

РОЗРОБКА РОДОВИЩ КОРИСНИХ КОПАЛИН

УДК 622.11:622.02

<https://doi.org/10.31713/vt1202216>

Шевченко Г. О., д.т.н. (Інститут геотехнічної механіки ім. М. С. Полякова Національної академії наук України, gashevchenko1@gmail.com), **Маланчук Є. З., д.т.н., Корнієнко В. Я., д.т.н., професор** (Національний університет водного господарства та природокористування, Рівне, e.z.Malanchuk@nuwm.edu.ua, kvja@i.ua), **Чолишкіна В. В., к.т.н., с.н.с. Курілов В. С., інженер** (Інститут геотехнічної механіки ім. М. С. Полякова Національної академії наук України, chel.valenti@gmail.com, papuycv@gmail.com)

ОБҐРУНТУВАННЯ ПРОМИСЛОВИХ КОНДИЦІЙ ВМІСТУ МІДІ І ЦІННИХ МЕТАЛІВ У ВІДВАЛАХ БАЗАЛЬТОВИХ КАР'ЄРІВ ВОЛИНИ

Базальтові кар'єри Волині сьогодні виробляють будівельні матеріали. Особливістю хімічного складу базальтових порід є високий вміст міді, заліза, титану та низький вміст сірки. Відходи переробки базальту накопичувалися у відвалах діючих та вироблених кар'єрів тривалий час і ніколи не перероблялися. Дослідження кількісного складу та вмісту хімічних елементів у відвалах шести базальтових кар'єрів показали, що вміст цінних металів у відвальній гірській масі становить: міді – 0,517–2,28%, заліза – від 8–9 до 15–16%, титану – 1,16–1,33%, п'ятиокису ванадію – 0,14–0,37%. Встановлено, що відвали базальтових кар'єрів, які містять мідевмісні породи – базальт, лавобрекчії, туфи, можна віднести до категорії самородно-окислених мідних руд, в яких вміст сульфідних різновидностей міді незначний. Зіставлення вмісту цінних компонентів у відходах кар'єрів з відповідним вмістом та мінеральним складом у перспективних родовищах показує, що сховища відходів базальтових кар'єрів відносяться до техногенних родовищ, які можуть бути джерелом для одержання міді та цінних металів.

Ключові слова: базальт; кар'єри; відвальні породи; мідь; залізо; титан.

Вступ. Про знахідки самородної міді на Волинському Поліссі відомо починаючи з XVIII століття. Українськими, а раніше

172

польськими геологами, досліджувалися багатокілометрові стратиформні поклади базальтів на Волино-Подільській плиті західного схилу Українського кристалічного щита, які супроводжуються проявами самородної мідної мінералізації [1; 2]. Базальтові родовища розробляються відкритим способом на низці кар'єрів. Наприклад, у Рівненській області на Івано-Долинському родовищі базальтів поблизу м. Костопіль розташовані 4 діючі і 2 вироблених кар'єри.

Середній вміст міді на чотирьох великих рудоносних вузлах (Ратненському, Кухотсько-Вольському Рафалівському, Шепетівському) оцінювався в 1,4% [2]. Основні мідевісні породи такі: базальт – до 1,2% міді, базальтовий туф – до 0,7%, клавостеричні лавобрекчії – до 5% міді [3–5]. Ресурси, наприклад, Рафалівського родовища досягають 25,1–25,8 млн т міді.

Базальтові поклади зараз розробляють відкритим кар'єрним способом. Кар'єри виробляють базальтові блоки, щебінь і гальку, при цьому класи крупності менше 5 мм є некондиційними. Кількість таких класів становить 15; 20; 42 (%) від вихідної сировини при розмірі розвантажувальної щілини дробарки 30; 20; 10 (мм), відповідно. Основна маса некондиційних класів базальту завантажується у відвал, а невелика кількість використовується для отримання мінеральної вати. Також, у відвал в повному обсязі поступають лавобрекчії і туфи. У базальтовому масиві лавобрекчії розташовані шарами товщиною до 1–1,5 м, в загальній масі базальту, а також у відходах, вміст лавобрекчії становить до 20%. Туфи потрапляють у відвал разом із розкривною породою і частково з підшви. Таким чином, у відвалах базальтових кар'єрів протягом десятиліть накопичувалася природна мідевісна сировина.

Постановка проблеми. В наукових публікаціях неодноразово зазначалося, що джерелом отримання міді в Україні можуть бути базальтові родовища Волині [1–6]. Проте, сьогодні розробка родовищ стримується питаннями визначення і затвердження промислових ресурсів у Держреєстрі [7; 8], а також значною мірою тим, що поки що не відпрацьована повністю технологія збагачення, починаючи з видобутку і змелення сировини і закінчуючи отриманням катодної міді. Для розробки технології збагачення базальтових родовищ, зокрема відвалів базальтових кар'єрів, насамперед треба визначити вміст цінних металів і в яких саме мінералах вони сконцентровані [9].

Невирішена раніше частина загальної проблеми. Відвали базальтових кар'єрів, як діючих, так і вироблених, можуть бути віднесені до техногенних родовищ тільки за умови промислових кондицій цінної сировини. Попередніми дослідженнями визначена наявність у базальтових смугах самородної міді, яку супроводжує окислена мідь, також вказано, що кількість сульфідної міді може виявитися більшою, ніж показують первинні опробування [1; 2]. Окремих досліджень щодо вмісту рудних мінералів у відвалах базальтових кар'єрів, раніше не проводилося.

Метою роботи є визначення вмісту металів у відходах базальтових кар'єрів, уточнення типу мідної мінералізації і визначення відповідності вимогам промислової сировини для обґрунтування можливості переробки і комплексного вилучення корисних компонентів.

Огляд і аналіз літературних джерел. Великий комплекс робіт з вивчення самородної мідної локалізації на Волинському Поліссі виконано співробітниками українських геологічних експедицій та наукових інститутів, такими як О. Є. Лукін, В. А. Шумлянський, В. Г. Мельничук, К. І. Деревська, В. М. Квасниця, І. В. Квасниця, Я. О. Косовський, В. І. Павлишин, В. О. Матеюк та багато інших.

Питання розробки наукових основ фізичних методів збагачення порід базальтових родовищ досліджувалися Інститутом геотехнічної механіки НАН України разом з Національним університетом водного господарства та природокористування. Цьому питанню присвятили свої праці А. Ф. Булат, В. П. Надутий, З. Р. Маланчук, Є. З. Маланчук, В. Я. Корнієнко, Т. Ю. Гринюк та інші вчені. Була встановлена можливість вилучення міді на стадії рудопідготовки фізичними способами збагачення, такими як подрібнення, відсадження, магнітна і електрична сепарація [4–6]. Доведено, що ці операції підвищують концентрацію міді, проте отримані продукти потребують подальшого збагачення. Питання щодо збагачення сировини відвалів базальтових кар'єрів раніше не піднімалися, хоча цей продукт, по-перше, вже здобутий, по-друге, вже в якійсь мірі подрібнений, а головне – містить материнські мідевмісні породи.

До середини і кінця ХХ століття великі світові родовища самородної міді були майже повністю вироблені. У зв'язку з вичерпанням багатих самородних мідних руд, технології, які використовувалися раніше (гравітаційно-флотаційні), втратили своє

значення і вдосконалювалися в напрямку більш широкого застосування комбінованих флотаційно-гідрометалургійних схем [10].

Відвали базальтових кар'єрів накопичувалися протягом багатьох десятиліть. Гірська маса у відвалах містить материнські породи, але внаслідок атмосферних процесів вони зазнали певних змін. Для процесу утилізації відвалів важливо мати інформацію щодо вмісту міді і мінерального складу сировини.

Відомо, що вміст міді у первинних рудах зазвичай становить 0,6–0,7%, але сьогодні відпрацьовують і бідні родовища з вмістом 0,2–0,4% Cu. Також відомо, що промислові скупчення міді утворюють лише 17–20 мінералів. Вони можуть бути у вигляді сульфідних сполук, окислених мінералів (оксиди, карбонати, силікати міді) і самородної міді.

У світі більше 85% міді отримують з сульфідних мідних руд. Для цих руд практичне значення переважно мають такі мінерали: халькозин Cu_2S , халькопірит CuFeS_2 , ковелін CuS , борніт Cu_5FeS_4 . Руда вважається сульфідною, якщо в ній не більше 10% окислених різновидів. Сульфідні руди повсюди збагачують флотацією, для сульфідних руд ця технологія досить відпрацьована і ефективна. Зазвичай, флотоконцентрати містять 20–30% міді, іноді до 40%. Найбідніший концентрат марки КМ7 містить 15% міді (ДСТ 52998-2008). Флотоконцентрат сульфідних руд найчастіше збагачують пірометалургію, отриманий продукт рафінують електролізом.

Змішані руди містять до 50–70% окислених різновидів. Якщо їх менше 30%, то руду флотують як сульфідну, в іншому випадку ці руди збагачують як окислені – флотацією і вилуговуванням, або тільки вилуговуванням.

Окислені руди складаються переважно з карбонатів і силікатів міді, вони можуть включати до 10% сульфідних компонентів. Серед окислених мінералів промислове використання здебільшого мають такі карбонати, як малахіт $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ – 57,4% Cu і азурит $\text{CuCO}_3 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$ – 55,5% Cu, а також, притаманні багатим рудам оксиди, такі як куприт Cu_2O – 88,8% Cu і тенорит CuO – 79,89% Cu. Разом з малахітом в сировині зазвичай перебуває легко флотований сульфат міді брошантіт $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ – 56,2% Cu.

Найбільш поширеною є технологія, де окислену руду спочатку сульфадизують, а потім флотують як сульфідну (Е. В. Адамов, [10]). При сульфадизації і флотації окислених руд сульфгідрильними

збирачами вилучення досягає 70%, оксигідрильними збирачами – до 50% (С. І. Мітрофанов, [10]).

Відносно легко флотуються карбонати і оксиди, але практично не вилучаються флотацією силікати міді (хризокола або монтморилонітова глина $\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і діоптаз $\text{CuSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), алюмосилікати і фосфати міді, а також мідь, пов'язана з гідроксидами заліза і марганцю [10].

Найбільше вилучення притаманне способу металізації окисленої руди і наступній флотації, але він рентабельний якщо у руді від 3% міді (А. М. Годен, С. І. Мітрофанов), за іншими даними від 1,5% [10]. Для збагачення окислених руд переважно використовують комбіновані флотаційно-гідрометалургійні схеми.

Нижня межа кондицій для сульфідної руди вважається 0,35–0,5%, для окисленої – 0,7–1,0%, але існує багато інформації щодо переробки сировини з вмістом міді 0,2–0,4%. В кожному випадку окремо приймається рішення про промислове використання руди, яке технічно можливе і економічно доцільне [9]. Не рідко це рішення обґрунтоване супутнім вилученням разом з міддю дорогоцінних або рідкісних металів, що компенсує високі витрати на використання складних флотаційних або комбінованих схем.

Основні результати. Огляд геологічних досліджень попередніх років вказує на значні коливання вмісту міді на різних ділянках мідної локалізації Волині [1–3]. Базальтові кар'єри, як і їх відвали, розташовані на значній відстані один від одного, тому вміст цінних мінералів і склад порід різних кар'єрів також відрізняється. Для визначення якісних показників гірської маси у відвалах базальтових кар'єрів, за участі держпідприємства «Укрпівденгеологія», проводили дослідження усереднених проб окремих порід відібраних у відвалах різних кар'єрів Івано-Долинського родовища.

Петрографічний аналіз зразків порід показав, що структура базальту дрібно- і тонкозерниста, лавобрекчії мають вигляд зцементованих конгломератів міцніших порід, туф має переважно дрібно- і тонкозернисту структуру. Переважають такі морфологічні типи самородномідної мінералізації: у лавобрекчіях прожилково-вкраплена, у базальтах і прожилково-вкраплена, і розсіяно-вкраплена, у туфах – розсіяно-вкраплена. Розподіл міді в породах нерівномірний. Головними породоутворюючими мінералами є піроксен, плагіоклази. У табл. 1, 2 наведено склад хімічних елементів, який отримано спектральним аналізом методом «просювання» на приладі СТ-1 з приставкою УСВ-10.

Таблиця 1

Вміст хімічних елементів у базальті та лавобрекчії, %

Елементи*	Концентрація елементів, %		
	Базальт Рафалівського кар'єру	Лавобрекчія Рафалівського кар'єру	Базальт кар'єру с. Янова Долина
<i>Cu</i>	0,1>1,0	>>1,0, 1-5	0,03
<i>V</i>	0,01-0,03	0,3	0,05
<i>Ti</i>	0,5-0,7	0,7	>1,0
<i>Fe</i>	4,0	4,0-10,0	15,2
<i>Mn</i>	0,07-0,1	0,1	0,1
<i>Al</i>	10,0	3,0-10,0	3,0
<i>Zn</i>	0,005	0,02	0,015
<i>Ni</i>	0,005	0,005	0,007
<i>Cr</i>	0,01-0,07	0,007	0,003
<i>Co</i>	0,007	0,005	0,003
<i>Sr</i>	0,01	0,0007	0,0007
<i>P</i>	0,1-0,2	0,15	0,1
<i>Ba</i>	0,07	0,05	0,05
<i>Zr</i>	0,01	0,005-0,01	0,015
Ag-6, г/т	5-8	30-50	7,0-9,0

* *Pb, Sn, Ce, Mo, Li, La* – вміст незначний, має порядок 0,001-0,0001%

Таблиця 2

Вміст хімічних елементів у туфах, %

Елементи*	Концентрація елементів, %			
	Рафалівський кар'єр	Бересто- вельський кар'єр	Кар'єр біля с. Янова Долина	Кар'єр біля річки Цвітоха (Славута)
<i>Cu</i>	0,02-0,1	0,05	>1,0	0,05
<i>V</i>	0,015-0,03	0,1	0,03	0,03
<i>Ti</i>	>1,0	>1,0	0,5	0,7-1,0
<i>Fe</i>	7,0	15,0	7,0	1,0
<i>Mn</i>	0,05-0,1	0,1	0,07	0,07
<i>Al</i>	10,0	20,0	9,0	15,0
<i>Zn</i>	0,01	0,01	0,0007	0,0007
<i>Ni</i>	0,015-0,02	0,003	0,0005	0,014
<i>Ba</i>	0,3-0,5	0,07	>1,0	0,05
<i>Cr</i>	0,03	0,007	0,03	0,02

продовження табл. 2

Co	0,007	0,007	0,006	0,0007
P	0,5-0,7	0,07	0,15	0,05
Zr	0,015-0,02	0,02	0,0005	0,02
Ag-6, г/т	10	10	30	2,0

* *Pb, Sn, Ce, Mo, Li, La, Sr* – вміст незначний, має порядок 0,001–0,0001%

На підставі даних табл. 1, 2, розраховано середній вміст елементів у відвальній гірській масі наступним чином.

У відвалах базальтових кар'єрів знаходиться суміш порід – базальту, туфу і лавобрекчії. Породи покрівлі перед початком розробки виводяться за межі кар'єру і у відвали не поступають. В масиві базальту туфу замало, він переважно міститься у покрівлі і підшві родовища. Туф потрапляє у відвал переважно з підшви в невеликій кількості, близько 5%, а лавобрекчія повністю, в кількості 20%. Таким чином в самому масиві базальтів розподіл порід наступний: Б : Л : Т = 75 : 20 : 5 (%), де Б – базальт, Л – лавобрекчія, Т – туф. Під час переробки базальту на щєбінь, у відвал повністю виводяться туф і лавобрекчії, а також некондиційні класи базальту. Їх кількість становить 20% від видобутої маси базальту при розмірі щілини дробарки 20 мм. Враховуючи, що у масиві 75% базальту, то у відвал виводиться $75 \cdot 0,2 = 15\%$ базальту. Із перерахунку вихідного складу, маємо, що співвідношення порід у відвалі становить Б : Л : Т = 15 : 68 : 17 (%). Це співвідношення використовуємо для подальших розрахунків вмісту металів у відвальній масі.

Вміст міді згідно табл. 1, 2: у базальтах – до 1%, у лавобрекчії від 1 до 5%, для коректної максимальної оцінки приймемо середнє – 3%, у туфі від 0,1 і більше 1%, для оцінки приймаємо 0,55% Cu. Тоді у відвальній масі вміст міді становить по мінімуму $(15 \cdot 1 + 68 \cdot 1 + 17 \cdot 0,1) / 100 = 0,85\%$, а при коректній максимальній оцінці $(15 \cdot 1 + 68 \cdot 3 + 17 \cdot 0,55) / 100 = 2,28\%$. Таким чином, у відвальних породах вміст міді складає від 0,85 до 2,28% Cu.

Дані спектрального аналізу показують високий вміст заліза і титану у породах. Розрахунок цих елементів зробимо аналогічно розрахунку міді. Тут і далі розглядається залізо загальне. За даними табл. 1, 2, розрахунок можна зробити тільки для Рафалівського кар'єру. У його відходах вміст заліза: Б + Л + Т = $(15 \cdot 4 + 68 \cdot 10 + 17 \cdot 7) / 100 = 8,6\%$ Fe. Вміст титану: Б + Л + Т = $(15 \cdot 0,7 + 68 \cdot 0,7 + 17 \cdot 1) / 100 = 0,75\%$ Ti.

Нижче ми уточнимо ці результати із залученням інших методів аналізу.

Кількість ванадію у породах (по табл. 1, 2) вища за фонове значення 0,016% (вміст у землі). Вартість ванадію в п'ять разів вища ніж титану, тому можливість вилучення ванадію з відвалів базальтових кар'єрів дуже приваблива. Сьогодні джерелом ванадію є залізо-титано-ванадієві руди і відходи виробництва титану. Наприклад, приведемо показники руди і концентрату Качканарського ГЗК РФ, єдиного в світі, який виробляє низькотитаністий титано-магнетитовий концентрат для доменної плавки і отримання ванадію. Концентрат має вміст 2,5% TiO_2 , 0,6% V_2O_5 або 0,34 V, а титано-магнетитові руди Качканарського ГЗК містять 14–15% Fe і 0,12–0,14% V_2O_5 , вони збагачуються за традиційною магнітною схемою.

Визначимо кількість ванадію у відвалах базальтових кар'єрів і порівняємо її з рудою Качканарського ГЗК. Найбільше ванадію міститься у лавобрекчії – 0,3% V для Рафалівського кар'єру (табл. 1). Тоді у відвальній масі міститься: $B + L + T = (15 \cdot 0,03 + 68 \cdot 0,3 + 17 \cdot 0,03) / 100 = 0,21\%$ V або в перерахунку на п'ятиокис ванадію 0,37% V_2O_5 . Врахуємо коливання ванадію в лавобрекчії від 0,3 до 0,1%. Тоді для 0,1% V у лавобрекчії маємо у відвальній масі 0,078% V або 0,14% V_2O_5 . Таким чином, за вмістом п'ятиокису ванадію 0,14 – 0,37% V_2O_5 , відвали базальтових кар'єрів порівняні з промисловою сировиною Качканарського ГЗК.

Також у породах спостерігається підвищена кількість алюмінію і срібла (табл. 1, 2). У публікаціях неодноразово вказувалось на наявність срібла і золота в базальтових породах, поряд з цим вказувалось на помітне коливання їх вмісту, наприклад срібла від 0,01 до 0,37% [1; 12]. Імовірно золото і срібло можуть вилучатися попутно з основними рудоутворюючими елементами, якими є мідь, залізо, титан.

Далі аналіз металевої фракції виконували на підставі рентгенофазового аналізу на вміст оксидів у базальтових породах (табл. 3, 4).

Таблиця 3

Вміст оксидів у базальтах на різних кар'єрах

Оксиди	Село Ходоси, Гудвін, Янова Долина, Мидськ	с. Берестовець, с. Янова Долина (кар'єр № 2)	с. Іванчі, Рафалівське родовище
Al_2O_3	14,3	12,79	14,9
SiO_2	45,04	47,36	43,2
CaO	6,58	9,38	10,2
SO_3	0,3	0,2	0,3
S^*	0,12	0,08	0,12
TiO_2	2,54	2,85	2,2–4,0
Ti^*	1,52	1,7	1,3–2,4
MnO_2	0,4	0,21	0,4
Fe_2O_3	6,03	3,36	5,5
FeO	6,46	10,63	13,2–15,3
Fe^*	5,0	8,27	10,3–11,9
CuO	1,2	0,22	0,3–1,2
Cu^*	1,0	0,17	0,24–1,0
MgO	8,47	6,19	4,2
Na_2O	2,42	2,78	3,0
K_2O	0,48	2,05	1,8
P_2O_5	0,17	0,57	0,4

* перерахунок оксидів на хімічні елементи залежно від атомної ваги

Таблиця 4

Вміст оксидів у туфах, % (Рафалівський кар'єр)

Склад	Червоний туф	Сірий туф
Al_2O_3	9,03	6,7
SiO_2	43,886	43,12
CaO	3,04	3,44
SO_3	1,775	2,0
S^*	0,71	0,8
TiO_2	4,388	3,64
Ti^*	2,63	2,18
Fe_2O_3	34,25	36,0
Fe^*	24,0	25,2
CuO	0,7	0,06–0,2
Cu^*	0,56	до 0,16

продовження табл. 4

K_2O	3,49	4,83
Rb_2O	2,58	4,66
SrO	4,05	4,53
Y_2O_3	2,31	1,06
ZrO_2	5,215	0,116
Nb_2O_5	4,618	1,36

*перерахунок оксидів на хімічні елементи

За даними табл. 1–4 зауважимо, що серед усіх порід туф найбільш насичений залізом. У відвальних породах внаслідок атмосферних впливів туф з часом набуває червонуватого відтінку і більш рихлу структуру. Тому для подальших розрахунків з табл. 4 беремо червоний туф.

Вміст заліза і міді у лавобрекчії визначався експериментально по залишку після обпалювання при температурі 1400–1500° С. Вихід залишку (недопалку) від вихідної маси для трьох проб склав 14–17%, в середньому 15,5%. В усередненій пробі недопалків вміст заліза склав 93,5%, міді 2,58%. Таким чином, у вихідній пробі лавобрекчії було $15,5 \cdot 0,935 = 14,49\%$ Fe і $15,5 \cdot 0,0258 = 0,4\%$ Cu.

З табл.3, 4 бачимо, що вміст оксиду міді складає: в базальтах – до 1,2%, в червоних туфах – до 0,7%. У перерахунку на метал в базальтах – до 1% Cu, в червоних туфах до 0,56% Cu. Для лавобрекчії беремо вміст міді 0,4% (визначено вище по недопалку), тому у відходах: $B+L+T = (15 \cdot 1 + 68 \cdot 0,4 + 17 \cdot 0,56) / 100 = 0,517\%$ Cu. Порівняємо з отриманим вище розрахунком по таблицях 1 і 2, де одержано, що у відходах 0,85–2,28% Cu. Тоді отримане зараз значення 0,517% Cu – це нижня межа коливань діапазону.

Таким чином, можна стверджувати, що у відходах базальтових кар'єрів вміст міді становить 0,517–2,28% Cu. Діапазон коливань здебільшого викликаний зміною вмісту міді у лавобрекчії від 0,4 до 3%.

Вміст оксидів заліза $FeO+Fe_2O_3$ в базальтах становить 12,5÷20,8%, в туфах вміст гематиту Fe_2O_3 – 34,25÷36%. В табл. 3, 4 наведено перерахунок оксидів на елементарне залізо (FeO містить 77,78% Fe, Fe_2O_3 – 70% Fe). Вище було зроблено аналіз на залізо тільки для Рафалівського кар'єру. Згідно табл. 3 для чотирьох кар'єрів маємо: $B+L+T = (15 \cdot 5 + 68 \cdot 14,49 + 17 \cdot 24) / 100 = 14,68\%$ Fe. На кар'єрі № 2 Янової Долини – 15,17% Fe. На Рафалівському кар'єрі

15,48–15,72% Fe – це верхня межа, а попередні розрахунки 8,6% – нижня межа, тобто діапазон $8,6 \div 15,72\%$, в середньому 12,1% Fe.

Таким чином, вміст заліза у відвалах може становити від 8–9 до 15–16%, в середньому для Рафалівського кар'єру 12,16% Fe, для інших кар'єрів – 14,68% Fe.

Визначимо вміст титану у відходах. У базальті Рафалівського кар'єру вміст Ti коливається від 1,3 до 2,4%. Цей діапазон включає також показники титану на інших кар'єрах (табл. 3). Тоді по максимуму, для 2,4% Ti, маємо: $B+L+T=(15 \cdot 2,4+68 \cdot 0,77+17 \cdot 2,63)/100=1,33\%$ Ti, по мінімуму, при 1,3% Ti у базальті, – 1,16%. Вміст титану у відвальній гірській масі становить 1,16–1,33% Ti.

Згідно з дослідженням Надутого В. П., Маланчука Є. З. та інших вчених, базальт, туф і лавобрекчія мають істотні магнітні властивості: залежно від ступеню подрібнення і напруженості магнітного поля вихід магнітного продукту сепарації становить до половини вихідної проби [4–6]. Зважаючи на це, а також на високий вміст заліза і титану, можна стверджувати що в породах міститься певна кількість сильномагнітного магнетиту $FeO \cdot Fe_2O_3$ та його зростків з іншими мінералами. Насамперед, це титаномagnetит $FeTiO_3 \cdot Fe_3O_4$ – зростки ільменіту з магнетитом (сам ільменіт – немагнітний). Магнітним є також піротин FeS_2 , але його кількість на фоні гематиту та інших оксидів заліза незначна. Також у породах присутні інші залізовмісні мінерали, такі як вюстит FeO , лимоніт, гематит, складні оксиди металів $MeO \cdot Fe_2O$, але вони або слабوماгнітні, або не магнітні і практично не вилучаються магнітною сепарацією. Сульфіди міді та заліза також є слабوماгнітними, це: пірит FeS , II (Fe_3S_4), III (Fe_2S_3), халькопірит $CuFeS_2$, борніт Cu_5FeS_4 . Не виявляють магнітні властивості халькозин Cu_2S , ковелін CuS , сульфати заліза і міді (солі сірчаної кислоти), інші похідні залізовмісних мінералів, наприклад, сульфід заліза і калію $KFeS_2$.

Внаслідок цього, сульфідні руди не збагачують магнітною сепарацією, розділення міді і заліза виконують в металургійному переділі, а при великому вмісті піриту застосовують селективну піритну флотацію. Безперечно, високий вміст заліза, як в сульфідних, так і в окислених мідних рудах ускладнює технологію і вимагає додаткових реагентів і для флотації, і для вилуговування.

За вмістом міді, заліза і титану у відвалах базальтових кар'єрів їх можна віднести до залізо-мідних або мідно-титанових руд. Такі руди є надто рідкісні. Наприклад, Вовківське родовище на Уралі, де в

руді міститься 10–12% Fe, і $\alpha = 0,7\text{--}0,8\%$ міді. Ця руда переробляється на фабриці Червоноуральського металургійного комбінату. Руда сульфідна, збагачується при двох стадіях змелення і трьох стадіях флотації. Флотаційна технологія забезпечує добрі показники якості: в концентраті $\beta = 21\text{--}25\%$ Cu, у відвальних хвостах $\theta = 0,2\text{--}0,3\%$ Cu. При $\gamma = 100 \cdot (\alpha - \theta) / (\beta - \theta)$ і $\epsilon = \gamma \cdot \beta / \alpha$, вилучення міді в концентрат становить $\epsilon = 58\text{--}76\%$. Досвід використання магнітної сепарації на цих рудах був негативний. Відзначимо, що флотація в даному випадку виконується для сульфідної руди, як зазначено в [10], на окисленій руді аналогічна схема буде менш результативною.

Ще одна важлива особливість базальтових порід – це низький вміст оксиду сірки SO_3 і, як наслідок, елементарної сірки (табл. 3, 4). Це вказує на те, що низьким є і вміст сірковмісних мінералів – сульфатів і сульфідів міді і заліза. Для типових сульфідних руд вміст елементарної сірки може становити 20–40%, наприклад для мідно-колчеданних руд співвідношення міді, цинку і сірки становить 1:1:20, а мідно-піритні руди містять сірки до 90–95%. В окислених мідних рудах вміст сірки набагато нижчий. Наприклад, окислена руда Жезказганського родовища Казахстану має показники [13]: SiO_2 66,82; Al_2O_3 15,45; Cu 0,24; $\text{Fe}_{\text{общ}}$ 3,15, $\text{Fe}_{\text{ок}}$ 2,46; $\text{S}_{\text{общ}}$ 1,19, $\text{S}_{\text{сульфид}}$ 0,23; CaO 2,7; MgO 1,31; BaO 1,2; Na_2O 3,3; MnO_2 0,05; Pb 0,14; Zn 0,08; C 1,68, (%). Тут загальний вміст сірки 1,19%, в тому числі сульфідної лише 0,23%. Це типова картина для мідних руд в зоні окислення [11]. Із табл. 3, 4 ми бачимо, що вміст сірки в базальтових породах теж близький до 1%. Тобто по цьому показнику породи подібні до окислених мідних руд Жезказгану.

Низький вміст сірки в базальтових породах і одночасно високий вміст заліза показують, що в породах мало заліза у формі сульфідів (піриту) і сульфатів, а переважно вони містять оксиди, складні оксиди і гідроксиди заліза. Також низький вміст сірки однозначно вказує, що базальтові породи слід відносити до окислених руд з самородною мідною мінералізацією.

Для визначення мінералів (в даному випадку тільки рудних мінералів міді) проби порід подрібнювали до крупності мінус 2,5 мм, потім розсіювали на 2–3 класи і в кожному вузькому класі вивчали мінералогічний склад порошоків під бінокулярним мікроскопом. За допомогою оптичної мікроскопії рудні зерна міді можна відрізнити за кольором: самородна мідь – від рожевого до мідно-червоного і

коричневого, малахіт – всі відтінки зеленого, азурит – відтінки блакитного, халькопірит – золотисто-жовтий, пірит – від латунно-жовтого до темно-жовтого. Результати, приведені в табл. 5, показують, що базальтовим породам притаманне самородні і окислені мідні різновиди, сульфідні різновиди, а такі як борніт, брошантит присутні в незначній кількості.

Таблиця 5

Аналіз вузьких класів крупності базальтових порід

Порода	Крупність, мм	Вихід, %	Вміст Cu, %	Мінерали
Базальт	-2,5+1,6	21,91	5,79	Мідь самородна в зростках 10–15% і розкрита 5–7%, Малахіт в зростках 3–4% і розкритий – менше 1%, куприт од. зерна
	-1,6+0,25	56,68	2,14	Мідь самородна в зростках 2–3%, Малахіт в зростках 5–7% і в од зернах, брошантит в зростках, куприт од. зерна
	-0,25	21,41	0,65	Мідь самородна до 1%
Лаво-брекчія	-2,5+0,25	84,06	1,07	Мідь самородна в зростках до 15%, Малахіт 1–2%, куприт 1–2%, борніт і азурит – од. зерна
	-0,25	15,94	2,92	Мідь самородна 2–4%, Малахіт до 40%, борніт 2–3%, азурит од. зерна
Туф	-2,5+0,1	58,8	0,36	Малахіт в зростках до 1%, мідь самородна – поодинокі зростки
	-0,1	41,2	0,77	Малахіт і мідь самородна в одиничних зернах

Тривале зберігання відходів базальтових кар'єрів формує зміну первинних (сульфідних) мінералів внаслідок окислення, вивітрювання, вилуговування атмосферною водою руд і порід. Тому у відвалах кар'єрів мінерали міді і заліза, в тому числі самородна мідь, є більш окисленими, ніж у глибинних материнських породах. Таким чином гірську масу відвалів слід відносити до категорії окислених мідних руд із самородними включеннями і для розробки технології збагачення відвалів слід звернути особливу увагу саме на способи збагачення окислених мідних руд.

Це підтверджують дані табл. 5, де видно, що в усіх класах крупності містяться мінерали міді окислених форм. Більшість з них це карбонати (малахіт), набагато менше оксидів (куприт). Співвідношення самородної міді і, наприклад, малахіту в породах становить від 1:3 до 1:4. Це говорить про те, що при збагаченні слід орієнтуватися на вилучення саме окисленої міді. Переважний вміст карбонатів і оксидів міді в порівнянні з сульфідними різновидами є сприятливим фактором, як для флотації, так і для вилуговування. Проте обидві технології – флотація і вилуговування, ускладнюються наявністю залізистих мінералів і схильністю порід до шламування. Для підвищення ефективності подальшого збагачення одним із важливих завдань є зниження кількості шламів у продуктах змелення.

Висновки

Встановлено співвідношення основних порід у гірській масі відвалів, а саме: базальт:лавобрекчі:туф = 15:68:17 (%), кількість супутніх порід (пісок і крейда) у відвалах незначна.

На підставі результатів аналізу визначено середній вміст металів у відвальній гірській масі базальтових кар'єрів, який становить:

- міді 0,517 – 2,28% Cu. Діапазон зміни викликаний більшою мірою коливанням вмісту міді в лавобрекчі від 0,4 до 3% Cu;

- заліза від 8–9 до 15–16%. В середньому для Рафалівського кар'єру – 12,16% Fe, для інших кар'єрів – 14,68% Fe.

Найбільш багаті залізом туфи, які містять 24–25% Fe, на другому місці лавобрекчі – від 4–10, до 14,5%, в базальті 5–11,9% Fe;

- титану у відвальній гірській масі 1,16–1,33% Ti. Вміст титану у базальтах від 0,5–0,7 до 1,5–2,5%, у туфах до 2,18–2,63%;

- вміст п'ятиокису ванадію становить 0,14–0,37% V₂O₅, здебільшого ванадій міститься в лавобрекчі – до 0,3% V.

Зіставлення вмісту цінних компонентів у відходах базальтових родовищ із відповідним вмістом і мінеральним складом перспективних родовищ демонструє, що сховища відходів відносяться до техногенних родовищ, і можуть бути джерелом отримання міді, ванадію, титано-залізистих концентратів. За вмістом міді відходи базальтових кар'єрів можна віднести до рядових до 1–2% і бідних 0,2–0,5% родовищ самородно-окисленої міді.

Мікроскопічні дослідження мінерального складу рудної фази у вузьких класах крупності не показали помітну кількість сульфідних

різновидів міді. Для розробки технології збагачення слід орієнтуватися на те, що мідь представлено у вигляді самородної мінералізації і окислених мідних мінералів, переважно у вигляді карбонатів і оксидів міді.

Ефективно залучити накопичені техногенні запаси кар'єрів до розробки дозволить поєднання фізико-технічних і фізико-хімічних способів збагачення. При цьому одним із актуальних завдань є знешламлювання сировини для підвищення ефективності подальших збагачувальних операцій.

1. Мідь Волині. *Наукові праці Інституту фундаментальних досліджень* : зб. наук. праць. К. : Логос, 2006. С. 171–178. 2. Деревская Е. И., Шумлянский В. А. Медные рудопроявления в траппах Вольно-Подольской окраины Восточно-Европейской платформы. *Матер. IV всерос. симпозиума по вулканологии и палеовулканологии*, 22–27 сентября 2009 г., Петропавловск-Камчатский, Р.Ф. Разд. VI. Том 2. С. 744–746. 3. Malanchuk Z., Malanchuk Ye., Korniyenko V., Ignatyuk I. Examining features of the process of heavy metals distribution in technogenic lacers at hydraulic mining. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2017. № 1/10 (85). Pp. 45–51. DOI: 10.15587/1729-4061.2017.92638. 4. Булат А. Ф., Надутый В. П., Маланчук З. Р. Перспективы комплексной переработки базальтового сырья Волины. *Геотехническая механика* : межвед. сб. науч. тр. ИГТМ НАН Украины. Днепропетровск, 2010. Вип. 85. С. 3–7. 5. Malanchuk E. Z. The results of studies of the distribution of native copper in rock mass Volhynia (Ukraine). *Fundamental and Applied Studies in the Pacific and Atlantic Ocean Countries* : materials of The 1st International Academic Congress. Tokyo, Japan, 25 october 2014. 6. Спосіб підготовки мідевмісних базальтів до комплексного збагачення: пат. 42265 UA, МПК E21C 41/00. Заявник і патентоволодар ІГТМ НАН України. № 200901225; Заявл. 05.05.2009; Надрук. 25.06.2009, Бюл. № 2. 7. Мельничук В. Г., Приходько В. Л. Обґрунтування інвестицій у вивчення та освоєння покладів міді на Волині на прикладі рудопрояву «Жиричі» (Волинь). *Мінералогічний збірник*. 2015. Вип. 2. № 65. С. 4–13. 8. Вполювати волинську мідь. URL: kscnet.ru/ivs/conferences/symposium_4/abstr...17.pdf (дата звернення: 14.02.2022). 9. Изoitко В. М. Технологическая минералогия и оценка руд. СПб. : Наука, 1997. 532 с. 10. Абрамов А. А. Технология переработки и обогащения руд цветных металлов. *Рудоподготовка и Cu, Cu-Py, Cu-Fe, Mo, Cu-Mo, Cu-Zn руды*. М. : Изд. МГУ, 2005. Том 3. Книга 1. 575 с. 11. Смирнов С. С. Зона окисления сульфидных месторождений. М. : Изд. АН СССР, 1955. 335 с. 12. Квасниця В. М., Квасниця І. В., Косовський Я. О., Бондаренко І. М. Самородне срібло з вендських вулканітів Волині. *Мінерал. журнал*. 2004.,

№ 4. Т. 26. С. 10–18. **13.** Бейсембаев Б. Б., Кунаев А. М., Кенжалиев Б. К. Теория и практика кучного выщелачивания меди. Алмаата : Гылым, 1998. 348 с.

REFERENCES:

1. Mid Volyni. *Naukovi pratsi Instytutu fundamentalnykh doslidzhen* : zb. nauk. prats. K. : Lohos, 2006. S. 171–178. **2.** Derevskaya E. I., SHumlyanskiy V. A. Mednyie rudoproyavleniya v trappah Volyino-Podolskoy okrainyi Vostochno-Evropeyskoy platformyi. *Mater. IV vseros. simpoziuma po vulkanologii i paleovulkanologii*, 22–27 sentyabrya 2009 g., Petropavlovsk-Kamchatskiy, R.F. Razd. VI. Tom 2. S. 744–746. **3.** Malanchuk Z., Malanchuk Ye., Korniyenko V., Ignatyuk I. Examining features of the process of heavy metals distribution in technogenic lacers at hydraulic mining. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2017. № 1/10 (85). Pp. 45–51. DOI: 10.15587/1729-4061.2017.92638. **4.** Bulat A. F., Nadutyiy V. P., Malanchuk Z. R. Perspektiviyi kompleksnoy pererabotki bazaltovogo syirya Volyni. *Geotekhnicheskaya mehanika* : mejved. sb. nauch. tr. IGTM NAN Ukrainyi. Dnepropetrovsk, 2010. Vip. 85. S. 3–7. **5.** Malanchuk E. Z. The results of studies of the distribution of native copper in rock mass Volhynia (Ukraine). *Fundamental and Applied Studies in the Pacific and Atlantic Ocean Countries* : materials of The 1st International Academic Congress. Tokyo, Japan, 25 october 2014. **6.** Sposib pidhotovky midevmisnykh bazaltiv do kompleksnoho zbahachennia: pat. 42265 UA, MPK E21C 41/00. Zaiavnyk i patentovolodar IHTM NAN Ukrainy. № 200901225; Zaiavl. 05.05.2009; Nadruk. 25.06.2009, Biul. № 2. **7.** Melnychuk V. H., Prykhodko V. L. Obgruntuvannia investytsii u vyvchennia ta osvoiennia pokladiv midi na Volyni na prykladi rudoprojavu «Zhyrychi» (Volyn). *Mineralohichnyi zbirnyk*. 2015. Vyp. 2. № 65. S. 4–13. **8.** Vpoliuvaty volynsku mid. URL: kscnet.ru/ivs/conferences/symposium_4/abstr...17.pdf (data zvernennia: 14.02.2022). **9.** Izoitko V. M. Tehnologicheskaya mineralogiya i otsenka rud. SPb. : Nauka, 1997. 532 s. **10.** Abramov A. A. Tehnologiya pererabotki i obogascheniya rud tsvetnyih metallov. *Rudopodgotovka i Cu, Cu-Py, Cu-Fe, Mo, Cu-Mo, Cu-Zn rudyi*. M. : Izd. MGU, 2005. Tom 3. Kniga 1. 575 s. **11.** Smirnov S. S. Zona okisleniya sulfidnyih mestorojdeniy. M. : Izd. AN SSSR, 1955. 335 s. **12.** Kvasnytsia V. M., Kvasnytsia I. V., Kosovskyi Ya. O., Bondarenko I. M. Samorodne sriblo z vendskykh vulkanitiv Volyni. *Mineral. zhurnal*. 2004., № 4. Т. 26. С. 10–18. **13.** Beysembaev B. B., Kunaev A. M., Kenjaliev B. K. Teoriya i praktika kuchnogo vyischelachivaniya medi. Almaata : Gyilyim, 1998. 348 s.

Shevchenko H. O., Doctor of Engineering (Institute of Geotechnical Mechanics named by N. Poljakov of National Academy of Sciences of Ukraine, Dnipro), **Malanchuk Ye. Z., Doctor of Engineering,** **Korniienko V. Ya., Doctor of Engineering. Professor** (National University of Water and Environmental Engineering, Rivne), **Cholyshkina V. V., Candidate of Engineering (Ph.D.), Senior Research Fellow,** **Kurilov V. S., Engineer** (Institute of Geotechnical Mechanics named by N. Poljakov of National Academy of Sciences of Ukraine, Dnipro)

JUSTIFICATION OF INDUSTRIAL CONDITIONS OF COPPER AND VALUABLE METALS CONTENT IN THE DUMPS OF THE BASALT QUARRIES OF VOLYN

The basalt quarries of Volhynia today produce building materials. A feature of the chemical composition of basalt rocks is the high content of copper, iron, titanium and low sulfur content. Basalt processing waste accumulated in the dumps of existing and developed quarries for a long time and was never processed. Studies of the quantitative composition and content of chemical elements in the dumps of six basalt quarries have shown that the content of valuable metals in the dump rock mass is: copper 0.517 – 2.28%, iron from 8–9 to 15–16%, titanium 1.16 – 1.33% vanadium pentoxide 0.14 – 0.37%. It has been established that the dumps of basalt quarries containing copper-bearing rocks – basalt, lavobreccia, tuff, can be classified as naturally oxidized copper ores in which the content of sulfide minerals is not significant. Comparison of the content of valuable components in quarry waste with the corresponding content and mineral composition in promising deposits shows that the storage of basalt quarry waste belong to technogenic deposits that can be a source for the production of copper and valuable metals.

Keywords: basalt; quarries; dump rocks; copper; iron; titanium.
