined flow diagram, Khabarovsk Region.