

УДК 579.66 : 553.43(477.82)

Г.Г. Сидякина, Т.В. Носальская

МИНЕРАЛОГО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ТИПЫ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ РУД В ВУЛКАНИТАХ ВОЛЫНИ И ОСОБЕННОСТИ ИХ БИОВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ

Проведено исследование процессов взаимодействия самородной и сульфидной меди с биореагентами с целью разработки биотехнологии обогащения медьсодержащих руд Украины.

E-mail: imr@telesun.net

Вступление. По объёму производства и потребления медь занимает третье место среди металлов после железа и алюминия. В соответствии с государственной программой, прогнозная потребность Украины в меди на 2010 г. составит 171,5 тыс. т. Важную роль в реализации основных задач, стоящих перед отраслью, играет активизация геологоразведочных работ, типизация медных месторождений и рудопроявлений, разработка прогрессивных технологий их переработки. Особый интерес представляют экологически чистые технологии, в частности биотехнология [2].

Процесс биовыщелачивания меди химическими и бактериальными методами широко используется в мировой практике. Для руд с низким содержанием меди экономично и более целесообразно применение технологии кучного или подземного выщелачивания на месте залегания руды. Кучное биовыщелачивание меди применяется в Болгарии, Канаде, США, Японии, Австралии [5]. Но эти процессы продолжительны по времени, в связи с чем актуальной становится разработка технологических схем, позволяющих в значительной степени интенсифицировать выщелачивание меди из руд. Перспективным в этом плане может быть использование биореагентов и специфических культур микроорганизмов с высокими способностями к выщелачиванию, а также разработка комплексных способов обо-

гащения медьсодержащих руд. В данной работе приведены результаты исследований с применением принципиально новых экологически чистых реагентов биологической природы, а также активных штаммов тионовых бактерий, позволяющих достаточно эффективно выщелачивать медь из различных типов медных руд.

Объект исследований. В Украине основные ресурсы меди сосредоточены в трапповой формации Волынского рудного района. Рудовмещающая толща представлена вулканогенными образованиями волынской серии нижнего венда. Основными носителями медьсодержащих руд служат гидротермально измененные базальты, реже — маломощные прослои туфов, а также лавобрекчий. Мощность отдельных рудных горизонтов составляет от 1,0 до 15,0 м. В средней части этих горизонтов выделяются интервалы 1,0—4,0 м с содержанием меди 0,8—1,0 %. Прогнозная оценка ресурсов меди по наибольшему рудопроявлению Жиричи составляет 28 млн т [2]. Медная минерализация представлена двумя минералогическими типами: основную часть рудных минералов составляет самородная (90,0—95,0 %) и сульфидная (халькозин — 5,0—10,0 %) медь [3, 4].

На исследования поступили пробы, отобранные на Рафаловском карьере сотрудника КО УкрГГРИ А.К. Авгитовым и Г.И. Кирилловым, а также пробы, предоставленные ГГРП "Севукргеология", состоящие из керно-

© Г.Г. Сидякина, Т.В. Носальская, 2008

вого материала по шести скважинам (4188, 4305, 4311, 5922, 5981 и 5995). Визуальное изучение отобранного материала позволило сформировать технологические пробы, которые различаются по текстурно-морфологическим особенностям. Технологические пробы 1 и 5 представлены самородномедной минерализацией. Проба 1 — афанитовые базальты с тонкой вкрапленностью самородной меди; проба 5 — базальт с прожилково-вкрапленной медью и проба 2 — интенсивно измененная лавобрекчия с гнездовато-вкрапленной сульфидной (халькозин) минерализацией. Сформированные технологические пробы представлены двумя типами медьсодержащей руды, но ни одна из них не может представлять какое-либо рудное тело, поэтому показатели обогащения характеризуют лишь качество руды.

Методы исследований. При выполнении работы проведены детальные минералого-аналитические исследования исходной медьсодержащей руды, а также продуктов ее биотехнологической переработки с использованием химического, спектрального, рентгенофлуоресцентного и атомно-абсорбционного методов анализа.

В процессе биотехнологических исследований проводили биовыщелачивание самородной меди из проб 1 и 5 кислотными и щелочными реагентами биологического происхождения, разработанными в КО УкрГГРИ. Пробу 2 с сульфидной медью подвергали биоокислению бактериями *Thiobacillus ferrooxidans*. Время биовыщелачивания и биоокисления — четверо суток при соотношении твердой и жидкой фаз 1 : 4. Биотехнологическое обогащение осуществлялось по типу чанового процесса.

Результаты исследований. Важную роль в процессах гипергенеза и рудообразования играют микроорганизмы, принимающие активное участие в круговороте углерода, серы, железа, меди и других элементов. В.И. Вернадский [1] акцентировал внимание на связи микроорганизмов с минералами, прежде всего в зависимости от энергии образования их кристаллической структуры, и на процессы разрушения минералов с участием биоценозов, что играет важную роль в процессах гипергенеза. Биосфера — совокупность биокосных систем, в каждой из которых осуществляется тесное взаимодействие между живой и минеральной субстанциями. Главнейшей биосферной проблемой современной минералогии следует счи-

тать установление конкретных форм воздействия широко распространенных в геологических комплексах микроорганизмов, в первую очередь бактерий, на минералы в аспекте их кристаллохимических и электронных структур. От успехов разработки этой проблемы зависит создание новейшей технологии, связанной с использованием микроорганизмов (обогащение руд, извлечение металлов из забалансового сырья и отходов современного производства). Как известно, в мировой практике переработки медных руд наиболее широко распространенными методами обогащения служат флотация сульфидных руд и гидрометаллургическое выщелачивание меди из бедного окисленного и смешанного, упорного к обогащению сырья. Однако эти способы дорогостоящие и экологически небезопасные. В связи с этим была предпринята попытка осуществить извлечение меди экологически чистыми способами: биовыщелачиванием и биоокислением. На примере проб с самородной, сульфидной (халькозин) медью и другими медьсодержащими минералами было рассмотрено значение их некоторых физико-химических особенностей в процессе биотехнологического обогащения.

По результатам химического анализа (табл. 1), содержание меди в исследуемых пробах составляет от 0,070 до 0,142 %, количество Al_2O_3 , CaO и FeO повышено, что свидетельствует о частичном гидротермальном изменении базальтов и интенсивной хлоритизации лавобрекчии. Массовая доля благородных металлов достигает, г/т: Au — 0,072—0,009; Ag — 0,35—0,50.

Технологические пробы 1 и 5 представлены массивным базальтом со скрытокристаллической структурой, содержащим небольшое

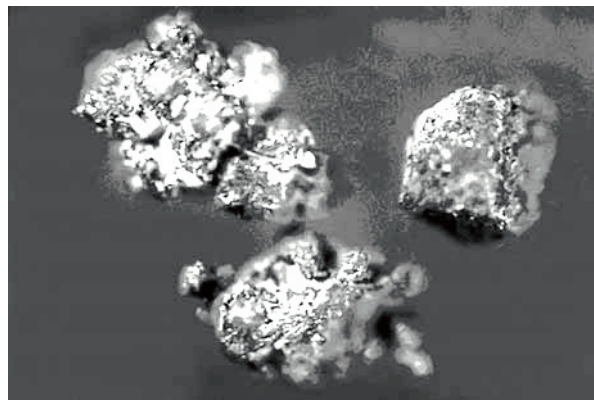
Таблица 1. Результаты химического анализа медьсодержащих проб, % (мас. доля)

Ком-понент	Проба			Ком-понент	Проба		
	1	5	2		1	5	2
SiO ₂	48,67	50,25	48,60	K ₂ O	0,48	0,70	1,8
TiO ₂	1,51	1,53	1,31	Na ₂ O	1,88	1,09	2,62
Al ₂ O ₃	13,37	12,40	11,64	SO ₃	0,04	0,23	0,18
Fe ₂ O ₃	6,73	6,23	4,39	CO ₂	0,24	0,92	0,41
FeO	7,89	6,43	6,40	H ₂ O ⁻	1,37	1,50	5,88
CaO	9,39	7,51	5,64	H ₂ O ⁺	1,29	1,45	3,05
MgO	5,64	5,95	5,84	P ₂ O ₅	0,19	0,17	1,90
MnO	0,28	0,16	0,10	Cu	0,080	0,142	0,070

количество мелких миндалин. Порода частично подвергнута гидротермальным изменениям, по трещинам скола наблюдается каолинит, тонкие прожилки, линзы, миндалины заполнены кварцем, кальцитом, хлоритом, цеолитом, реже самородной медью. Иногда миндалины имеют зональное заполнение, что характеризует последовательность осаждения минералов из раствора. Минеральный состав базальтов, %: пироксен — 24,4—31,5; плагиоклазы — 31,9—36,3; базальтовое стекло — 8,7—10,2; магнетит — 9,3—9,7; кальцит — 0,5—2,0; хлоритоподобное вещество — 16,4—17,7. В базальтах самородная медь наблюдается в виде тонкорассеянной вкрапленности по всей массе породы. Более крупные выделения меди приурочены к трещинам, реже встречаются скопления кристаллов (рисунок). Иногда самородная медь заполняет микротрещины или по плоскостям спайности проникает внутрь отдельных минералов. По химическому составу самородная медь очень чистая — 98,0—99,5 % примеси составляют ~2,0 %. По данным РФА, самородная медь из прожилка в базальте содержит примеси, %: Fe — 0,057; Pb — 0,001; Ag — 0,070; Au — 0,009; Pd — 0,005; Pt — 0,005 (аналитик В. Ягунов, КО УкрГГРИ, спектрометр СЕР-01, "Elvax").

Технологическая проба 2, отобранная в Рафаловском карьере, представлена лавобрекчией буро-серого цвета, пористой структуры. Цемент состоит из кремнисто-хлоритовой массы интенсивно измененного пеплового материала. Химический состав пробы приведен в табл. 1. Вещественный состав пробы, %: пирокластический материал — 50,0—58,0; цемент — 42,0—50,0; содержание меди — 0,072.

В пробе 2 преобладает халькозин, который в виде скрытокристаллических выделений заполняет пустоты в хлоритизированной массе цемента. Иногда образует псевдоморфозы по зернам самородной меди, замещает ее с обра-



Морфология выделений самородной меди, Волянь. Ув. 50

зованием таблитчатых кристаллов свинцово-серого цвета, с синей побежалостью. Часто по халькозину наблюдаются структуры замещения его вторичными медьсодержащими минералами.

По данным ИК-спектрометрии, в пробе 2 установлена обширная ассоциация гипергенных медьсодержащих минералов: халькозин, борнит, ковеллин, халькопирит, тенорит, куприт, халькантин, хризоколла, бирюза, малахит, азурит. Содержание вторичных минералов меди в пробе невысокое, по своим физико-химическим свойствам они во многом схожи. Это и их низкая твердость, близкий удельный вес, растворимость в кислотах, что позволяет осуществлять процесс биовыщелачивания меди без существенных потерь.

С целью понимания механизма процесса биовыщелачивания меди были проведены модельные опыты. Материал представлен монофракцией самородной меди, размеры зерен которой колебались в пределах от 0,1 до 2,0 мм. Монофракция состояла из кристаллов меди неправильной формы и их агрегатов (дендритов), с тонкими примазками глинистых минералов, цвет медно-красный. По каждому классу крупности было проведено выщелачивание биореагентами в течение 12 сут, в статическом режиме. Длительные опыты проводились с целью оценки процесса биовыщелачивания во времени. Через каждые четверо суток учитывалась потеря веса образцов (табл. 2).

Установлено, что эффективность биовыщелачивания меди в значительной степени зависит от крупности материала. Наблюдение за динамикой процесса показало, что в первые сутки выщелачивание меди идет наиболее активно, при этом рН биораствора постепенно

Таблица 2. Динамика биовыщелачивания самородной меди в модельном опыте

Крупность материала, мм	Извлечение Cu, %		
	4 сут	8 сут	12 сут
+1,0	5,4	8,2	13,0
-1,0...+0,5	6,0	10,3	18,1
-0,5...+0,2	8,0	14,6	21,6
-0,2...+0,1	17,5	29,8	45,2
-0,1	22,5	40,0	65,0

снижается. Вид монофракции меди под микроскопом свидетельствует об интенсивном корродировании биораствором поверхности зерен, а также границ срастания между отдельными кристаллами агрегатов и распаде их на мелкие зерна. Установлено, что тонкие фракции меди взаимодействуют с биореагентом

более интенсивно, чему способствует увеличение площади контакта зерен с раствором. Проведенные модельные опыты явились основанием для постановки исследовательских работ на медьсодержащем сырье.

Изучение эффективности биотехнологического обогащения проводилось как на рудах

Таблица 3. Результаты извлечения меди из проб 1 и 5 щелочными биорастворами

Продукт	Пр. 1			Пр. 5			Биореагент
	Выход, %	Мас. доля Cu, %	Извлечение, %	Выход, %	Мас. доля Cu, %	Извлечение, %	
Раствор	2,0	—	51,0	—	—	36,0	№ 1
Кек	98,0	0,04	49,0	100,0	0,09	64,0	
Исходная руда	100,0	0,08	100,0	100,0	0,14	100,0	
Раствор	0,5	—	75,1	3,0	—	79,2	№ 2
Кек	99,5	0,02	24,9	97,0	0,03	20,8	
Исходная руда	100,0	0,08	100,0	100,0	0,14	100,0	
Раствор	6,0	—	76,5	10,0	—	35,7	№ 3
Кек	94,0	0,02	23,5	90,0	0,1	64,3	
Исходная руда	100,0	0,08	100,0	100,0	0,14	100,0	

Таблица 4. Результаты извлечения меди из проб 1 и 5 кислотными биорастворами

Продукт	Пр. 1			Пр. 5			Биореагент
	Выход, %	Мас. доля Cu, %	Извлечение, %	Выход, %	Мас. доля Cu, %	Извлечение, %	
Раствор	21,0	—	90,1	28,0	—	94,9	№ 1
Кек	79,0	0,01	9,9	72,0	0,01	5,1	
Исходная руда	100,0	0,08	100,0	100,0	0,14	100,0	
Раствор	19,0	—	89,9	25,0	—	89,3	№ 2
Кек	81,0	0,01	10,1	75,0	0,02	10,7	
Исходная руда	100,0	0,08	100,0	100,0	0,14	100,0	
Раствор	22,0	—	90,2	18,0	—	88,3	№ 3
Кек	78,0	0,01	9,8	82,0	0,02	11,7	
Исходная руда	100,0	0,08	100,0	100,0	0,14	100,0	

Таблица 5. Результаты извлечения меди из пробы 2

Продукт	Выход, %	Мас. доля Cu, %	Извлечение, %	Биореагент
Раствор	5,0	—	67,4	Биоокисление тионовыми бактериями
Кек	95,0	0,024	32,6	
Исходная руда	100,0	0,070	100,0	
Раствор	27,0	—	61,4	Выщелачивание щелочными биореагентами (2 %)
Кек	73,0	0,037	38,6	
Исходная руда	100,0	0,070	100,0	
Раствор	36,0	—	72,6	Выщелачивание кислотными биореагентами (2 %)
Кек	64,0	0,030	27,4	
Исходная руда	100,0	0,070	100,0	
Раствор	39,0	—	91,3	Биоокисление + биовыщелачивание кислотными реагентами
Кек	61,0	0,010	8,7	
Исходная руда	100,0	0,070	100,0	

с самородной медью, так и на окисленных рудах с преобладанием сульфидов меди. Руду с самородной медью (пробы 1 и 5) обрабатывали щелочными и кислотными биореагентами по типу чанового процесса. Установлено, что в процессе биообработки медь довольно активно переводилась в раствор. Щелочными биореагентами из проб 1 и 5 выщелачивалось от 35,7 до 76,5 % меди (табл. 3). При использовании кислотных биореагентов процесс был более активным, показатели извлечения меди достигали от 88,3 до 94,9 % (табл. 4). Сопоставление результатов эффективности извлечения меди из указанных проб свидетельствует о разной динамике процесса, что определяется, очевидно, в значительной степени величиной массовой доли меди, а также ее гранулометрическим составом. Результаты исследований дают основание сделать вывод о возможности эффективного биотехнологического обогащения руд с самородной медью.

Для извлечения меди из сульфидной руды (проба 2) были применены процессы биовыщелачивания и биоокисления. Известно, что сульфиды меди достаточно хорошо окисляются специфическими микроорганизмами *Thiobacillus ferroxidans*, которые переводят сульфиды в сульфатную, хорошо растворимую форму. В формирующейся теории биодеструкции минерального субстрата на сегодняшний день наиболее определёнными являются положения о роли тионовых микроорганизмов в разрушении и регенерации сульфидов как электропроводящих минералов. Доказано, что на прямом контакте бактерий с поверхностью сульфидной частицы совершается стимулирование бактериальной клеткой окисления минерала [6]. Тем самым признается анодно-катодный или донорно-акцепторный механизм формирования биокоррозии минеральной частицы микроорганизмом, для которого этот процесс является жизнеобеспечивающим. Действительно, обработка сульфидной руды (проба 2) тионовыми бактериями на протяжении четырех сут позволила перевести в раствор 68,4 % меди. В этом случае наблюдается как прямое микробиологическое воздействие

(электрохимическое окисление), так и косвенное, связанное с продуцированием тионовыми бактериями в процессе биоокисления серной кислоты, способной к химическому выщелачиванию меди. Исследование эффективности биореагентов на сульфидной руде показало, что кислотными биореагентами из пробы 2 извлекается 72,6, а щелочными — 61,4 % меди. При комплексной обработке пробы, которая включает предварительное биоокисление сульфидной руды тионовыми бактериями и последующее биовыщелачивание меди кислотными реагентами, из пробы 2 в раствор переведено 91,3 % Cu (табл. 5). Результаты исследований свидетельствуют о возможности применения биотехнологического обогащения руд с самородной и сульфидной медью.

Заключение. В процессе изучения вещественного состава медьсодержащих проб Волини было установлено два минерало-технологических типа руд: с самородной и сульфидной медью. Результаты исследований процессов взаимодействия медьсодержащих минералов с биореагентами свидетельствуют о сложности механизма биовыщелачивания, который зависит от минерального состава руды, величины массовой доли меди, крупности материала и других факторов. Установлено, что руды с самородной и сульфидной медью достаточно хорошо обогащаются биотехнологическими методами. Были разработаны оптимальные технологические схемы, применение которых позволяет извлекать от 88,9 до 94,9 % Cu из руд с самородной медью и 91,3 — из сульфидных руд. Экономическую целесообразность новой технологии, учитывая, что биовыщелачивание можно осуществлять по типу как чанового, так и кучного выщелачивания, можно оценить после апробации в укрупненных испытаниях.

В целом, учитывая, что отдельные участки рудопроявлений меди, связанные с трапповой формацией Волини, достаточно хорошо изучены и могут быть перспективными для эксплуатации, вопрос разработки экологически чистой и высокоэффективной биотехнологии извлечения меди весьма актуален.

1. Вернадский В.И. Биосфера 1. — М.: Науч. хим.-техн. изд-во, 1926. — 147 с.
2. Держгеолслужба України. Стан і перспективи розвитку вітчизняної мінерально-сировинної бази чорних і кольорових металів. Мідь. Мінерально-сировинна база чорних та кольорових металів. Стан і перспективи: Матеріали наук.-техн. наради (Київ, 11—13 черв. 2002). — К., 2002. — 23 с.

3. *Квасниця В.М., Квасниця І.В., Приходько В.Л., Матеюк В.В.* Морфологія самородної міді з вулканітів Волині // Геологічна наука та освіта України на межі тисячоліть: стан, проблеми, перспективи: Матеріали наук. конф., присв. 55-річчю геол. ф-ту Львів. нац. ун-ту ім. І. Франка. — Львів: Вид-во ЛНУ, 2000. — С. 99—101.
4. *Мельничук В.Г., Косовський Я.О., Приходько В.Л., Матеюк В.В.* Типи самородномідної мінералізації в трапах Волині та оцінка їх перспективності. Мінерально-сировинна база чорних та кольорових металів. Стан і перспективи: Матеріали наук.-техн. наради (Київ, 11—13 черв. 2002. — К., 2002. — С. 112—115.
5. *Полькин С.И., Адамов Э.В., Панин В.В.* Технология бактериального выщелачивания цветных и редких металлов. — М.: Недра, 1982. — 134 с.
6. *Яхонтова Л.К., Зверева В.П.* Основы минералогии гипергенеза. — Владивосток: Дальнаука, 2000. — 175 с.

Укр. гос. геол.-развед. ин-т, Крым. отд-ние, Симферополь

Поступила 07.04.2008

РЕЗЮМЕ. Проведено дослідження процесів взаємодії самородної і сульфідної міді з біореагентами з метою розробки біотехнології збагачення мідьвмісних руд України.

SUMMARY. The research of the processes of interaction of native and sulphide copper is conducted with bioreagents with the purpose of development of biotechnology of the enrichment of copper-bearing ores of Ukraine.