

УДК 53.03

Теут А.О.¹, Куленова Н.А.²



Теут А.О.

¹ДГП «ВНШцветмет», вул. Промислова, 1,
Усть-Каменогорск, 070002, Республіка Казахстан
²ВКГТУ ім. Д. Серикбаєва, ул. Серикбаєва, 19,
Усть-Каменогорск, 070012, Республіка Казахстан



Куленова Н.А.

**РОЛЬ ТЕРМОЕЛЕКТРИКИ
В ПРОЦЕСАХ САМООРГАНІЗАЦІЇ
ПОЛІСУЛЬФІДНИХ РУД**

Мета пропонованої праці – вивчення взаємозв'язку електричних і хімічних параметрів рудних тіл і їх ролі у відновленні рівноважного стану геосистеми. Дослідження здійснювали шляхом вивчення речовинної сполуки, електричних і теплових властивостей полісульфідних руд і закономірностей їх зміни внаслідок порушення стабільності геологічного утворення. Встановлено тісну кореляцію електрофізичних і електрохімічних властивостей сульфідних мінералів. Показано, що явища синергізму сприяють відновленню порушеної рівноваги між речовинною й енергетичною складовими рудної системи, що відбувається внаслідок розвитку електрохімічних реакцій і термоелектричного ефекту, що призводить до інтенсивного формування зони окиснення. Результати дослідження можуть бути використані для керування процесами переробки рудної сировини й запобігання його самозаймання.

Ключеві слова: полісульфіди, синергізм, зона окиснення, рівновага геосистеми, електричний диполь, гальванопара, термоЕРС.

The purpose of this work was to study the correlation between the electrical and chemical parameters of ore bodies and their role in the restoration of geosystem balanced state. The investigation was concerned with studying the material composition, the electrical and thermal properties of polysulfide ores and the laws of their change with a destabilization of geological formation. A close correlation between the electrophysical and electrochemical properties of sulfide materials has been established. It has been shown that synergism effects contribute to restoration of a disbalance between the material and energy components of the ore system due to development of electrochemical reactions and thermoelectric effect resulting in the active formation of oxidation zone. The results of research can be used to control the processes of crude ore treatment and to prevent its self-ignition.

Key words: polysulfides, synergism, oxidation zone, geosystem stability, electric dipole, galvanocouple, thermoEMF.

Вступ

Природні тіла, у тому числі й геологічні, за визначенням академіка В.І. Вернадського, є утвореннями, що поєднують дві суті: речовинну й енергетичну. Вони перебувають у тісному кореляційному зв'язку й за стабільних зовнішніх умов – у стані рівноваги. Зі зміною зовнішніх умов у природних системах ця рівновага порушується,

внаслідок чого виникають процеси, спрямовані на його відновлення за нового стану зовнішнього середовища. Синергетичні явища чітко прослідковуються за результатами аналізу речовинних характеристик рудних тіл, складових їх рудних мінералів, електрофізичних, електрохімічних властивостей цих утворень і електричних полів, що генеруються ними [1, 2].

Природа енергетичних явищ

Є два основні типи причин порушення стабільності геологічних систем: природний, пов'язаний з розвитком різних геодинамічних, метаморфологічних і т.п. процесів, і антропогенний, викликаний технологічною діяльністю людини.

Рудні поклади й тіла колчедано-поліметалевих родовищ неоднорідні за розподілом у них речовинних і фізико-хімічних параметрів, що обумовлено полігенністю й поліхронністю їх формування. Під час формування рудних тіл родовищ у кілька стадій розподіл руд у них має зонну будову, у вигляді смуг або шарів. При цьому в кожній зоні рудні мінерали характеризуються тільки їм властивими фізико-хімічними властивостями, що призводить до різкої відмінності електрофізичних властивостей шарів, що сформувалися. Завдяки цьому в енергетичному плані вони являють собою природні термоелектричні елементи в комбінації з мікро- і макрогальванічними елементами, що перебувають на різних ієрархічних рівнях. У природних умовах такі термоелектричні елементи, як правило, розташовуються здебільшого субузгоджено із заляганням рудних тіл. Чим більша різниця температур на кінцях цих елементів, тим з більшою ЕРС вони генерують струм.

Родовища, що сформувалися упродовж багатьох мільйонів років, перебувають у стабільних умовах за рівноважного стану між речовинними й енергетичними складовими. У випадку сліпих рудних тіл різниця температур верхньої й нижньої частин визначається температурним градієнтом Землі. В умовах рудного Алтаю ця різниця температур за вертикального падіння рудного тіла і його довжини до 2 км становить 20 – 30°C. За такої різниці температур інтенсивність виникаючого електричного поля не перевищує десятих часток мікрвольт і термоструми незначні.

З виходом на ерозійний зріз змінюються умови (вологість, концентрація кисню й т.п.) навколишнього середовища для мікро- і макрогальванічних елементів, що ініціює розвиток електрохімічних реакцій з утворенням вторинних мінералів. Цей процес супроводжується виділенням тепла й розігрівом верхньої частини рудного тіла до температури понад 100 – 150°C (збільшення практично в 5 разів). Наслідком створення потужного теплового градієнта є виникнення значного термоелектричного ефекту й переформування природньої дипольної електричної системи: змінюється положення ділянки розігріву рудного тіла й значно збільшується різниця потенціалів верхнього й нижнього диполів. Якщо в першому випадку область нагріву була зосереджена в зоні виклинювання, то в другому випадку вона переміщається в голову рудного тіла. При цьому у зв'язку з великою різницею температур верхніх й нижніх областей рудних тіл, інтенсивність природного електричного поля набагато перевершує інтенсивність електричних полів рудних тіл, що перебувають у стабільному стані. На таких родовищах добре розвинена зона окиснення, формування якої пов'язане із приведенням речовинних й

енергетичних складових у стан рівноваги, що нерідко є вогнищем виникнення сульфідних пожеж.

Антропогенні причини, що призводять до порушення стабільності геологічних систем під час видобутку й переробки руд, виступають у вигляді безперервного процесу, що включає послідовні стадії розкриття рудних тіл і покладів гірськими видобуваннями; вилучення гірничорудної маси, складування маси на рудних складах рудників і збагачувальних фабрик, підготовки шихти до збагачення подальшої переробки.

Під час розкриття рудного покладу гірськими видобуваннями виникають явища синергізму, аналогічні явищам, що виникають при виході рудного тіла на ерозійний зріз. Найяскравіше синергізм проявляється у вогнищах самозаймання руд. Ці процеси спочатку виникають у рудах, збагачених мікрогальванічними елементами. Температура у вогнищах загорання досягає 90-110°C, що сприяє запуску в роботу локальних термоелементів. Термоструми, що є результатом роботи термоелектричного елемента, у свою чергу впливають на роботу мікро- і макрогальванічних елементів і інтенсифікують процеси окиснення. Наслідком роботи описаної системи електричних елементів є утворення вторинних мінералів.

З вилученням руди порушується рівновага між речовинами й енергетичними складовими в шматках відбитої гірничорудної маси. Перехід до нового стабільного стану на цьому етапі супроводжується явищами самоорганізації, спрямованими на встановлення рівноваги шляхом перетворення речовинної складової під впливом мікро- і макрогальванічних елементів. Перетворення речовинної складової змінює у свою чергу енергетичну складову, знищуючи частину природних гальванічних елементів.

Явища синергізму спостерігаються також у рудних штабелях усереднених складів рудників і збагачувальних фабрик в разі поширеного формування руд з різними електрофізичними (електрохімічними) властивостями. Дроблення й подрібнення руд при підготовці їх до флотації збільшує сумарну поверхню природних гальванічних елементів, що інтенсифікує їх роботу.

Результати дослідження сполуки й властивостей руд

У пропонуваній праці показано результати вивчення колчеданово-поліметалевих і золотосульфідних родовищ Рудного Алтаю, характерною рисою яких є їх полігенність. Показано [3, 4], що кожний з етапів формування таких родовищ тривав за особливих, властивих тільки цій стадії термобарогеохімічних умов. Це визначив зонний розподіл природних типів руд у межах рудних тіл, а також поліморфізм однойменних мінералів і відповідно домішкова сполука й кількісне співвідношення в них домішок. У таблицях 1 і 2 наведено сполуки різних типів руд і розподіл домішок по глибині залягання рудного покладу. сполука домішок у них є причиною відмінності їх електрофізичних властивостей.

За своїми електрофізичними властивостями сульфідні мінерали належать до напівпровідників. Із цим прямим чином пов'язане положення рівня Фермі в поверхневих шарах цих мінералів, що визначає таку важливу характеристику поверхні, як електродний потенціал, що являє собою стрибок потенціалу на границі мінералу з іонним середовищем (наприклад, вилужнюваним розчином) або іншим мінералом, що утворює із ним зросток.

Таблиця 1

Хімічний склад типових руд золотовмісних родовищ
Східного Казахстану

Компоненти	Вміст, % (мас.)		
	Середнє для верхніх горизонтів	Глибокі горизонти (ділянка «Центральна»)	Глибокі горизонти (ділянка «Проміжна»)
SiO_2	60.0-65.0	66.0-67.0	55.0-56.0
$Fe_{обш.}$	4.1-4.3	5.0-6.0	2.8-3.0
Al_2O_3	12.1-12.5	12.0-13.0	14.0-15.0
CaO	1.0-2.0	2.0-2.1	2.2 -2.3
MgO	1.0-2.0	1.3-1.4	1.4-1.5
Cu	0.010-0.015	0.01-0.015	0.010-0.015
Pb	0.04-0.07	–	0.001-0.0015
Zn	0.10-0.15	0.009-0.011	0.007-0.009
As	0.90-0.93	1.0-1.1	0.6-0.7
Sb	0.05-0.07	0.05-0.07	0.01-0.02
$S_{обш.}$	1.85-1.90	1.3-1.4	1.8-1.9
$S_{сульфід.}$	1.65-1.68	1.2-1.3	–
C	3.0-3.5	1.2-1.3	2.1-2.5
Au , г/т	9.0-10.0	10.0-11.0	8.0-9.5
Ag , г/т	3.3-3.6	1.0-2.0	–

У таблицях 3 і 4 наведено електрофізичні властивості рудних мінералів основних родовищ Рудного Алтаю [5]. Оцінки напівпровідникових властивостей мінералів здійснено на підставі результатів вимірювання термоелектричних, гальваноманітних ефектів, електричної провідності й вивчення вольт-амперної характеристики мінералів. Як видно, термоЕРС ($T_{ЕРС}$) і питомий електричний опір (ρ) мінералів змінюються в широких межах. Найбільшим діапазоном зміни відрізняються сульфіди заліза (пірит, марказит), які утворюють здебільшого матрицю колчеданово-поліметалевих і золотосульфідних руд (від 60 до 95% мінеральної сполуки). Серед них відмічаються різновиди, що мають як електронну, так і діркову провідність.

Халькопірити переважно характеризуються електронною провідністю. Зерна з дірковою провідністю трапляються вкрай рідко в метаморфізованих рудах Малеевського родовища.

Галеніт, з руд вивчених родовищ, має в основному електронну провідність. У рудах Орловського, Малеевського й Тишинського родовищ іноді трапляються зерна з дірковою провідністю.

Таблиця 2

Хімічний склад різних типів руд Миколаївського родовища

Компонент	Руди кристалічні			Руди металколоїдні	
	сірчано- колчеданові	колчеданові мідні	колчеданові мідно- цинкові	колчеданові мідно- цинкові	колчеданові цинкові
<i>Cu</i> , %	2.5	7.8	23.4	25.45:8	9.95
<i>Pb</i> , %	0.55	0.5	1.1	4.8	4.55
<i>Zn</i> , %	1.55	3.25	11.65	26.45:5	37.1
<i>S</i> _{сульфат.} , %	2.03	0.44	0.48	0.84	2.03
<i>S</i> _{общ.} , %	44.89	37.99	43.96	46.00	40.53
<i>Fe</i> _{общ.} , %	39.39	32.50	34.49	38.58	31.75
<i>Al</i> ₂ <i>O</i> ₃ , %	2.41	1.75	0.34	1.36	0.17
<i>BaO</i> , %	0.06	0.86	0.11	2.3	4.56
<i>CaO</i> , %	0.36	0.13	0.08	0.15	0.07
<i>MgO</i> , %	0.20	0.54	0.13	0.48	0.14
<i>Bi</i> , %	0.01	0.0021	0.008	0.012	0.0062
<i>Ga</i> , %	0.001	0.00044	0.0003	0.002	–
<i>Ge</i> , %	не виявл.	0.0002	0.00032	0.0005	0.0002
<i>In</i> , %	не виявл.	0.0001	0.00005	0.0009	0.0009
<i>Cd</i> , %	0.002	0.0108	0.004	0.014	0.003
<i>Mo</i> , %	0.002	0.0018	0.002	0.002	0.0018
<i>As</i> , %	0.07	0.11	0.10	0.22	0.22
<i>Ni</i> , %	сл.	0.00098	0.0009	0.0012	0.0038
<i>Sn</i> , %	0.001	0.003	0.003	0.009	0.010
<i>Sb</i> , %	0.004	0.0032	0.002	0.0016	0.022
<i>Se</i> , %	–	0.009	сл.	0.006	сл.
<i>Tl</i> , %	0.0005	0.0029	сл.	0.004	0.004
<i>Te</i> , %	0.0020	0.00174	сл.	0.001	0.0016
<i>Ti</i> , %	–	0.0106	0.082	–	0.042

Таблиця 3

*Електрофізичні властивості основних рудних мінералів Миколаївського
й Орловського родовищ*

Мінерали	Родовища					
	Миколаївське			Орловське		
	T_{EPC} , мВ/град		ρ , Ом·м	T_{EPC} , мВ/град		ρ , Ом·м
	<i>n</i> - провідність ($-T_{EPC}$)	<i>p</i> - провідність ($+T_{EPC}$)		<i>n</i> - провідність ($-T_{EPC}$)	<i>p</i> - провідність ($+T_{EPC}$)	
Марказит	–	$\frac{0.1; 9.0}{2.43}$	$\frac{5 \cdot 10^{-3}; 3.4}{-}$	–	–	–
Пірит	$\frac{18; 7}{13}$	$\frac{7; 28}{16.22}$	$\frac{12.5 \cdot 10^{-4}; 1.8}{3.5 \cdot 10^{-3}}$	$\frac{18; 6}{12}$	$\frac{0.1; 15}{7.8}$	$\frac{9.4 \cdot 10^{-4}; 1.1}{4.18 \cdot 10^{-2}}$
Халькопірит	$\frac{48; 20}{32}$	–	$\frac{1.8 \cdot 10^{-4}; 0.81}{5.1 \cdot 10^{-5}}$	$\frac{32; 18}{28}$	–	$\frac{9.7 \cdot 10^{-4}; 0.14}{2.3 \cdot 10^{-3}}$
Сфалерит	$\frac{3.0^*; 0}{-}$	$\frac{0.1; 2.5^*}{-}$	$\frac{3.1 \cdot 10^{-2}; 48 \cdot 10^4}{9.2 \cdot 10^3}$	$\frac{8.2^*; 0}{-}$	$\frac{0.2; 12^*}{-}$	$\frac{0.16; 1.1 \cdot 10^7}{5 \cdot 10^5}$
Галеніт	$\frac{42; 5}{28}$	–	$\frac{7.2 \cdot 10^{-4}; 0.1}{-}$	$\frac{48; 0}{32}$	$\frac{0.1^*; 3.4^*}{-}$	$\frac{13.2 \cdot 10^{-5}; 0.72}{-}$
Піротин	–	$\frac{8; 32}{-}$	$\frac{2.8 \cdot 10^{-6}; 0.7}{-}$	–	–	–
Мельниковіт; мельниковіт- пірит	–	$\frac{12; 27}{18}$	$\frac{6.7 \cdot 10^{-2}; 1.42}{0.35}$	–	–	–

Примітка. У чисельнику – мінімальне й максимальне значення відповідно, у знаменнику – середнє значення;
* – має обмежене поширення.

ТермоЕРС сфалеритів рідко перевищує десяти й навіть соті частки мВ/град. При цьому здебільшого фіксується діркова провідність. У рудах Миколаївського родовища зрідка відмічаються різновиди сфалериту (марматит з підвищеним вмістом заліза), що характеризуються значенням термоЕРС у межах 5 – 9 мВ/град.

Таким чином, досліджувані руди являють собою складний електрод, “що складається з окремих мінеральних електродів, які мають відносно додатні й від’ємні значення електродного потенціалу” [6]. При цьому мінерали електрохімічно взаємодіють між собою й утворюють складні мікрогальванічні елементи. Експериментальні дослідження з моделювання роботи гальванічних елементів, утворених природними зростками мінералів, показали [5], що електродні потенціали зерен у складі полімінеральних руд значно відрізняються від стаціонарних потенціалів ізольованих мономінералів (таблиця 5).

Таблиця 4

Електрофізичні властивості основних рудних мінералів Тишинського
й Малєєвського родовищ

Мінерали	Родовище					
	Тишинське			Малєївське		
	T_{EPC} , мВ/град		ρ , Ом·м	T_{EPC} , мВ/град		ρ , Ом·м
	<i>n</i> - провідність ($-T_{EPC}$)	<i>p</i> - провідність ($+T_{EPC}$)		<i>n</i> - провідність ($-T_{EPC}$)	<i>p</i> - провідність ($+T_{EPC}$)	
Пірит	$\frac{30; 16}{21}$	$\frac{2; 13}{6}$	$\frac{14 \cdot 10^{-4}; 8.1}{0.24}$	$\frac{17; 0}{8}$	$\frac{0.1; 27}{-}$	$\frac{1.1 \cdot 10^{-4}; 0.13}{8.4 \cdot 10^{-2}}$
Халько- пірит	$\frac{48; 20}{32}$	-	$\frac{3.6 \cdot 10^{-4}; 1.3 \cdot 10^{-2}}{15 \cdot 10^{-3}}$	$\frac{42; 20}{22}$	$\frac{0.1^*; 3.8^*}{-}$	$\frac{4.6 \cdot 10^{-5}; 4.8 \cdot 10^{-2}}{2.5 \cdot 10^{-3}}$
Сфалерит	$\frac{-}{0.4^*}$	$\frac{-}{0.9^*}$	-	$\frac{0.8; 0}{-}$	$\frac{0.27; 6.3^*}{-}$	$\frac{1.8 \cdot 10^3; 9.3 \cdot 10^6}{-}$
Галеніт	$\frac{34; 18}{-}$	$\frac{6^*; 18^*}{-}$	-	$\frac{49; 16}{32}$	$\frac{1.4^*; 3^*}{-}$	$\frac{8.8 \cdot 10^{-5}; 2.6 \cdot 10^{-3}}{-}$
Піротин	-	-	-	-	$\frac{2.4; 12}{-}$	$\frac{3.1 \cdot 10^{-5}; 6.6 \cdot 10^{-3}}{2.8 \cdot 10^{-4}}$

Примітка. Позначення такі ж як і в таблиці 3

Таблиця 5

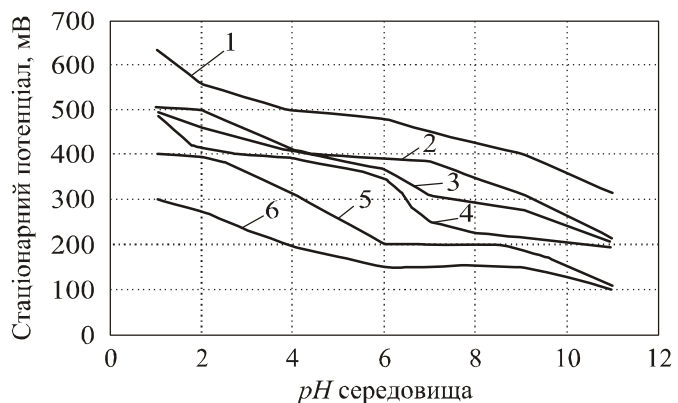
Вплив гальванічного елемента «сфалерит – халькопірит» з руд Миколаївського родовища на
перехід у розчин міді й цинку

Експеримент	Мінерали	Вміст у розчині, мг/дм ³			
		без аерації пульпи		с аерацією	
		<i>Cu</i>	<i>Zn</i>	<i>Cu</i>	<i>Zn</i>
1	Халькопірит – сфалерит	$\frac{0.31}{0.49}$	$\frac{1.57}{1.77}$	$\frac{0.35}{0.54}$	$\frac{1.70}{1.85}$
		$\frac{0.18}{0.23}$	$\frac{0.64}{0.77}$	$\frac{0.20}{0.25}$	$\frac{0.75}{0.88}$
2	Халькопірит, сфалерит	$\frac{0.17}{0.19}$	-	$\frac{0.18}{0.19}$	-
		-	$\frac{0.21}{0.28}$	-	$\frac{0.25}{0.33}$

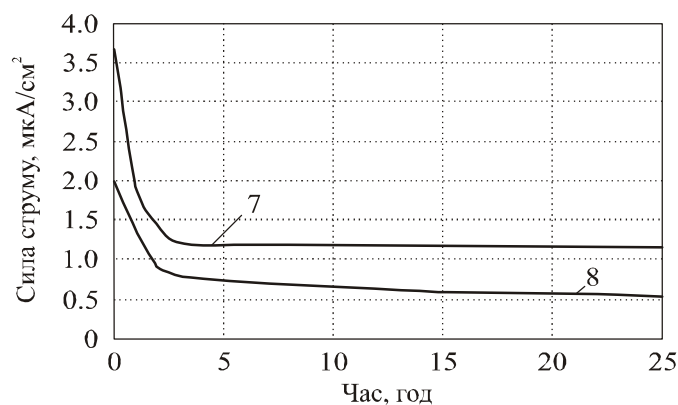
Примітка. У чисельнику – через 24 год, у знаменнику – через 48 год

З таблиці 5 видно, що з утворенням короткозамкнутої гальванопари (експеримент 1) перехід у розчин міді й цинку збільшується майже вдвічі порівнянно з роздільним вилуговуванням халькопіриту й сфалериту (експерименти 3 і 4). Деяке підвищення добування в розчин металів за спільного знаходження в ньому неконтактуючих електродів халькопіриту й сфалериту (експеримент 2) пов'язано, очевидно, з утворенням іонного електричного зв'язку. рис. 1 показано зміну електродних потенціалів на різних мінеральних електродах у кислому і

лужному середовищах. Хід потенційних кривих вказує на те, що робота гальванопар контролюється анодним процесом, гальмування якого обумовлено як продуктами безпосереднього окиснення сульфідів, так і вторинних реакцій на анодній поверхні, особливо в лужному середовищі.



а)



б)

Рис. 1. Результати вимірювання стаціонарних електродних потенціалів основних мінералів Малесівського колчеданово-поліметалевого родовища за різних значень рН середовища (а) і зміна сили струму гальванопари халькопірит-сфалерит у часі, мВ/гради (б): пірит: 1 – +14; 2 – -6,3; 3 – -15; халькопірит: 4 – -21; 5 – -60; сфалерит: 6 – -2,5; 7 – із продувкою повітря; 8 – без продувки

Процеси електрохімічного окиснення, пов'язані з роботою мікрогальванічних елементів, досить поширені в природі, коли формуються зони гіпергенезу. Електрохімічні процеси й процеси хімічного окиснення взаємозалежні й взаємно підсилюють один одного. Сила струму гальванопар, виготовлених з мінеральних електродів (імітуючих природні зростки), в умовах активної аерації, що сприяє хімічному окисненню мінеральної поверхні, збільшується (для випадку на рис. 1, б приблизно удвічі). Генеровані електрохімічні струми у свою чергу підсилюють хімічне окиснення електродів, що супроводжується утворенням вторинних мінералів (рис. 2). При цьому встановлено, що електрохімічні властивості (електродний потенціал) і коефіцієнт термоЕРС, що залежить від особливостей кристалічної структури мінералу, характеру входження домішкових атомів у кристалічну ґратку сульфідів, перебувають у тісному кореляційному зв'язку [7].

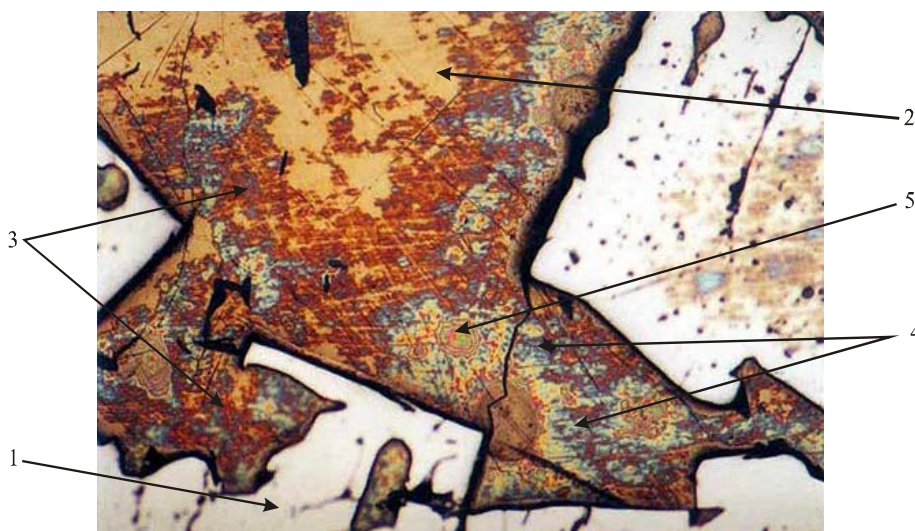


Рис. 2. Результат роботи мікрогальванічних елементів, сформованих піритом р-типу провідності (поз.1, ясно-жовтий, рельєфний) і халькопіритом n-типу провідності (поз.2, жовтогарячий, окиснений) у руді Рубцовського родовища: борніт (поз.3, цегляно-червоний), ковеллін (поз.4, синій), халькозин (поз.5, малиновий).

Той факт, що пірити кількісно переважають у полі сульфідних рудах, дає можливість виділити їх як мінерали, найбільшою мірою відповідальні за напівпровідникові властивості руд. З порівняння сполуки піритів метаколоїдальних і кристалічних руд у таблиці 6 впливає, що, незважаючи на однаковий набір, концентрація домішкових елементів відрізняється значно, а залежність α піритів від вмісту в них окремих елементів (рис. 3) дає можливість зробити висновок про домішкову природу провідності сульфідів заліза. Звідси випливає, що є певний зв'язок між термоелектричними характеристиками піритових матриць руд і мікросистем з мінералів носіїв, що містяться в них (сфалерит, халькопірит) з емульсійними або мікрокрапленими включеннями інших мінералів (пірит, халькопірит, галеніт).

Таблиця 6

Вміст основних елементів-домішок у піритах руд Миколаївського родовища

Елементи	Кристалічні руди, $n \cdot 10^{-4} \%$	Метаколоїдні руди, $n \cdot 10^{-4} \%$
Мідь	1568.7	523.5
Цинк	430.0	318.8
Свинец	78.9	617.9
Срібло	6.2	47.9
Кобальт	286.4	31.8
Нікель	80.7	10.6
Миш'як	534.1	1169.7
Титан	218.4	674.3

Для характеристики термоелектричних властивостей руд П.С. Ревякіним [8] запропоновано термін «ефект Зесбека», що позначає сумарну величину термоЕРС мінералів у руді, яка є результуючою цього параметра за одночасного вимірювання величини термоЕРС зерен кристалів, що складають руди (у т.ч., що мають різний тип провідності), і пропорційна частці участі й величині термоЕРС кристалів переважного знака.

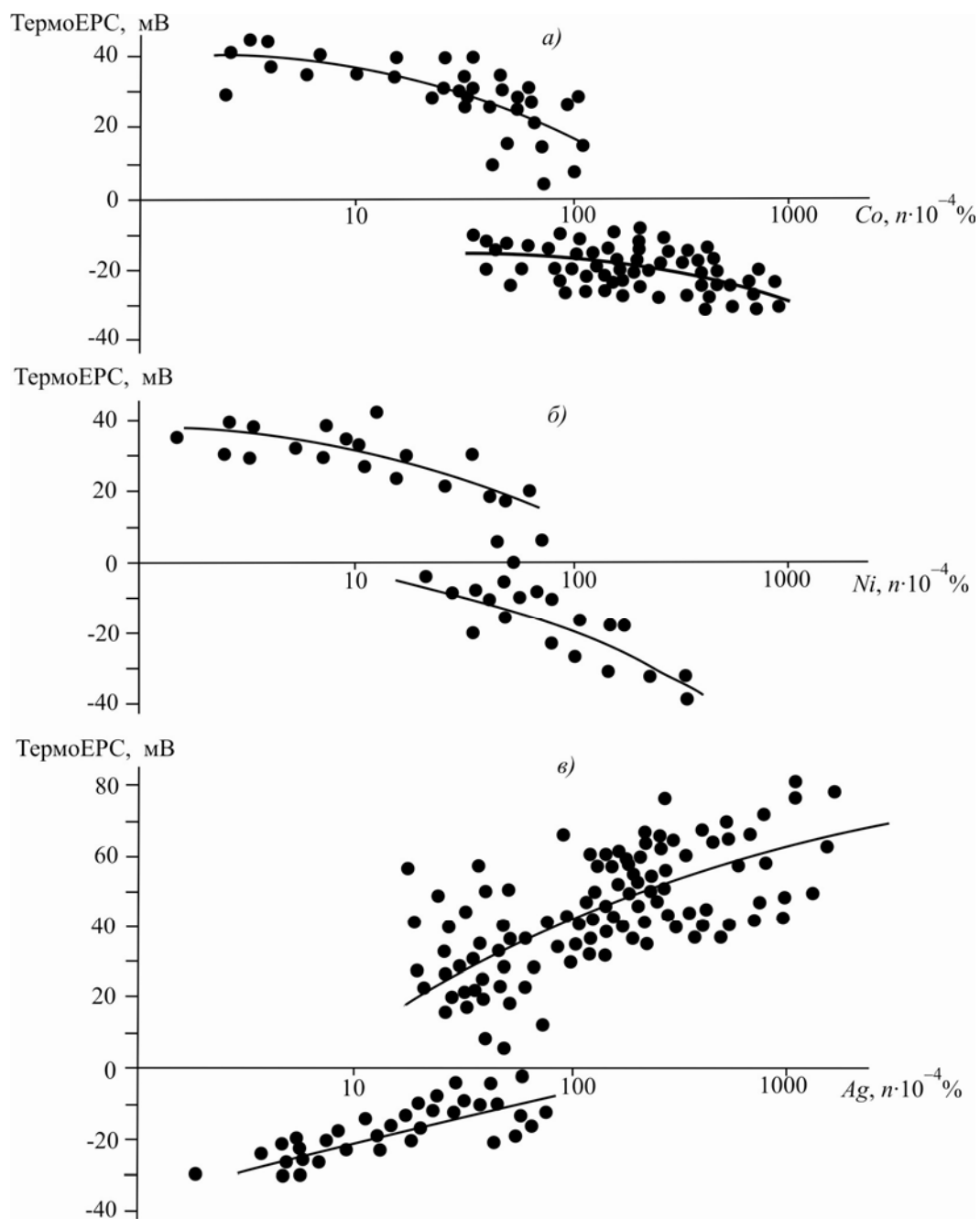


Рис. 3. Кореляційна залежність електрофізичних властивостей дисульфідів заліза Миколаївського родовища від вмісту елементів-домішок (а – залежність термоЕРС піритів від вмісту кобальту; б – те ж, від вмісту нікелю; в – те ж, від вмісту срібла).

Практичне застосування цього параметра робить можливим не тільки виділяти й прослідковувати в гірських видобуваннях різні технологічні типи сульфідних руд (рис. 4, таблиця 7), але й локалізувати зони відповідно до різних стадій рудоутворення родовищ (рис. 5).

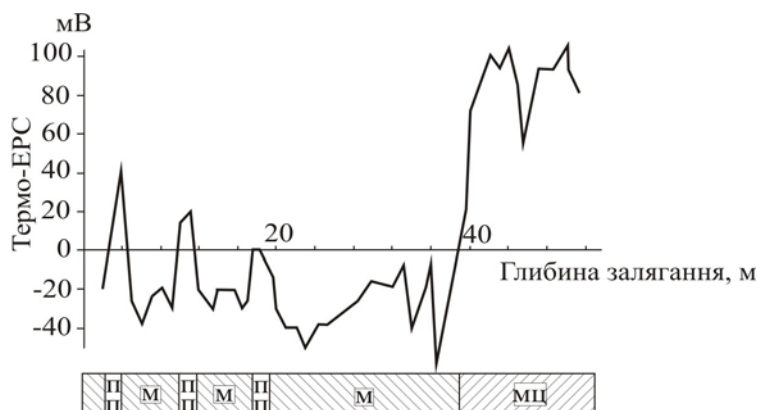


Рис. 4. Результати вимірювань ефекту Зеебека в кар'єрі Миколаївського рудника:

М – кристалічні мідноколчеданові руди;

МЦ – метаколоїдальні мідно-цинкові руди;

П – прожилки барит-поліметалевих руд.

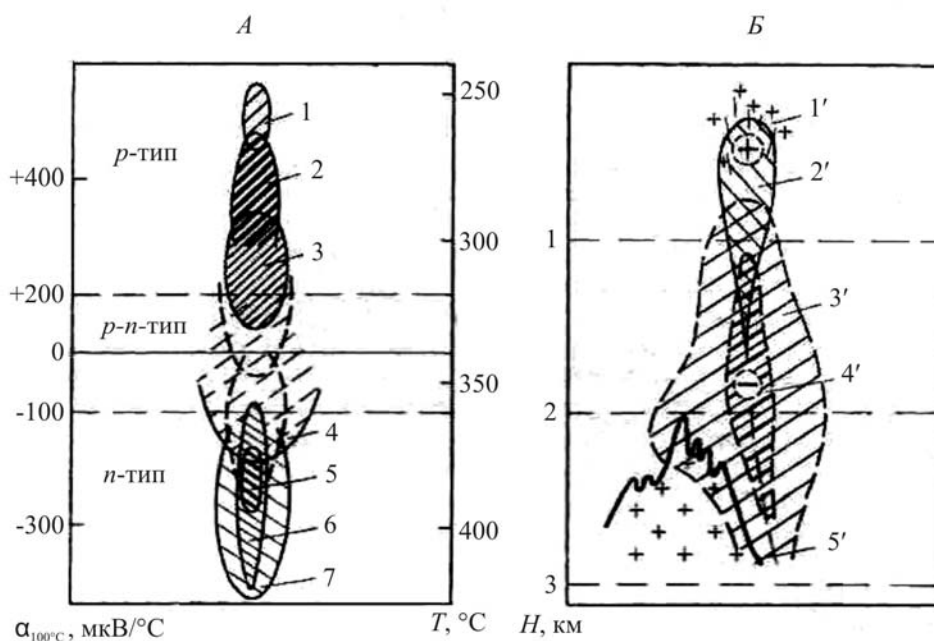


Рис. 5. Схема залежності термоЕРС від температури кристалізації піритів (А) і схема крізь'ярусної зональності електричних властивостей піритів поліметалічних-колчеданово-поліметалевих родовищ (Б).

Області: 1 – низькотемпературних барит-поліметалевих руд;

2, 3 – середньотемпературних, відповідно поліметалевих і мідно-цинкових руд;

4 – хлорит-кварцових метасоматитів зони залізно-магнетизального метасоматозу;

5, 6 – щодо високотемпературних, відповідно колчеданних і мідно-колчеданових руд;

7 – серицит-кварцових метасоматитів зони кислотного вилугування.

Області зміни електричних властивостей: 1' – барит- і карбонат-поліметалевих прожилок з піритами р-типу; 2' – хлоритових метасоматитових кварцитів з піритами р-типу;

3' – серицит-кварцових метасоматитів з піритами n-типу (зовнішня зона);

4' – те ж, внутрішня зона; 5' – гранітоїди. Знак "+" відповідає додатним

значенням термоЕРС, знак "-" – від'ємним.

Таблиця 7

Ефект Зеебека руд колчедан-поліметалічних родовищ Рудного Алтаю

Родовище, природні типи руд	Тип провідності, мкВ/град	
	Перевага електронної провідності	Перевага діркової провідності
Миколаївське родовище		
Метаколоїдні руди	– ———— –	<u>98; 510</u> 275
Перехідні руди	<u>–258; –0.63</u> –125	<u>18.7; 420</u> 110
Кристалічні руди	<u>– 520; –110</u> – 315	– ———— –
Орловське родовище		
Поліметалеві руди	<u>–480; –18</u> –276	<u>5; 520</u> 206
Мідно - цинкові руди	<u>–590; –127</u> –360	– ———— –
Малеєвське родовище		
Поліметалеві руди	<u>–510; –12.8</u> –260	<u>34; 490</u> 211
Мідно – цинкові руди	<u>–605; –208</u> –418	– ———— –
Рубцовське родовище		
Поліметалеві руди	<u>–390; –23</u> –186	<u>11.8; 620</u> 316
Примітка. У чисельнику – мінімальне й максимальне значення відповідно, у знаменнику – середнє значення.		

З наведених даних видно, що природні типи руд характеризуються відмінними один від одного електрофізичними властивостями. Прикладом такого розподілу є руди Миколаївського родовища. У рудному покладі цього родовища виділяються за електрофізичними властивостями зони з переважною дірковою провідністю, з переважною електронною провідністю й зі змішаною провідністю. Локалізація контактуючих скупчень руд з різним типом провідності обумовлює утворення природних термоелектричних елементів.

Особливістю технологічних властивостей вивчених руд є те, що:

– у сукупності природні мікрогальванічні й термоелектричні елементи в потенціалоутворюючому середовищі є причиною загорання сульфідних руд у природньому їх заляганні й на рудних складах або у відвалах. Виділення в шпарах і гірських видобуваннях на

різних стадіях розвідок руд з різними електрофізичними властивостями дає можливість оцінити їх пожежонебезпеку [9]; встановлено, що якщо потенціал утворення природнього електричного поля становить 500÷700 мВ, то небезпека загорання родовища велика;

– наявність природних мікрогальванічних елементів (зростків) у рудах негативно впливає на протікання процесів флотації, внаслідок чого вже за результатами визначення електрофізичних властивостей можна виділяти важкозбагачувані руди;

– електрохімічні реакції, що виникають під час роботи природних термоелектричних і мікрогальванічних елементів, сприятливо впливають на процеси гідрометалургійного збагачення, інтенсифікуючи процеси окиснення. Завдяки цьому з'являється можливість ще на стадії дослідження електрофізичних властивостей оцінити доцільність застосування для збагачення руд гідрометалургійного методу.

Висновки

Геологічні утворення, як і будь-які природні тіла, «прагнуть» до збереження стану рівноваги. Будь-які зовнішні впливи, що викликають порушення стабільності геосистеми, ініціюють відгук у формі хімічних і енергетичних процесів у кристалічній масі, спрямованих на відновлення рівноваги.

Електрофізичні властивості сульфідних мінералів у силу особливостей речовинної сполуки й структури, приналежних до класу напівпровідників відіграють значну роль як у становленні, так і в життєвому циклі родовищ колчеданово-поліметалевих і упорних піритних і арсенопіритних золотовмісних руд. Зонна будова таких родовищ відповідає термобарогеохімічним умовам утворення мінералів на кожній стадії формування рудного тіла. При зміні зовнішніх умов стабільного існування полісульфідного рудного покладу, попадання головної її частини в зону ерозійного зрізу або розкриву, що зазнає впливу потенціалутворюючого середовища (вода, атмосферне повітря), процес хімічного окиснення рудних мінералів підсилюється дією вступаючих у роботу мікрогальванопар (зростків мінералів з різним типом провідності). Виникаючі електрохімічні струми багаторазово підсилюють окисний процес, що суттєво підвищує температуру рудного тіла в зоні окиснення. У результаті не тільки змінюється на протилежний напрямок градієнта температури (до цього обумовленого геотермальним нагріванням у зоні виклинцювання рудного тіла), але й значно зростає сама величина градієнта. Виникає синергетичний ефект, що проявляється в роботі термоелемента, утвореного рудними шарами з різним типом провідності. Генеровані ним струми формують електричне поле з дипольною структурою, активізуючи роботу природних гальванопар і інтенсифікуючи процес окиснення мінералів. Такий самоорганізуючий процес триває доти, поки не відбудеться повного перетворення сульфідних мінералів, що контактують із потенціалутворюючим середовищем, у вторинні й не встановиться нової рівноваги між речовинною й енергетичною складовими геологічної системи.

Напівпровідникові властивості сульфідів є найважливішою характеристикою руд колчеданово-поліметалевих родовищ. У сукупності з іншими геофізичними методами оцінки параметрів (електродних потенціалів, ранньої стадії викликаного поляризації), контактного способу поляризаційних кривих, вимірювання термоелектричних властивостей руд і рудних мінералів дає можливість одержати інформацію про онтогенію, генезис родовища, корисну у пошуках, розвідці й оцінці розвіданих родовищ. З іншого боку, вимірювання термоЕРС роблять можливим класифікувати руди за технологічними типами і властивостями, прогнозувати

характер тривання процесів переробки руд, зокрема флотаційного й гідрометалургійного методів збагачення, оцінювати ступінь пожежної небезпеки полисульфидних родовищ.

Автори висловлюють глибоку подяку проф. В.Д. Борцову й іншим співробітникам ВНІЩцветмета за надання матеріалів для цієї публікації.

Література

1. Плаксин И.Н. Некоторые вопросы теории и технологии взаимодействия реагентов с минералами. Флотационные свойства полупроводниковых минералов / И.Н. Плаксин – М.: Недра, 1966. – С. 5 – 10.
2. Плаксин И.Н. Взаимосвязь энергетического строения кристаллов минералов с их флотационными свойствами / И.Н. Плаксин, Р.Ш. Шафеев, В.А. Чантурия // Труды VIII Международного конгресса по обогащению полезных ископаемых – Л.: Механобр, 1969. – Т. 2 – С. 235 – 245.
3. Попов В.В. Полиметаллические месторождения Рудного Алтая. / В.В. Попов, Н.И. Стучевский, Ю.И. Демин – М.: Недра, 1995. – 414 с.
4. Горжевский Д.И. Типы полиметаллических месторождений Рудного Алтая, их происхождение и методы поисков. / Д.И. Горжевский, В.Б. Чекваидзе, И.З. Исаакович – М.: Недра, 1977. – 197 с.
5. Естественные гальванические элементы в рудах колчеданно-полиметаллических месторождений Рудного Алтая / В.Д. Борцов, В.П. Наумов, Л.Б. Кушакова [и др.] // Цветные металлы. – 2004. – № 6. – С. 11 – 14.
6. Свешников Г.Б. Электрохимические процессы на сульфидных месторождениях. / Г.Б. Свешников – Л.: Изд-во ЛГУ, 1967. – 160 с.
7. Некоторые особенности процессов окисления на золотосульфидных и колчеданно-полиметаллических месторождениях в Восточном Казахстане / В.Д. Борцов, Н.В. Сулаквелидзе, Д.В. Титов [и др.] // Геология и охрана недр. – 2008. – № 3. – С. 72 – 76.
8. Ревякин П.С. Электрические свойства пиритов и их поисковое значение / П.С. Ревякин, Э.А. Ревякина // Разведка и охрана недр. – 1978. – № 7. – С. 45 – 50.
9. Патент 41667 Республика Казахстан. Способ установления потенциальной пожароопасности колчеданно-полиметаллических руд / Борцов В.Д., Дегтярь Н.И., Михеев А.А., Сулаквелидзе Н.В., Кушакова Л.Б., Наумов В.П., Филатов А.С.; опубл. 15.10.04.

Надійшла до редакції 02.07.2012.