

УДК 553.1

Г. Б. ГРИГОРЯН, А. А. ДАВТЯН

ВЕЩЕСТВЕННЫЙ СОСТАВ ШТЕЙНО-ШЛАКО-МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ

Приведены результаты минералогического анализа шлако-штейно-металлических продуктов пирометаллургической переработки золотосодержащего сырья. Золото и серебро свободные и обнаруживаются в штейно-металлическом продукте.

Шлак представлен комплексным соединением окислов кремния, железа, кальция. Штейн включает сульфиды железа, меди с попутными примесями. Сплав представлен металлической медью с примесями железа, никеля в виде зварунта. Приведен ряд данных по процессам минералообразования, разложения, замещения компонентов. Полученные данные найдут непосредственное применение в теории и практике процессов минералообразования в условиях высоких температур при последующем охлаждении огненно-жидких фаз.

При высокотемпературной переработке сульфидной шихты золото и серебро концентрируются в жидких штейно-металлических (основная часть) и шлаковых (незначительная часть) расплавах. Знание вещественного состава указанных продуктов является необходимостью и обусловлено требованием теории и практики пирометаллургических процессов.

В процессе проведенных исследований изучался вещественный состав продуктов (табл. 1) высокотемпературной переработки золотосодержащей сульфидной шихты. Особое внимание было обращено на формы нахождения золота, серебра и пространственное их распределение в продуктах. Исследовали застывшие образцы в виде полированных и прозрачных шлифов. Пользовались также методом селективного химического растворения компонентов непосредственно на поверхности полированного шлифа.

Химический состав изученных продуктов приведен в табл. 1.

1. Шлак плавления—раскристаллизованный продукт с крупными идиоморфными выделениями в основном сложного силиката железа (фаялита). В составе фаялита присутствует незначительное количество окислов магния, кальция, алюминия и других металлов-примесей. В незначительном количестве присутствуют сульфиды и магнетит. Промежутки идиоморфных выделений силиката железа заполнены силикатным стеклом, представляющим в основном комплексное соединение окислов кремния, магния, алюминия, кальция, железа. Силикат железа образует крупные удлиненные, иногда шестоватые, на отдельных участках взаимноориентированные идиоморфные выделения. Редко встречаются короткопризматические, беспорядочно расположенные выделения, размерами в поперечнике до 0,08 мм (рис. 1).

Таблица 1

Химический состав изученных продуктов, % и г/т

Процессы	Продукты	№ про- дукта	Au г/т	Ag г/т	Ni	Co	Cu	S	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO
Плавнение шихты	шлак	1	1,0	11,4	0,47	0,007	0,53	1,06	35,0	30,2	7,1	4,34	6,8
	штейн	2	36,8	33,0	1,2	0,16	1,99	29,6	59,5				
Жидкофазное окисление штейна и осаждение драгметаллов	шлак	3	9,6	15,0	0,005	—	0,75	0,92	40,0	30,44	5,5	3,19	6,52
	обогащенный штейн до осаждения зо- лота, серебра	4	773,0	757,0	22,0	0,64	24,45	22,33	28,0				
	обогащенный штейн после осаждения золота, серебра	5	18,0	21,0	15,35	0,657	53,0	18,35	11,0				
	металлическая медь	6	1160,0	1185,0	7,68	0,28	88,6	0,6	1,5				

Магнетит встречается редко и в виде мелких неправильных выделений размерами до 0,005 мм, а иногда окаймляет сульфидные выделения. Сульфиды представлены в основном пирротинном, редко халькопиритом и борнитом. Распределение этих минералов особое. Как правило, пирротин наблюдается в виде равномерно распределенной тонкой взвеси в силикатном стекле с размерами частиц до 0,005—0,008 мм (рис. 1). После кристаллизации фаялита и магнетита происходит лик-

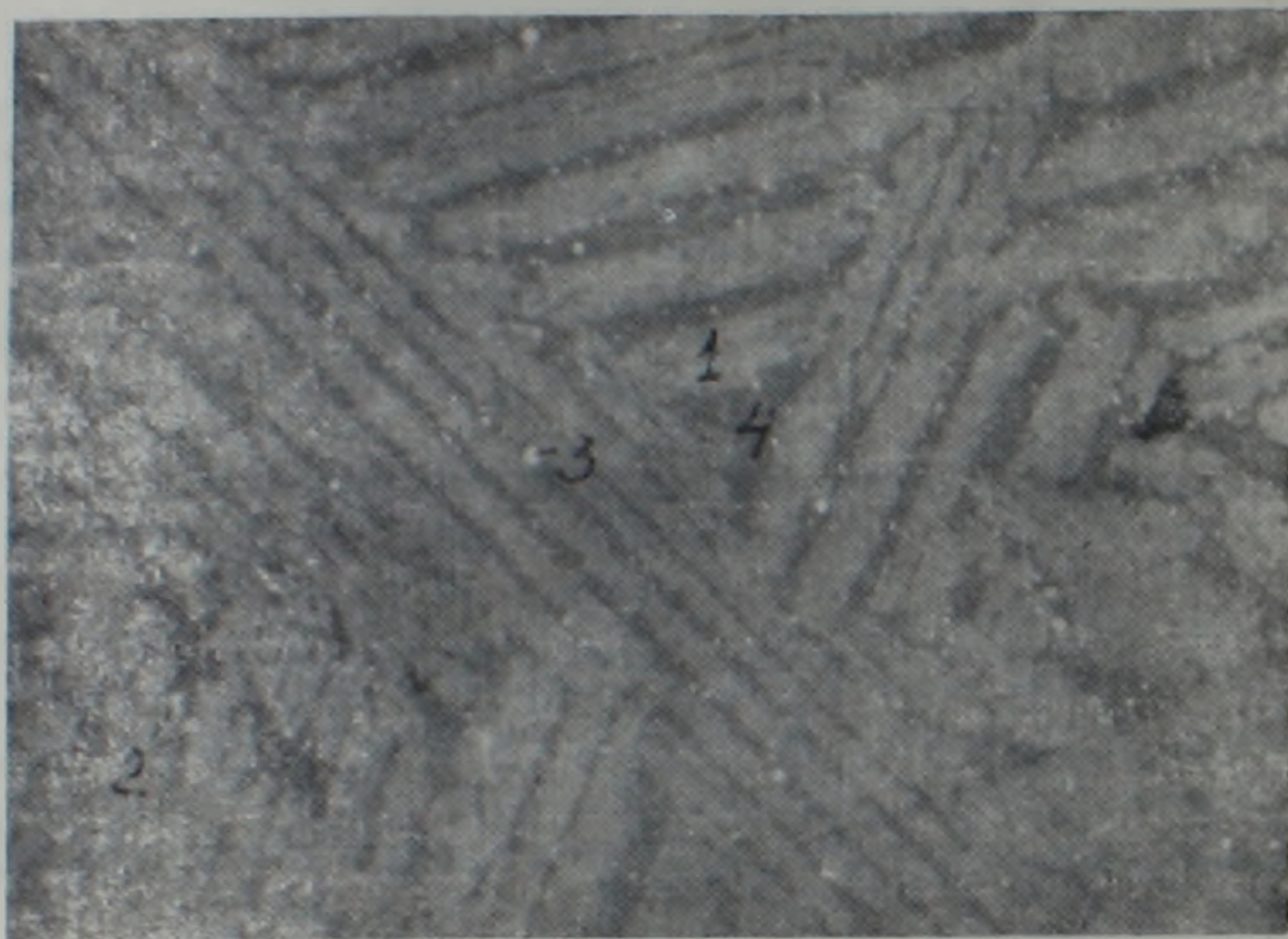


Рис. 1. Микроструктура шлака плавления. 1—фаялит, 2—магнетит, 3—пирротин, 4—стекло. Пол. шл. Ув. 250 х.

вационное выделение пирротина из остаточного шлакового расплава при его охлаждении. Халькопирит и борнит в шлаке наблюдаются в единичных зернах размерами до 0,02 мм, в неправильной или округлой форме. В отличие от пирротина, который обнаруживается в силикатном стекле, халькопирит и борнит наблюдаются также и в фаялите. Пространственное расположение основной массы сульфидов относительно шлакообразующих компонентов обособленное (разобщенное). Следовательно, в шлаковой массе они находятся в виде механических включений (запутанных частиц). Предполагается также присутствие сульфидных тонкодисперсных частиц, механически внедренных в шлаковую массу в виде включений и сростков с различными шлаковыми минералами. Включения и сростки трудно обнаруживаются. Окислы алюминия, кальция, магния и частично железа с кремнеземом образуют силикатное стекло, которое можно представить в виде комплексного соединения типа $(Ca, Mg, Fe)_m \cdot (Al, Fe)_n \cdot (SiO_2)_k$.

Из-за незначительного содержания золота, серебра в шлаковой массе (табл. 1) они под микроскопом не обнаруживаются. Возможно,

что указанные металлы связаны с шлако-сульфидными минералами в виде тонкодисперсных механических включений и сростков, рассеянных по всей шлаковой массе, где могут образовать интерметаллические соединения типа: $Au_m \cdot Ag_n$; $Me_m \cdot Au_n$; $Me_m \cdot Ag_n$.

В минеральном составе шлака установлены: фаялит—80—85%, пирротин—3—4%, халькопирит+борнит до 1%, силикатное стекло и магнетит—10—15%. Расчетный рациональный состав шлака (%): 63,15 $(FeO)_2 \cdot SiO_2$; 17,1 $MgO \cdot SiO_2$; 3,61 $Al_2O_3 \cdot SiO_2$; 9,18 $(CaO)_5 \cdot (Al_2O_3)_3$; 0,313.

Железо находится в виде магнетита и сульфидов.

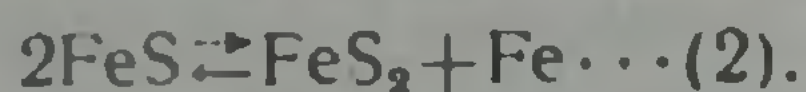
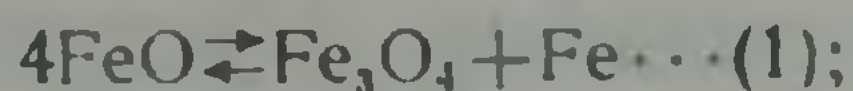
2. *Штейн плавки*: основная масса представлена пирротинном, в котором в незначительном количестве присутствуют магнетит, халькопирротин ($CuFeS_2 \cdot nFeS$), борнит, металлическое железо и серебро в виде мелких включений и точек. Магнетит встречается в виде идиоморфных и неправильных выделений с размерами частиц до 0,05—0,08 мм.

Наблюдаются также тонкие волосовидные прожилки магнетита, мощность которых не превышает 0,003—0,005 мм (рис. 2).



Рис. 2. Микроструктура штейна плавки. 1—пирротин, 2—магнетит, 3—металлическое железо. Пол шл. Ув. 250 х.

Металлическое железо образуется при охлаждении штейна в результате распада закиси и сульфида железа по реакциям:



Уравнения изобарных потенциалов этих реакций, выведенные нами, имеют вид:

Для реакции (1) и твердого состояния компонентов

$$\Delta Z_1^0 = -9700 + 10,8T \dots (1);$$

для реакции (1) и жидкого состояния компонентов

$$\Delta Z_1^0 = -16700 + 13,4T \dots (2);$$

для реакции (2) и жидкого состояния сульфида железа

$$\Delta Z_2^0 = -12220 + 15,57T \dots (3).$$

Согласно приведенным уравнениям распад закиси и сульфида железа начинается с 597°C (по уравнению 1); 977°C (по уравнению 2); 517°C (по уравнению 3) и более низких температурах. Тонкие прожилки магнетита в трещинах пирротина (рис. 2) образуются за счет окисления закиси и сульфида железа кислородом воздуха и распадом закиси железа по реакции (1) при охлаждении штейна. Данный вывод обоснуется также наличием металлического железа в приконтактных участках зерен магнетита с пирротином. Это особенно наглядно видно в участках трещин пирротина, где магнетит и металлическое железо в прожилках встречаются совместно (рис. 2). Металлическое железо, продукт реакции (2), наблюдается также в самом пирротине в виде выделений округлой и неправильной формы с размерами частиц до 0,005 мм.

Борнит и халькопирротин образуют единичные включения в пирротине с размерами частиц до 0,003—0,008 мм. В полях пирротина обнаружено металлическое серебро, золото в виде мелких точек с размерами частиц от 0,001 до 0,005 мм. Обнаружено также червовидное выделение золота размером до 0,002 мм. В полях пирротина обнаружены мелкие выделения сульфидов никеля с размерами частиц от 0,005 до 0,008 мм. Предполагается, что никель при высоких температурах в штейне представлен в виде хизлевудита. По мере охлаждения он может разлагаться по реакции:



Таким образом, в охлажденной пробе никель представлен в виде миллерита.

Установленный минеральный состав штейна: пирротин—90—93%, магнетит—3—4%, халькопирротин+борнит—2%, металлическое железо со следами металлического серебра 2%. По данным минералогического и химического анализов установлен следующий расчетный минералогический состав штейна: пирротин—74,955%; халькопирит—4,03%; борнит—0,975%; магнетит—11,7%; металлическое железо—2%.

3. Шлак окисления штейна. Представлен фаялитом, магнетитом, вюститом. Обнаружены сульфиды, металлическое железо и серебро. Фаялит образует ориентированные и беспорядочно расположенные шестоватые кристаллы с размерами в поперечнике до 0,015 мм. Местами он образует своеобразную решетчатую структуру (рис. 3). Промежутки кристаллов фаялита заполнены шлаковым стеклом. Из разнообразных форм выделения магнетита наиболее характерной является идиоморфное выделение с размерами частиц от 0,03 до 0,2 мм.

Магнетит в шлаковой массе распределяется неравномерно. Наблюдаются как единичные выделения, так и скопления. Он обнаруживается также в выделениях вюстита. Образование магнетита в вюстите происходит по реакции (1). Кристаллизация магнетита завершается дендритообразными выделениями в шлаковом стекле в промежутках зерен фаялита. Обнаруживаются раздробленные зерна хромита, окаймленные магнетитом.

Сульфиды представлены округлыми выделениями с размерами частиц 0,015—0,03 мкм в виде твердых растворов пирротина, халькозина, ковеллина, местами с борнитовыми включениями. Пирротин наблю-

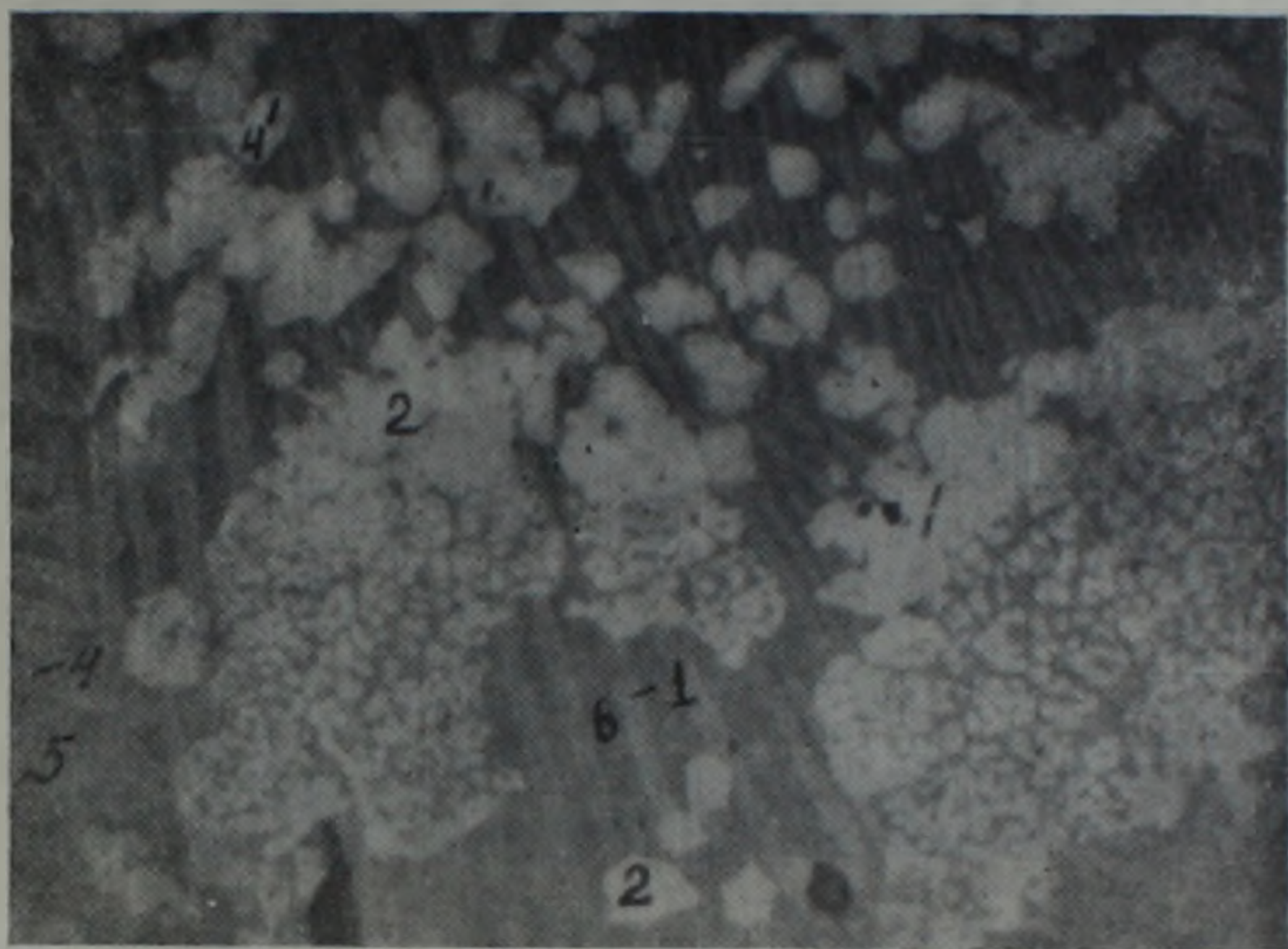


Рис. 3. Микроструктура шлака окисления. 1—фаялит, 2—магнетит, 3—сульфиды, 4—металлическое железо, 5—металлическое серебро, 6—стекло. Пол. шл. Ув. 250 х.

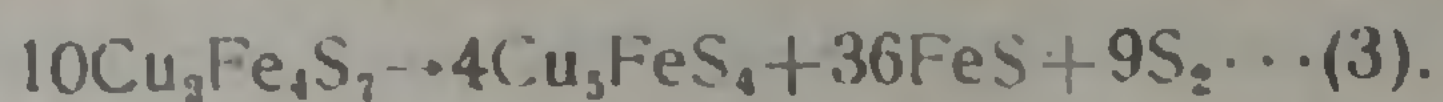
дается только в шлако-силикатном стекле. Халькозин, ковеллин, борнит обнаруживаются во всех шлаковых минералах. В выделениях магнетита и фаялита обнаружены металлическое железо, золото и серебро в виде мелких точечных выделений размерами до 0,001 мкм.

Установлен следующий минеральный состав шлака: фаялит—40—45%; шлакостекло—35—40% (комплексное соединение алюминия, кальция, магния); магнетит—10—12%; сульфиды—2—3%; железо, серебро—следы. Расчетный состав шлаковых минералов(%): 46,18— $(\text{FeO})_2 \cdot \text{SiO}_2$; 16,29— $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$; 7— $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$; 8,74— $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$; 20,5— Fe_3O_4 .

4. Обогащенный штейн до осаждения золота и серебра.

Представлен валлериитом и твердым раствором борнита-халькозина. По сравнению с борнит-халькозиновым твердым раствором, валлериит характеризуется однородностью (рис. 4).

При охлаждении штейна происходит распад валлериита по реакции:



В массе сульфидов наблюдаются незначительное количество магнетита в виде неправильных включений с размерами частиц до 0,004 мм; мелкие включения металлической меди с размерами частиц до 0,03 мм и довольно разнообразные формы металлического железа (дендриты, неправильные выделения, волосовидные прожилки с размерами частиц 0,01—0,10 мм). Золото и серебро представлены металлическими фазами. Серебро распределено неравномерно и наблюдается в виде мелких

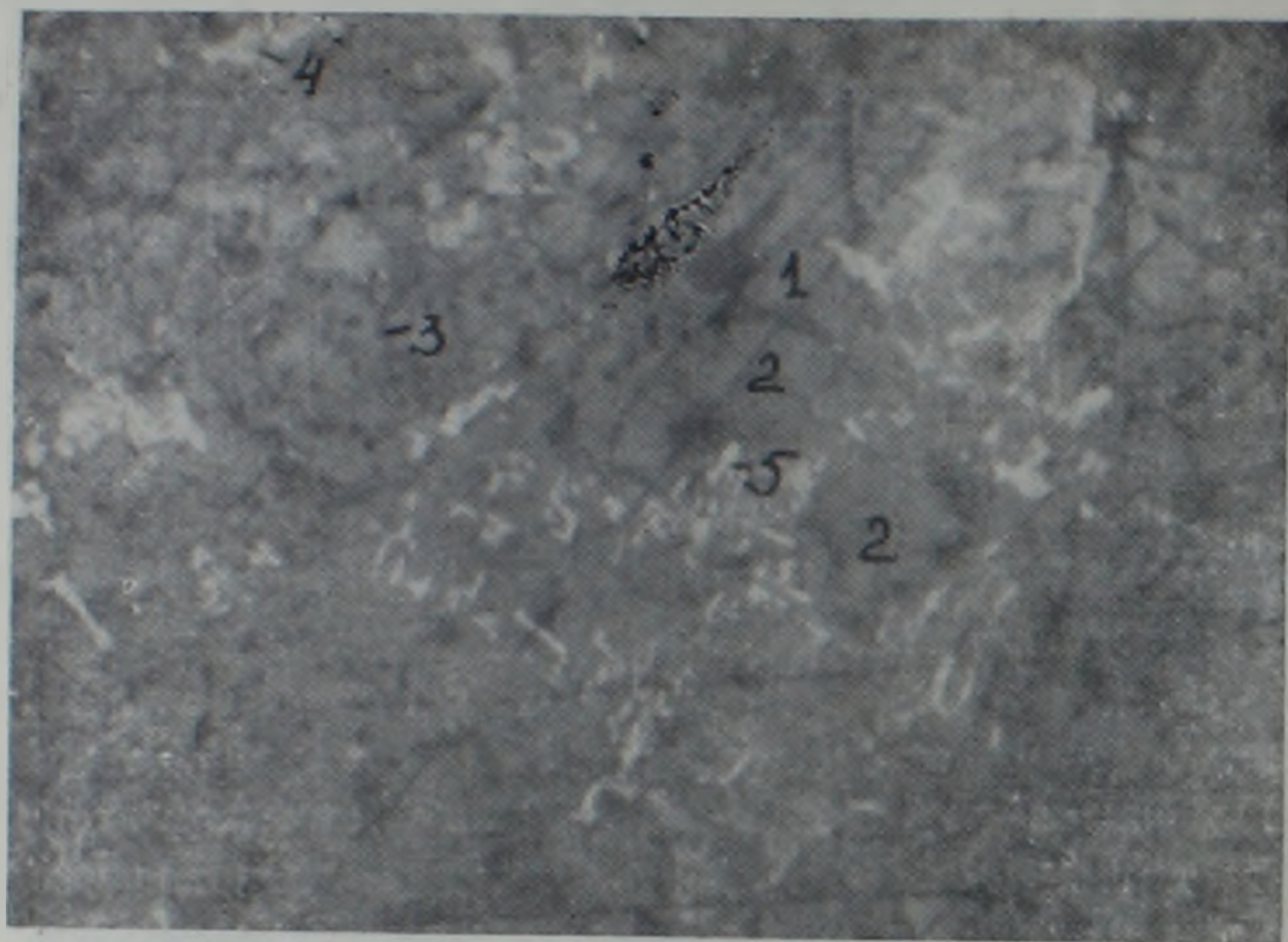


Рис. 4. Микроструктура богатого штейна до осаждения золота, серебра. 1—валлеринит. 2—борнит-халькозиновый твердый раствор. 3—магнетит, 4—металлическая медь, 5—металлическое железо. Пол. шл. Ув. 250 х.

точечных выделений размерами до 0,01 м.к. Лишь после травления шлифа, золото наблюдается в виде тонкой эмульсии, чаще всего на участках металлической меди, железа и реже в полях сульфидов. Из сказанного следует, что золото в штейновой массе свободное и входит в состав металлической фазы. Поэтому до травления оно не наблюдается. После травления, поскольку прочие компоненты поверхностного слоя шлифа растворяются и удаляются, а золото не растворяется, то оно вскрывается и обнаруживается. Из выявленных данных также следует, что золото концентрируется в основном в плотной фазе, в данном случае в сплаве металлической меди.

Выявленный минеральный состав штейна следующий: валлеринит—25—30%; борнит—15—20%; борнит-халькозиновый твердый раствор—25—30%; металлическое железо—5—7%; металлическая медь—2—3%; магнетит до 1%; следы металлического золота и серебра.

5. Обогащенный штейн после осаждения золота и серебра. Рассмотрены три шлифа из разных мест одной пробы. Минеральный состав (табл. 2) трех шлифов практически одинаковый. Они отличаются количественными и структурно-текстурными особенностями. Выявлены два разных по структуре сплошных поля: первое—поле металлического железа с включениями сульфидов и второе—сульфидов с включениями металлического железа (рис. 5). Сульфидное поле представлено в основном выделениями валлериита, борнита, борнит-халькозинового твердого раствора часто с выделениями халькозина.

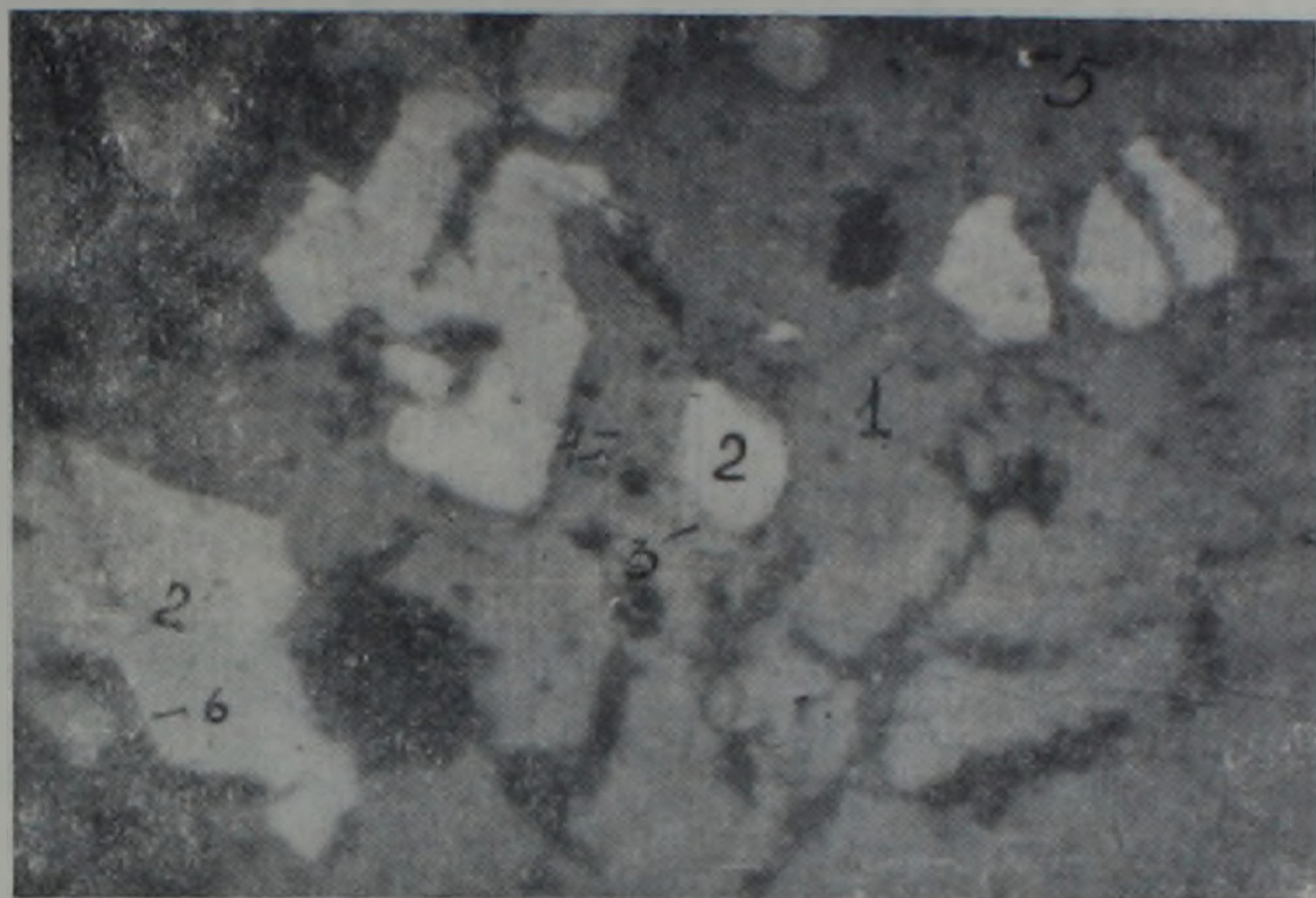


Рис. 5. Микроструктура богатого штейна после осаждения золота, серебра. 1—сульфиды, 2—металлическое железо, 3—металлическая медь, 4—магнетит, 5—серебро, 6—золото. Пол. шл. Ув. 250 х.

Металлическая медь обнаружена в полях сульфидов, металлического железа и на их контакте. В железе медь представлена в виде прожилков и неправильных выделений размерами 0,005—0,03 м.м. В сульфидах медь образует мелкие неправильные выделения. В приконтактных участках медь образует сплошную или прерывистую каемку на металлическом железе. Иногда наблюдаются сплошные участки металлической меди, где редко имеются мелкие включения халькопирротина. Редко в массе сульфидов наблюдаются мелкие включения магнетита и точечные выделения металлического серебра.

Поскольку осаждение золота и серебра из обогащенного штейна производится металлической медью, то железо может выделяться также по реакции:



Сопоставление выявленных структурных данных обогащенных штейнов показывает, что штейн после осаждения золота и серебра от-

личается от штейна до осаждения резким снижением в нем содержания валлернита, борнита и резким повышением содержания металлической фазы железа с примесями.

Из табл. 2 видно, что минералы в шлифах распределены неравномерно. Все это говорит о неоднородности микроструктуры штейна.

Таблица 2

Минеральный состав штейна, %

№№ п/п	М и н е р а л ы	Ш л и ф ы		
		1	2	3
1	Железо с примесями	55—60	45—50	7—10
2	Борнит-халькозиновый твердый раствор	30—35	30—35	45—50
3	Борнит	2—3	1—2	1—2
4	Валлернит	до 1	3—5	20—25
5	Халькопирротин	до 1	следы	следы
6	Медь с примесями	1—2	5—7	3—5
7	Магнетит	следы	следы	5—7
8	Серебро	"	"	следы

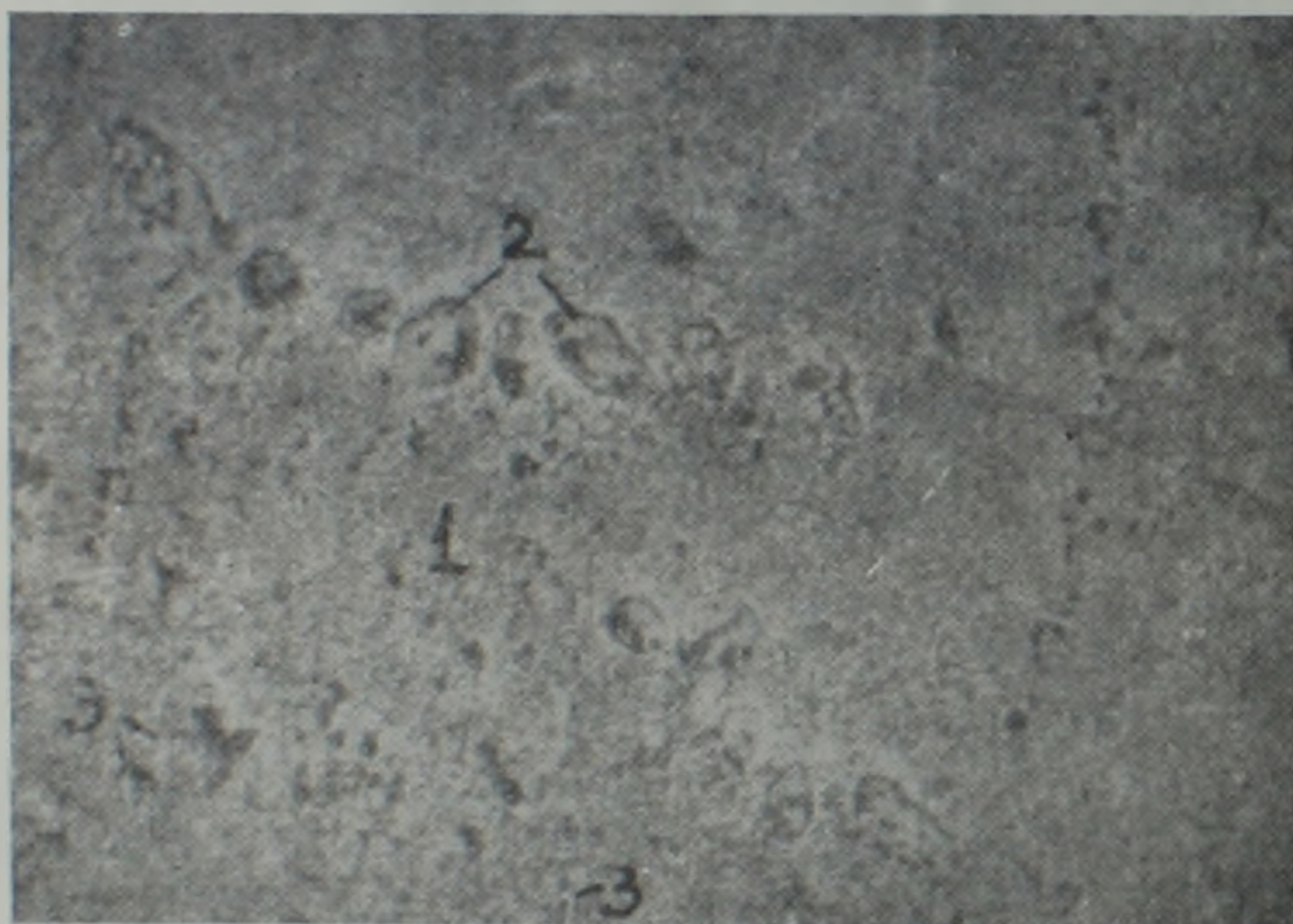


Рис. 6. Микроструктура металлической меди. 1—металлическая медь, 2—металлическое железо, 3—серебро. Пол. шл. Ув. 90 х.

6. Золотосодержащий сплав меди. Представлен в основном металлической медью с железо-никелевыми включениями типа—Fem·Nip. Этот минерал (аваруит) средней твердости, анизотропен, серо-белого цвета, неправильной или округлой формы. Размеры частиц 0,08—0,8 мм. Аваруит распределен неравномерно, его содержание уменьшается начиная с периферии шлифа к его центру от 12—15 до 7—10%. В ава-

рунте и в полях металлической меди наблюдаются точечнообразные выделения металлического серебра. Металлическое золото обнаруживается в виде тонкой эмульсии после травления шлифа концентрированной азотной кислотой (рис. 6).

Ереванский политехнический
институт им. К. Маркса

Поступила 13.VI 1980.

Գ. Բ. ԴՐԻԳՈՐԻԱՆ, Ա. Ա. ԴԱՎԹՅԱՆ

ՇՏԵՅՆ—ԽԱՐԱՄ—ՄԵՏԱՂԱԿԱՆ ԱՐԳԱՍԻՔՆԵՐԻ ՆՅՈՒԹԱԿԱՆ ԿԱԶՄԸ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Հոգվածում ներկայացված են ոսկի պարունակող հումքի հրամետալուրգիական մշակմամբ ստացվող խարամային, շտեյնային և մետաղական նյութերի հանքաքանական վերլուծության արդյունքները:

Ըստ նյութական կազմի խարամները բնորոշվում են սիլիցիումի, կալցիումի, երկաթի և մագնեզիումի օքսիդների կոմպլեքսային միացություններով, ինչին քանակությամբ ուղեկցող տարրերի խառնուրդով: Շտեյններում կենտրոնանում են երկաթի, պղնձի և մասամբ նիկելի կոմպլեքսային միացությունները: Հրամետալուրգիական մշակման վերջնական արդյունք հանդիսացող պղնձի համաձուլվածքը ներկայացված է մետաղական պղնձի հոծ զանգվածով, հաճախակի հանդիպող երկաթ-նիկելային միացության (ավարուիտի) ներփակումներով:

Ուսումնասիրված են յուրաքանչյուր ստացված նյութում ոսկու և արծաթի տարածական տեղաբաշխման հարցերը:

Հանքաքանական և ջերմադինամիկական վերլուծության մի շարք տվյալներով հաստատվում է, որ բարձր ջերմաստիճանային հալոցքային սիստեմներում, սառեցման ընթացքում ոսկու և արծաթի հիմնական զանգվածը կենտրոնանում է համեմատաբար բարձր տեսակարար կշիռ ունեցող խիտ ֆազներում, տվյալ դեպքում մետաղական պղնձի համաձուլվածքում: Ոսկին և արծաթը ավելի փոքր քանակություներով հայտնաբերված են նաև երկաթ-պղնձային հարստացված և մասամբ էլ աղքատ շտեյններում: Ընդ որում, նրանք հիմնականում կենտրոնացված են շտեյններում գտնվող մետաղական պղնձի և ավելի քիչ՝ մետաղական երկաթի ներփակումներում:

G. B. GRIGORIAN, A. A. DAVTIAN

MATERIAL COMPOSITION OF MATTE-SLAG-METALLIC PRODUCTS

Abstract

The results of auriferous raw materials pyrometallurgic processing matte-slag-metallic products mineralogical analysis are brought. Gold and silver are in a free form and are revealed in the matte-metallic product.

The slag is presented by the complex compound of silicon, iron and calcium oxides. The matte includes iron and copper sulphides with incidentally admixtures. The alloy is presented by metallic copper with admixtures of iron, nickel as avaruite. Some data are brought on the mineral formation processes as well as on the components decomposition and substitution. The obtained data are able to be directly applied in the mineral formation processes theory and practice under the high temperature conditions during subsequent cooling of the liquid-molten phases.