

## Нов подход при извличането на среброто в находище Седмочисленици

Тодор А. Тодоров

Геологически институт, БАН, 1113 София

Т. Тодоров — *A new approach to extraction of silver in Sedmočislenici Deposit.* Previous mineralogical studies identified 15 silver minerals in the deposit, grouped into two mineral associations: association of silver sulphosalts — pearceite, freibergite, pyrargyrite, pyrostilpnite, stephanite, polybasite, miargirite, acanthite, jalpaite and native silver, and chalcocite-stromeyerite association — native silver, silver amalgam, stromeyerite, mackinstitute, balkanite and Ag-betechtinite. The most widespread minerals are native silver > silver amalgam > stromeyerite > freibergite > pyrargyrite > stephanite > polybasite > pearceite. The other silver minerals are rare in the deposit.

On the basis of phase analysis of silver compounds it was established that 95% of the silver in the waste product is composed of silver sulphosalts. The latter require a particular dressing regime which should be taken into account in further developments of the dressing scheme in the future.

### Уводни бележки

Повишеното съдържание на сребро в рудите на находище Седмочисленици е установено още по време на детайлното проучване и потвърдено по-късно при експлоатацията. Съществуват вече подробни данни и относно минералогията на този елемент в находището, както и за неговото разпределение по типове руди, в контурите на находището и по минерали. Независимо от това извличането на елемента в концентратите е било и продължава да бъде ниско (в рамките на 50—60%). Посоченият факт ни насочи към търсенето на нов подход при решаването на въпроса за извличането на среброто в находището. Резултатите от нашите изследвания са предмет на обсъждане в настоящата работа.

### Кратки сведения за геоложките особености на находището

Находище Седмочисленици се намира във Врачанско-Искърския руден район. Характерни за него са стратиформните по тип оловно-медни минерализации в триаските карбонатни седиментни наслаги.

Благодарение на детайлните изследвания на Минчева-Стефанова (1960, 1968, 1974), Атанасов (1972, 1973<sub>1, 2, 3</sub>), Rentzsch (1963) и др. находище Седмочисленици е изучено достатъчно добре. Главните сулфидни минерали в него са галенитът, сфалеритът, пиритът, халкопиритът, тенантитът и борнитът. От останалите минерали по-голям интерес представляват халкоцитът, тетраедритът, баритът, самородното сребро и сребърните амалгама, сулфосоли и сулфи (Стойнов и др., 1964; Минчева-Стефанова, 1960, 1974; Атанасов, 1972, 1973<sub>1</sub>). Общо в находището са отбелязани около 60 минерала, които според Минчева-Стефанова (1974) се образуват в два (оловно-цинков и оловно-меден) етапа, а по данни на Атанасов (1972, 1973<sub>1</sub>) — в три (оловно-цинков, меден и заключителен среброносен). Продуктите на съответните етапи изграждат и съответния тип руди — оловно-цинкови и оловно-медни, с налагането на втория тип върху първия и развитието на

сребърната асоциация в общия контур на оловно-цинковите и оловно-медните рудни тела.

## Сребърни минерали в находището

В находище Седмочисленици са установени общо 15 сребърни минерала, разпределени в две минерални асоциации: асоциацията на сребърните сулфосоли — пирсеит, фрайбергит, пираргирит, пиростилпнит, стефанит, полибазит, миаргирит, акантит, ялпайт и самородно сребро, и халкоцит-щромайеритова асоциация — самородно сребро, сребърна амалгама, щромайерит, макинстриит, балканит, Ag-бетехтинит (Стойнов и др., 1964; Атанасов, 1973<sub>2</sub>). Първата от тези асоциации асоциира тясно с галенит-сфалеритовата (сфалерит, галенит, пирит, марказит) и тенантин-халкопиритовата (тенантит, халкопирит, галенит, тетраедрит) минерална асоциация, а втората — с тенантит-борнитовата (тенантит, борнит, халкопирит, витихенит, айкинит, галенит, халкоцит, джърлеит, дигенит, ковелин) минерална асоциация (по Атанасов, 1973<sub>2</sub>). Най-широко разпространени от сребърните минерали са самородното сребро > сребърната амалгама > щромайеритът > фрайбергитът > пираргиритът > стефанитът > полибазитът > пирсеитът. Останалите сребърни минерали се срещат рядко или имат спорадично разпространение в находището.

Характерните особености на отделните сребърни минерали са обобщени в табл. 1.

## Среброто като изоморфна и механична примес в минералите

Минчева-Стефанова (1960) установява наличието на сребро в пирит I генерация между 0,001 и 0,01% (спектрални данни) и в пирит IV генерация 0,086% (1 анализ). В сфалерит I генерация съдържанието на сребро варира между 0,005 и 0,014% (средно 0,01% от 4 анализа), а в сфалерит II генерация — между 0,002 и 0,003% (2 проби). От близък порядък са и съдържанията на сребро в галенита II генерация — 0,006—0,008% (4 проби).

Стойнов и др. (1964) привеждат по-подробни данни за съдържанието на сребро в рудните минерали. Така например в халкоцита тези автори установяват над 5% сребро, в борнита — 126—1145 g/t, в галенита — 36—345 g/t, в тенантита — 150 g/t, в халкопирита — 30—48 g/t, в сфалерита — 79 g/t и в пирита — 9 g/t.

Атанасов (1973<sub>2</sub>) констатира високо съдържание (1,42%) на сребро във витихенита, а авторът на настоящата работа е определил в галенита съдържание на този елемент от 90 до 115 g/t.

Микроскопските данни сочат, че установените повишени съдържания на сребро в основните рудни минерали в находището са резултат преди всичко от механични онечиствания на пробите от присъстващи в тях под формата на микровключения сребърни минерали. Като изоморфна примес е възможно участието само на незначителна част от констатираните сребърни съдържания в посочените минерали. Това показва, че основен носител на среброто в рудите на находището са неговите собствени минерали (Стойнов и др., 1964).

## Сребро в рудите от находището

В находище Седмочисленици са изчислени запаси на оловни, оловно-цинкови и медни руди. Отношението на средните съдържания на среброто в посочените три типа руди е 1:1,3:3,6, а това на запасите от сребро-метал за категории А+В+С<sub>1</sub> — 1:1,5:1,1. Отношенията на средните съдържания на среброто в рудите сочат, че с най-високо съдържание на елемента се характеризират медните руди, а оловните и оловно-цинковите руди имат относително близки средни показатели за съдържанието на разглеждания елемент. Посочените съотношения потвърждават наблюдаваните при минераложките изследвания закономерности за генетичната привързаност на сребърните минерали към втория рудообразователен етап — оловно-медния по Минчева-Стефанова.

Таблица 1  
Сребърни минерали в находището и техните характерни белези

Минерали на среброто	Форма на срещане	Асоциация	Размери	Генезис	Разпространение
1	2	3	4	5	6
Самородно сребро и сребърна амалгама	самостоятелни жилки; неправилни зрънца; отделни впръслени (във вместващите карбонатни скали); мirmekитови структури с борнит, галенита и шромайерита; пространствени дендрити	борнит, шромайерит, халкопирит, галенит, халкоцит, сребърни сулфосоли	дебелина на жилките от 0,012 до 2 mm; люспички до 10—20 mm (понякога до 100—150 mm)	преобладаващо хипогенни; присъствуват и супергенно самородно сребро	най-широко разпространение сребърни минерали
Щромайерит	моно- и полиминерални ивици около жилките от самородно сребро сред халкоцита	борнит, халкопирит, халкоцит, галенит, самородно сребро и сребърна амалгама	дебелина на жилките от 0,0004 до 3—4 mm, най-често около 0,005 mm	хипогенен	един от разпространените сребърни минерали
Фрайбертит	самостоятелни зрънца; жилки със сребърни сулфосоли	антимонов сулфосоли на среброто, най-вече полибазит	до няколко милиметра	хипогенен	подобно на шромайерита
Пираргирит	зрънца и жилки; в празнини добре оформени кристалчета; сложни съставления с галенит и халкопирит; мirmekитови прораствания с халкопирит и тетраедрит, рядко с другите сребърни сулфосоли	галенит, сфалерит, халкопирит, тенантит, тетраедрит, сребърни сулфосоли	дебелина на жилките от 0,002 до 1 mm, най-често около 0,015 mm; кристалчета до 3 mm	хипогенен	една от разпространените сребърни сулфосоли; главно сред медноцинковото орудавяне
Стефанит	отделни зрънца и полиминерални жилки; добре оформени кристалчета в празнини; преобладават мirmekитовите прораствания с галенит и халкопирит	сфалерит, халкопирит, галенит, тетраедрит, тенантит, фрайбертит, самородно сребро, останалите сребърни минерали	дебелина на жилките 0,003—1 mm, най-често около 0,02 mm	хипогенен	най-разпространената сребърна сулфосоли
Полибазит	впръслени и полиминерални жилки; добре оформени кристалчета в празнини; мirmekитови прораствания с галенит и халкопирит	халкопирит, галенит, други сребърни сулфосоли	дебелина на жилките 0,002—2 mm	хипогенен	една от разпространените сребърни сулфосоли
Пирсент	единични зрънца; гнездовидни групвания	тенантит, халкопирит, други сребърни минерали	размери на гнездата от 0,001×0,002 до 0,07×0,16 mm, най-често 0,006×0,01 mm	хипогенен	като полибазита; главно сред оловно-медното орудавяне

1	2	3	4	5	6
Миаргирит	жилки и впръследи	халкопирит, галенит, други сребърни минерали	под 1 мм	хипогенен	рядък
Акантит	самостоятелни жилки; дендрити; дребни зрънца	галенит, халкопирит	пластини с размери от 2—3 до 20—30 мм; дендрити до 43×17×0,2 мм	хипогенен	като миаргирита; в богати на галенит образци
Ялпавт	микровключения сред сребърни минерали	други сребърни минерали	под 0,01 мм	хипогенен	като акантита
Балканит	пластинковидни и лещообразни микровключения	халкоцит, джърлеит, дигенит, халкопирит, други сребърни минерали и др.	под 0,01 мм	хипогенен	рядък; нов минерал за науката
Макинстриит	монокристални зрънца; лещообразни и пламъковидни включения	халкоцит, джърлеит, дигенит, ковелин, шромайерит	размери на зрънцата около 1 мм	хипогенен	рядък
Пиростилцит	дребноплочести кристалчета	други сребърни минерали	под 1 мм	хипогенен	спорадичен
Ag-бетехтинит	зрънца	галенит, шромайерит	под 0,01 мм	хипогенен	спорадичен

Таблицата е построена по данни на Лилов (1962), Минчева-Стефанова (1960, 1968, 1974), Стойнов и др. (1974), Атанасов (1972, 1973, в.з)

Нова (1974) или медния по Атанасов (1972, 1973<sub>2</sub>). Рязко промененият характер на отношенията на запасите от сребро-метал при трите типа руди се обяснява с преобладаващото количество на оловните и оловно-цинковите руди в находището, за което свидетелства съотношението на запасите от оловни, оловно-цинкови и медни руди (3,1:3,7:1).

## Причини за ниското извличане на среброто от рудите

Изследванията на Gasparini (1984) свидетелствуват, че главно значение при обогатителния процес имат различните флотационни свойства и извлекаемостта на срещаните се в дадено находище сребърни минерали. Размерите на зърната на последните и вместишките ги минерали тук нямат такава голяма роля, каквато те имат при преработката на златоносните руди.

Направените от цитираната изследователка два съществени извода ни подтикнаха да потърсим причините за ниската извлекаемост на среброто от рудите на находище Седмочисленици именно в различните флотационни свойства на установените 15 сребърни минерала в находището. За тази цел бе проведен фазов анализ на сребърните съединения в две проби, характеризиращи съответно изкуствено обогатена на галенит проба от оловна руда и отпадния продукт след обогатяването ѝ. Фазовият анализ на двете проби бе извършен от М. И. Тимербулатова и А. А. Антипина по разработената от тях методика за този анализ (Тимербулатова, Антипина, 1971) в Института за геоложки науки на АН на Казахската ССР (гр. Алма-Ата, СССР). Резултатите от него са изложени в табл. 2.

Приведените в таблицата данни показват разпределението и извличането на различните сребърни минерали при обогатяването на рудите от находището при сега прилаганата в обогатителна фабрика „Мир“ технология. Установява се например, че 48,82%, или 21 g/t от общо 43 g/t от среброто в изходната изкуствено обогатена на галенит проба се носят от акантита и сулфосолите на среброто. Втори по значение и с еднакви стойности (по 18,60%, или 8 g/t от среброто) са групата на самородното сребро със сребърната амалгама и групата на сребросъдържащия тетраедрит — фрайбергит. На трето място е неразтворимият остатък (по всяка вероятност хесит, който не е установен досега в находището), представляващ 13,95%, или 7 g/t от цялото сребро в пробата. Кераргирит като форма на срещане на среброто не е констатиран.

Таблица 2

Резултати от фазовия анализ на сребърните съединения в рудите от находище Седмочисленици

Сребърни съединения (фази)	Проба № 1 — изкуствено обогатена на галенит оловна руда (общо съдържание на сребро в пробата 43 g/t)		Проба № 2 — отпаден продукт (общо съдържание на сребро в пробата 20 g/t)	
	Съдържание на сребро			
	в g/t	в отн. %	в g/t	в отн. %
1. Кераргирит	не	—	не	—
2. Група на акантита и сребърните сулфосоли	21	48,82	19	95,05
3. Група на самородното сребро и сребърната амалгама	8	18,60	следи	следи
4. Група на сребро-съдържащия тетраедрит (фрайбергит)	8	18,60	следи	следи
5. Сребро в неразтворим остатък (вероятно хесит)	7	13,95	следи	следи

Още по-интересни са данните за съдържанието на отбелязаните по-горе форми на срещане на среброто в отпадния продукт. От приведените в таблицата данни се вижда, че в анализираната проба от отпадъка при общо съдържание на сребро в нея от 20 g/t кераргирит също не е констатиран, а фазите от групите на самородното сребро със сребърната амалгама, на сребросъдържащия тетраедрит — фрайбергита, и на неразтворимия остатък са установени в следи. Единствените фази, които се откриват в отпадния продукт, са акантитът и сребърните сулфосоли. Те съставляват сумарно 19 g/t, или 95% от цялото сребро в отпадъка.

## Заклучение

От изложеното по-горе следва, че една част от акантита и сребърните сулфосоли не се извлича от рудите при сегашната технология на обогатяването им, използвана в обогатителната фабрика „Мир“. Позовавайки се на приведените от Gasparini (1984) данни за поведението на основните сребърни минерали по време на флотационния процес, може да се докаже, че освен акантита (изцяло или значителна част от него) неизвлечен остава още пираргиритът — главният сулфосолен минерал на среброто в находището. Този минерал е много чувствителен при промяна на флотационните условия, а и използването на  $\text{Na}_2\text{S}$ , което се прилага в обогатителната фабрика „Мир“, във всички случаи е много вредно за неговото извличане. Посочени от цитираната авторка са още и специфичните белези на полибазита, стефанита и някои други сребърни и включващи ги минерали, които биха имали съществено значение при усъвършенствването на схемата на обогатяване на рудите от находище Седмочисленици с оглед по-пълното извличане на среброто от тях. Ето защо резултатите от фазовия анализ на пробите от изкуствено обогатената на галенит оловна руда и от отпадния продукт ние оценяваме като твърде важна стъпка към решаването на този интересен от научна и практическа гледна точка въпрос. По-нататъшните изследвания в това отношение трябва да имат в основата си именно получените от фазовия анализ резултати.

## Литература

- Атанасов, В. 1971. Сребърна  $\alpha$ -амалгама от находище Седмочисленици, Врачанско. — *Сп. Бълг. геол. д-во*, 32, 1, 105—112.
- Атанасов, В. 1972. Минералогия стратиформного медно-свинцовоцинкового месторождения Седмочисленици в България. — *Автореферат на канд. дисертация*, Новосибирск, 59 с.
- Атанасов, В. 1973<sub>1</sub>. Медни сулфосоли със състав по линията тенантит-тетраедрит-фрайбергит от находище Седмочисленици, Врачанско. — *Год. Висш. минно-геол. инст.*, 17, 2, 247—265.
- Атанасов, В. 1973<sub>2</sub>. Парагенетични особености на минералите от системата Cu-Ag-S в стратиформените медно-оловно-цинкови находища от Западна Стара планина. — *Сб. докл. 20 години. Висш. минно-геол. институт*, С., 291—301.
- Атанасов, В. 1973<sub>3</sub>. Особенности на бисмутовата минерализация в стратиформените находища от Западна Стара планина. — *Сб. докл. 20 години Висш. минно-геол. институт*, С., 302—313.
- Лилов, Ц. 1962. Самородно сребро в находище Седмочисленици. — *Минно дело и металургия*, 6, 22—24.
- Минчева-Стефанова, Й. 1960. Минералогия и произход на полиметалното находище Седмочисленици в Западна Стара планина. — *Труд. геол. Б-я, Сер. геол. и пол. изкоп.*, 2, 157—251.
- Минчева-Стефанова, Й. 1968. Минералпарагенетично и геохимично значение на пирсеита в полиметалните орудавания тип „Седмочисленици“. — *Сп. Бълг. геол. д-во*, 29, 3, 237—247.
- Минчева-Стефанова, Й. 1974. Полиметаллическое месторождение Седмочисленици. — В: *Двенадцать рудных месторождений в Болгарии*, С., БАН, 55—76.
- Стойнов, С., В. Атанасов, Ц. Лилов. 1964. Върху среброносните минерали от месторождението „Седмочисленици“ — Врачанско. — В: *Сб. в чест на акад. Й. С. Йовчев*, С.; Техника, 643—670.
- Тимербулатова, М. И., А. А. Антипина, 1971. Метод определения форм вхождения серебра в руды Зырянского месторождения. — *Изв. АН Каз. ССР. Сер. геол.*, 2, 83—86.
- Gasparini, C. 1984. The mineralogy of silver and its significance in metal extraction. — *CIM Bull.*, 6, No 866, 99—110.
- Rentzsch, J. 1963. Zur Entstehung der Blei-Zink-Kupfer-Lagerstätten in triassischen Karbonatgesteinen des Nordwestbalkans. — *Freib. Forsch.*, С., 166, 1—102.