*Wiesław Mączka**, *Zofia Ociepa**,
*Jadwiga Pieczonka***, *Adam Piestrzyński***

PROBLEMY WZBOGACANIA POLIMETALICZNYCH RUD Mo-W-Cu ZE ZŁOŻA MYSZKÓW***

1. Wstęp

Ze względów technologicznych rudy molibdenu można podzielić na rudy o niskiej i wysokiej zawartości siarczków miedzi i żelaza. Złoże rudy molibdenowej Myszków charakteryzuje się wysoką zmiennością okruszcowania. Szacunkowe zasoby przemysłowe metali wynoszą: molibdenu 140 000 Mg, miedzi 85 000 Mg i 45 000 Mg wolframu. Biorąc pod uwagę obecne bardzo wysokie ceny tych metali na rynkach światowych perspektywa podjęcia prac nad zagospodarowaniem tego złoża staje się coraz bardziej realna.

2. Geneza i opis złoża

Pierwsze informacje na temat mineralizacji kruszcowej obszaru Myszków pochodzą z roku 1964 [35], aczkolwiek badania nad geologią, okruszcowaniem i potencjałem złożowym trwają do chwili obecnej Bukowy [5, 7, 8], Znosko [35, 36] Banaś et al. [1, 2], Piekarski [20, 22–24], Buła et al. [4], Lasoń [15], Harańczyk [10, 11], Ślósarz [32, 33]. Złoże Mo-W zostało rozpoznane w zachodniej części tzw. Bloku Małopolskiego zbudowanego ze skał metamorficznych wieku wend-kambr, oraz skał subwulkanicznych i magmowych występujących pod węglanowymi skałami monokliny śląsko-krakowskiej. Złoże zlokalizowane jest w pobliżu głębokiego rozłamu Kraków–Hamburg. Rozłam ten nazywany również strefą tektoniczną Kraków–Lubliniec jest jednocześnie wschodnią granicą bloku górnośląskiego [6].

Skałami w których występuje polimetaliczne okruszcowanie są najczęściej granodioryty oraz rzadziej granity, tonality, monzodioryty i dioryty składające się z różnych propor-

* Wydział Górnictwa i Geoinżynierii, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków
** Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków
*** Praca wykonana w ramach badań statutowych AGH 11.11.100.238 i 11.11.140.300

cji kwarcu, skalenia potasowego i plagioklazów (klasyfikacji QAP) [16]. W kilku otworach opisane zostały również typowe skały subwulkaniczne jak ryolity, trachyandezyty, lamprofiry oraz brekcje intruzywne i ksenolity skał pochodzących z otoczenia intruzji [16]. Wiek skał magmowych określono metodą K-Ar. Do analizy wykorzystano biotyt, którego wiek określono na 312 + –17 Ma [13, 14]. Późniejsze analizy metodą Ar^{40}/Ar^{39} wykonane na muskowicie, skaleniu potasowym i biotycie wskazały na zakres 305–290 Ma. Skałami otaczającymi, w które intrudowały skały magmowe i które lokalnie są również skałami w których występuje polimetaliczne okruszcowanie są fylity, łupki krystaliczne (biotytowe, chlorytowe, kwarcowo-albitowo-muskowitowe), zmetamorfizowane w facji metamorfizmu regionalnego skały pelitowe, aulerytowe i psamitowe [28, 29]. Wiek tych skał został określony na wend--kambr [34].

Charakterystyka okruszcowania wykorzystująca wcześniejsze publikacje, została podana w pracy Ślósarz [33]. Okruszcowanie powstało w formie etapów o charakterze pulsacyjnym. Wyróżniono trzy główne okresy. Jako najstarszy uznano etap (I) skarnowy reprezentowny przez scheelit, wolframit, magnetyt, oraz w mniejszej ilości piryt, chalkopiryt, sfaleryt, galenę, i bornit. Jako główny etap (II) uznano okruszcowanie Cu-Mo-W powstałe podczas działalności roztworów hydrotermalnych w 5 różnych stadiach. Okruszcowanie tego etapu charakteryzuje się obecnością scheelitu, molibdenitu, pirytu, chalkopirytu, sfalerytu, bornitu, galeny, chalkozynu, Bi-rodzimego, bismutynitu, witticheniitu, emplektytu, aikinitu, kubanitu, tennantytu i tetraedrytu [33]. W etapie najmłodszym (III) wyróżniono dwa systemy żył: ankerytowe i barytowo-fluorytowe z pirytem, chalkopirytem, sfalerytem, markasytem i galeną [33]. Wiek okruszcowania ustalony został metodą Re-Os na przedział 298–296 Ma +–1 Ma [30]. Istnieją rożne poglądy na genezę tego złoża. Większość polskich geologów zalicza Myszków do typu nisko fluorowych i wysoko chlorowych złóż porfirowych, typu Mo-W [17, 19]. Wg Stein et al. [30] niska zawartość Re na poziomie 40÷75 ppm oraz brak typowych stref zmian hydrotermalnych dyskwalifikuje to złoża jako porfirowe. Brak typowych dla złóż porfirowych, rozległych zmian hydrotermalnych [30] można wytłumaczyć gwałtownym oziębieniem systemu na co wskazuje zgodność datowania wieku skał i okruszcowania [30]. Większość faktów tj. występowanie andaluzytu [12] wskazuje jednak na strefę zaawansowanej argilityzacji hydrotermalnej, zaś obecność rozległej aureoli pirytowej, chlorytu, epidotu, żył ankerytowych sugeruje istnienie strefy propilityzacji. Należy również pamiętać o istnieniu strefy tektonicznej, oraz uskokach II i III rzędu, które miały wpływ na kształt intruzji i późniejszych niesymetrycznych stref zmian hydrotermalnych. Podobny wpływ miała powierzchnia erozyjnej utworzona przed powstaniem triasowej pokrywy węglanowej. Sama pionowa struktura oraz sztokwerkowy styl okruszcowania wskazują jednak, że jest to złoże porfirowe.

Do badań otrzymano i zebrano około 1000 kg próbek różnych typów rudy polimetalicznej z rejonu Myszkowa różniących się w sposób istotny zawartością analizowanych metali jak i rodzajem skały płonnej.

Rudy te zgodnie z charakterystyką geologiczną i zawartością składnika użytecznego podzielono na następujące typy:

— ruda wolframu, o składzie kwarc, skaleń K, plagioklaz, biotyt, muskowit *(głównym składnikiem użytecznym jest scheelit przy śladowej zawartości molibdenitu i chalkopirytu);*

— łupkowa ruda molibdenu o składzie kwarc, biotyt, albit, chloryt, muskowit *(głównym składnikiem użytecznym jest molibdenit przy śladowej zawartości innych składników)*;
— porfirowa ruda molibdenu o składzie kwarc, skaleń K, plagioklaz, biotyt, muskowit *(głównym składnikiem użytecznym jest molibdenit przy śladowej zawartości innych składników)*;
— granitowa ruda molibdenowo-wolframowa o składzie kwarc, skaleń K, plagioklaz, biotyt, muskowit *(głównymi składnikami użytecznymi są molibdenit i scheelit)*;
— granitowa ruda miedzi o składzie kwarc, skaleń K, plagioklaz, biotyt, muskowit *(głównym składnikiem użytecznym jest chalkopiryt przy zwykle dużej zawartości pirytu i śladowej zawartości molibdenitu innych siarczków)*;
— granitowa ruda miedziowo-molibdenowo-wolframowa o składzie kwarc, skaleń K, plagioklaz, biotyt, muskowit *(najbardziej kompleksowa ruda wymagająca wielostadialnego cyklu wzbogacania)*.

Ze względu na niskie zawartości minerałów kruszcowych w rudzie dla właściwej oceny ilościowego ich stosunku, form występowania oraz zanieczyszczeń i podstawień przeprowadzono analizę mineralogiczną wybranych produktów wzbogacania. Ze względu na koncentrację minerałów użytecznych możliwość popełnienia błędów jest znacznie mniejsza.

3. Możliwości wzbogacania rud molibdenu

W przyrodzie występuje około 20 minerałów zawierających molibden, jednak tylko cztery z nich mają wartość przemysłową. Są to: molibdenit (MoS_2), powelit ($CaMoO_4$), wulfenit ($PbMoO_4$), ferromolibden ($3MoO_2 \cdot Fe_2O_3 \cdot 7H_2O$). Praktycznie około 98% molibdenu uzyskuje się z rud zawierających molibdenit [18, 26, 27].

Molibdenit wykazuje strukturę warstwową. Każdy atom molibdenu otoczony jest sześcioma atomami siarki. Atomy molibdenu tworzą warstwę położoną równolegle pomiędzy dwoma warstwami atomów siarki. W warstwach, atomy związane są silnymi wiązaniami atomowymi, a poszczególne warstwy pomiędzy sobą powiązane są słabymi siłami międzycząsteczkowymi [18, 26].

Dzięki tej strukturze molibdenit, podobnie jak grafit czy siarka rodzima i inne minerały, wykazuje pewną naturalną hydrofobowość powierzchni.

Molibdenit jest minerałem bardzo kruchym (1,3 — twardość w skali Mohsa), dlatego też pomimo stosunkowo wysokiej gęstości (4,7 g/cm^3) odzyskuje się go praktycznie tylko metodą flotacji.

Wysoka, naturalna hydrofobowość powierzchni powoduje, że może on flotować przy użyciu tylko odczynnika pianotwórczego. Jednak, w warunkach przemysłowych do flotacji molibdenitu stosowane są zbieracze apolarne takie jak: nafta, różnego rodzaju oleje naturalne. Flotacja prowadzona jest w środowisku słabo alkalicznym, przy pH ok. 8.

Molibdenit, jako minerał siarczkowy, może też być flotowany przy użyciu zbieraczy jonowych takich jak: ksantogeniany, ditiofosforany i inne. Zaleca się wtedy prowadzenie flotacji w środowisku zbliżonym do obojętnego, pH ok. 6÷7.

Sposób i warunki flotacji zależą od rodzaju flotowanej rudy, jej składu mineralnego. Rudom tym prawie zawsze towarzyszą minerały miedzi, żelaza. Ogólnie, ze względów technologicznych rudy molibdenu dzieli się na rudy o niskiej i wysokiej zawartości siarczków miedzi i żelaza. Rudy o niskiej zawartości innych siarczków zaliczane są do rud łatwo wzbogacalnych, zawierają one około 0,1÷0,5% Mo, a ich flotacja na ogół nie nastręcza większych trudności i stosunkowo łatwo można z nich uzyskać bogate, wysokojakościowe koncentraty molibdenitowe.

Pozostałe rudy, przeważnie charakteryzują się znacznie niższymi zawartościami molibdenu, a uzyskanie z nich wysokojakościowych koncentratów wymaga stosowania bardzo rozwiniętych układów technologicznych często połączonych z bardzo skomplikowanymi sposobami obróbki nadaw do poszczególnych etapów flotacji.

Zasadniczym problemem we wzbogacaniu rud molibdenu jest odpowiednie przygotowanie rudy do flotacji, polegające na dostatecznym uwolnieniu minerałów kruszcowych, przy równoczesnym nie przemieleniu rudy, szczególnie molibdenitu.

Wymagania stawiane koncentratom molibdenitowym są bardzo wysokie, powinny zawierać 45÷50% Mo i więcej. Uzyskanie takich koncentratów, bardzo często jest niezmiernie trudne. W tabeli 1 podano przykłady uzyskiwanych w świecie koncentratów molibdenowych z rud molibdenowych i miedziowo-molibdenowych.

Flotacja siarczkowych rud molibdenowo-miedziowych, przeważnie prowadzona jest jako flotacja kolektywna z selektywnym rozdziałem koncentratu kolektywnego. We flotacjach selektywnych depresji poddaje się siarczki miedzi i żelaza. W tym celu, jako depresory stosowane są: siarczek sodu, cyjanki, odczynnik NOYKS (P_2O_5 + NaOH) i inne.

Często przy wzbogacaniu rud polimetalicznych, dla uzyskania wysokiej jakości koncentratów molibdenitowych konieczna jest termiczna obróbka kolektywnych koncentratów polegająca na:

— Prażeniu w temperaturze 250÷450°C w celu utlenienia siarczków miedzi i żelaza. Molibdenit nie ulega utlenieniu. Po schłodzeniu, z produktu po prażeniu flotowany jest molibdenit.
— Zagęszczony koncentrat kolektywny podlega długotrwałemu mieszaniu z dodatkiem wapna, przy pH = 11,5. Następnie poddaje się go obróbce przegrzaną parą wodną w temperaturze wrzenia i napowietrzeniu (pH mętów maleje). W wyniku tych zabiegów na powierzchni siarczków miedzi i żelaza powstaje błonka siarczanu wapnia utrudniająca ich flotację. Z odpowiednio rozcieńczonych mętów flotacyjnych, flotowany jest molibdenit przy pomocy zbieraczy apolarnych.
— W przypadku gdy we flotacji kolektywnej wykorzystywane są ksantogeniany, rozdział molibdenitu i pozostałych siarczków prowadzi się po długotrwałym nagrzewaniu kolektywnego koncentratu przegrzaną parą wodną. Następnie prowadzi się flotację molibdenitu zbieraczem apolarnym, utlenione siarczki miedzi i żelaza nie flotują.

Przedstawione w tabeli 1 wyniki wzbogacania rud molibdenu (uzyskiwane w warunkach przemysłowych) wskazują, że nawet z bardzo ubogich rud miedziowo-molibdenowych możliwe jest otrzymanie wysoko jakościowych koncentratów. Należy jednak zaznaczyć, że produkty te uzyskano w wyniku stosowania bardzo złożonych reżimów flotacji

(często z użyciem cyjanków lub z zastosowaniem obróbki termicznej itp.), po kilku, czasem nawet siedmiu flotacjach czyszczących, z domielaniem produktów w obiegu flotacji.

TABELA 1

Wskaźniki wzbogacania rud molibdenowych i miedziowo-molibdenowych w wybranych zakładach wzbogacania

Nazwa zakładu	Zawartości metali w nadawie		Zawartości metali w koncentratach		Uzyski metali w koncentratach	
	Cu, %	Mo, %	Cu, %	Mo, %	Cu, %	Mo, %
San Manuel (USA)	0,8	0,012÷0,015	29÷30	53÷55	88	55
Lornex (Kanada)	0,427	0,014	34	54	90	71
Pinto Valley (USA)	0,44	0,01	28	51	91	61
Gibraltar (Kanada)	0,4	0,096	28	53	88	b.d.
Brenda (Kanada)	0,22	0,058	27	56,6	b.d.	b.d.
Henderson (USA)	b.d.	0,295	b.d.	54,5	b.d.	b.d.
Climax (USA)	b.d.	0,3÷0,8	b.d.	54	b.d.	96
Medet (Bułgaria)	b.d.	b.d.	23	47÷48	86	48
Ałmałyk (Uzbekistan)	b.d.	b.d.	18÷20	35÷40	83÷85	55÷60
Bałchasz (Kazachstan) Ruda Cu	b.d.	b.d.	17÷18	0,1÷0,15	88÷90	60÷65
Bałchasz (Kazachstan) Ruda Mo	b.d.	b.d.	b.d.	51÷52	b.d.	92÷94
Sorsk (Chakasskaja avt. Res)	b.d.	b.d.	15,3	48	42	89
Kadżarańsk (Armenia)	b.d.	b.d.	15,8	48,6	74,6	81

Źródło: [3, 9, 18, 27]

Warunki i wyniki laboratoryjnych badań nad wzbogacalnością krajowych polimetalicznych rud molibdenu i miedzi.

Krajowe, polimetaliczne rudy występujące w rejonie Myszkowa, jak wykazano wcześniej, charakteryzują się dużym zróżnicowaniem zarówno co do składu mineralnego jak i chemicznego.

W przedłożonej pracy przedstawiono, przykładowo, wyniki laboratoryjnych badań nad flotacyjnym wzbogacaniem rudy zakwalifikowanej jako ruda molibdenu, w której podstawowym minerałem jest molibdenit oraz rudy miedzi.

Na obecnym etapie badań dysponujemy tylko próbkami rudy uzyskanymi z odwiertów.

Trudno jest więc ustalić skład eksploatowanej w przyszłości rudy i praktycznie, na tym etapie badań nie jest możliwe jednoznaczne określenie warunków i wyników wzbogacania tych rud. W pracy podjęto próbę określenia wzbogacalności poszczególnych typów rudy w warunkach laboratoryjnych.

Próbki (wtórniki) danego typu rudy wymieszano, a następnie zmielono na sucho w młynie kulowym do uziarnienia poniżej 0,2 mm. Produkt mielenia stanowił nadawę do badań flotacyjnych.

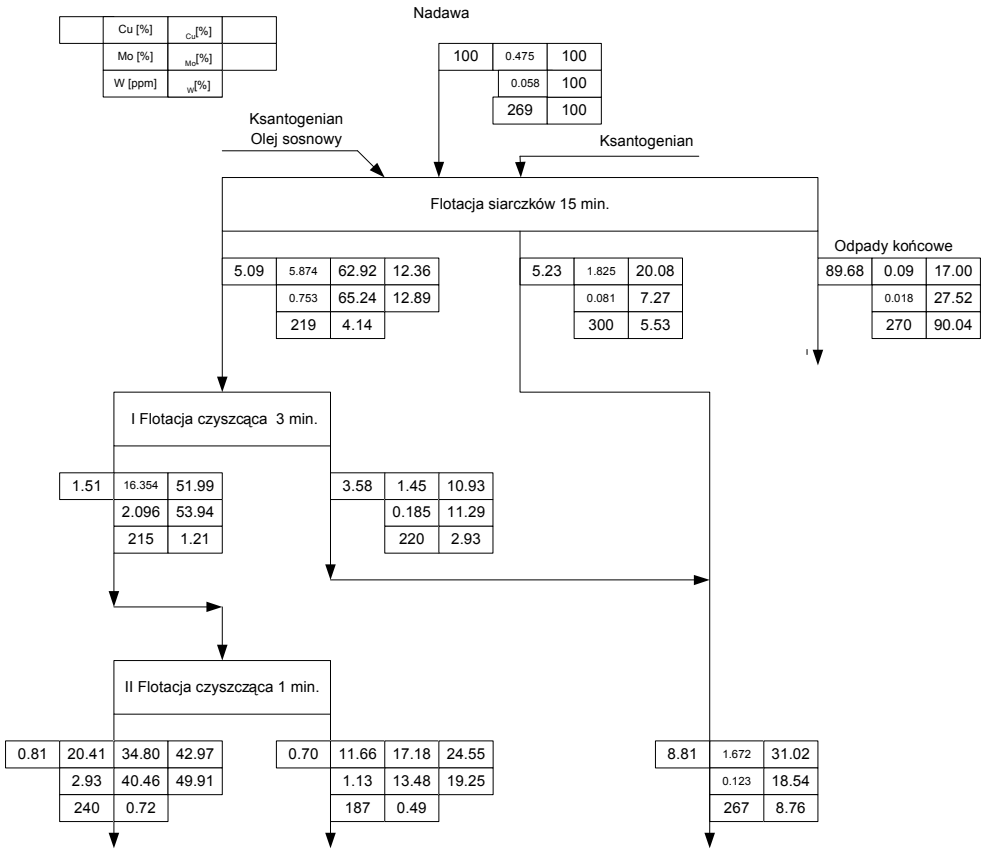
Flotacje wykonano w laboratoryjnym flotowniku typu Denver, z możliwością regulowania ilości powietrza doprowadzanego do komory flotacyjnej. Pojemność komory flotacyjnej, w zależności od rodzaju flotacji wynosiła: pięć, trzy lub półtora dm^3. Flotacje „główne" wykonano przy ustalonej zawartości części stałych około 350 g w 1 dm^3 mętów flotacyjnych. Zawartość części stałych we flotacjach czyszczących nie przekraczała 200 g/dm^3 mętów.

Odczynniki flotacyjne podawano porcjami, w miarę zaniku flotacji i były to:

— jako zbieracz: olej napędowy lub mieszanina etylowego i izobutylowego ksantogenianu sodu (MX) — w stosunku 1:1,

— jako pianotwórczy — olej sosnowy (Ol. sos.). Miejsce i rodzaj podawanych odczynników zaznaczono na schematach.

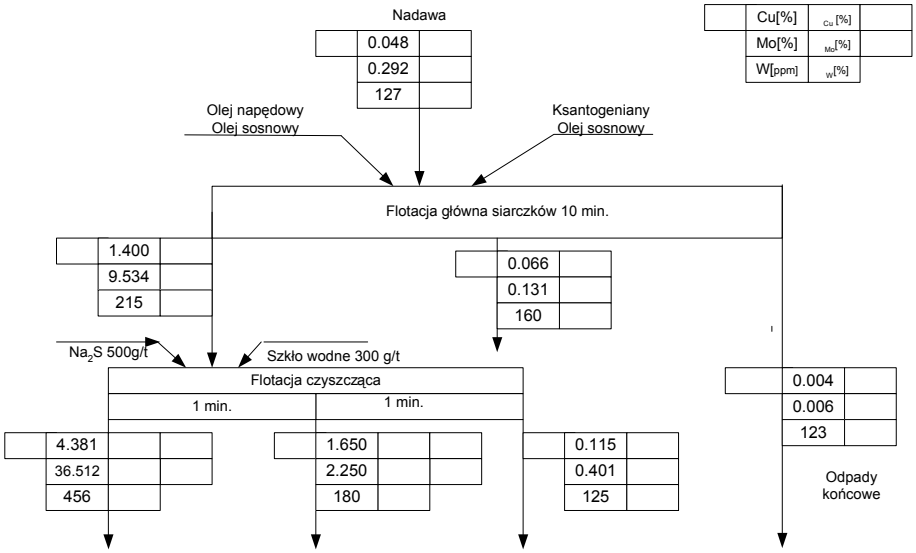
Na rysunkach 1 i 2 przedstawiono, przykładowo wyniki wzbogacania rud zakwalifikowanych odpowiednio jako „ruda miedzi", oraz „ruda molibdenu".



Rys. 1. Wyniki flotacji rudy miedzi

Z „rudy miedzi”, której schemat wzbogacania przedstawiono na rysunku 1, zawierającej około 0,48% Cu i 0,058% Mo uzyskano: odpady o wychodzie 89,68%, zawierające 0,09% Cu i 0,018% Mo oraz produkt pianowy, który podano flotacji czyszczącej. W wyniku flotacji czyszczącej otrzymano koncentrat o wychodzie 1,51%, zawierający 16,35% Cu, przy uzysku około 52%. Po dwóch flotacjach czyszczących koncentrat zawierał 20,41% Cu, przy uzysku około 35%.

W świetle uzyskanych wyników można wnioskować, że badana ruda miedzi jest rudą łatwo wzbogacalną.



Rys. 2. Wyniki flotacji łupkowej rudy molibdenu

W przyjętych warunkach flotacji, z „rudy molibdenowej”, zawierającej około 0,292% Mo, po jednej flotacji czyszczącej uzyskano koncentrat zawierający 36,512% Mo, przy uzysku molibdenu około 90%. Zawartość miedzi w tym koncentracie wynosiła 4,381%, przy uzysku miedzi około 66,5%.Odpady flotacji „głównej”, o wychodzie około 92,6%, zawierały 0,004% Cu oraz 0,006% Mo.

Uzyskane wyniki pozwalają wnioskować, że w warunkach przemysłowych gdzie proces przebiega w sposób ciągły, ustabilizowany, z możliwością zawrotów odpowiednich produktów oraz domielaniem produktów w obiegu flotacji szczególnie czyszczących wyniki powinny być korzystniejsze.

Problem może stanowić otrzymanie koncentratów miedzi czy molibdenu o wysokiej selektywności rozdziału flotowanych minerałów.

Dla oceny stopnia uwolnienia minerałów, form ich występowania, charakteru zrostów, wybrane produkty wzbogacania poddano badaniom mineralogicznym. Wyniki tych badań zilustrowano wybranymi przykładami, które przedstawiono na fotografiach (rys. 3–20).

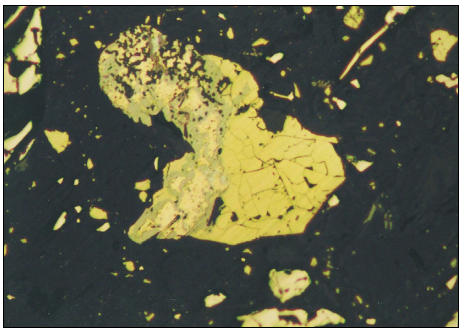
4. Wyniki badań mineralogicznych

Badaniom mineralogicznym poddano produkty flotacji uzyskane z procesów wzbogacania rud z rejonu Myszkowa.

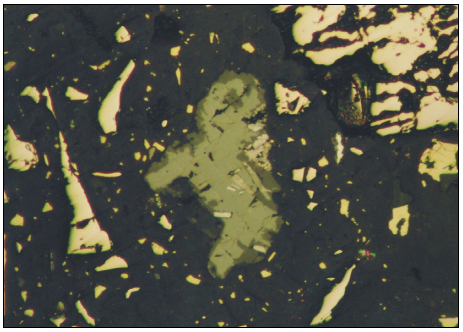
Badania mineralogiczne wykazały, że w produktach tych oprócz wolnych ziarn minerałów kruszcowych oraz minerałów skały płonej obserwuje się liczne polimetaliczne zrosty minerałów metalonośnych oraz ich zrosty ze skałą płoną.

1) Polimetaliczne zrosty minerałów kruszcowych przedstawiono na fotografiach (rys. 3–16):
   a) w produktach uzyskanych z flotacji siarczków miedzi;
   b) w produktach uzyskanych z flotacji molibdenitu;
   c) w produktach z kolektywnej flotacji molibdenitu i siarczków miedzi;
   d) w produktach o podwyższonej zawartości wolframu.
2) Zrosty minerałów kruszcowych ze skałą płonną (rys. 17–20).

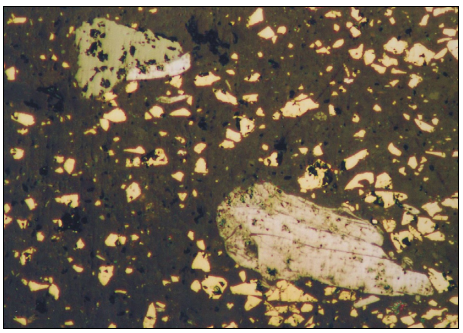
Ad 1a) Polimetaliczne zrosty w produktach z flotacji siarczków miedzi (rys. 3–5).



Rys. 3. Produkt pianowy z flotacji czyszczącej: zrosty chalkopirytu (żółty) z bismutynitem (szary) i Bi-rodzimym (jasnożółty), złoże Myszków, światło odbite, skala 50 μm

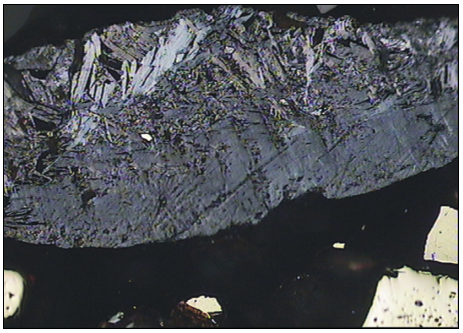


Rys. 4. Produkt pianowy flotacji czyszczącej: zrosty molibdenitu (jasnoszary) z scheelitem (szary), chalkopiryt (żółty) piryt (janożółty) złoże Myszków, światło odbite, immersja, skala 75 μm

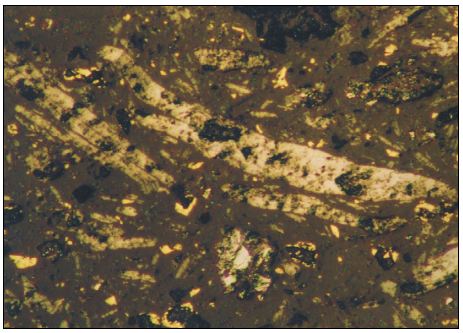


Rys. 5. Produkt pianowy z flotacji czyszczącej: duże ziarna molibdenitu (białe), drobne ziarna chalkopirytu (jasnożółte), szary — scheelit, złoże Myszków, światło odbite, skala 50 μm

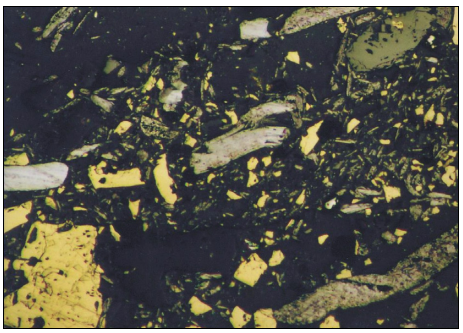
Ad 1b) Polimetaliczne zrosty w produktach z flotacji molibdenitu (rys. 6–10).



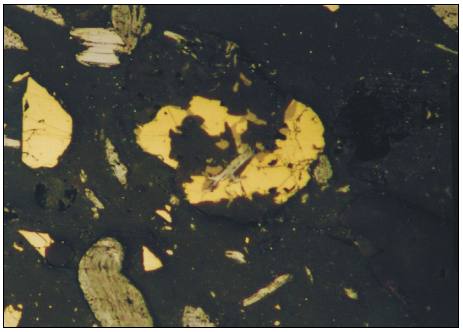
Rys. 6. Duże ziarno molibdenitu, żółty — piryt, złoże Myszków, światło odbite, immersja skala 75 μm



Rys. 7. Koncentrat molibdenowy: ziarna molibdenitu (szare) o zróżnicowanej wielkości, drobne ziarna chalkopirytu (żółte), złoże Myszków, światło odbite, skala 50 μm



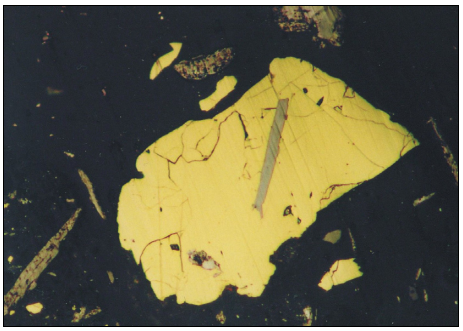
Rys. 8. Produkt pianowy z flotacji rudy molibdenu: molibdenit (szary), chalkopiryt (żółty), scheelit (ciemnoszary), złoże Myszków, światło odbite, skala 50 μm



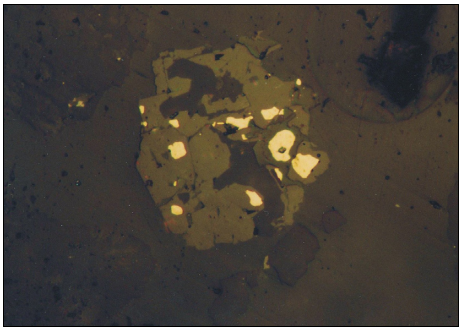
Rys. 9. Produkt pianowy z flotacji rudy molibdenu: zrosty molibdenitu (biały) z chalkopirytem (żółty), złoże Myszków, światło odbite, skala 50 μm

Rys. 10. Produkt z flotacji molibdenitu: wrostek molibdenitu w pirycie, złoże Myszków, światło odbite, skala 50 μm

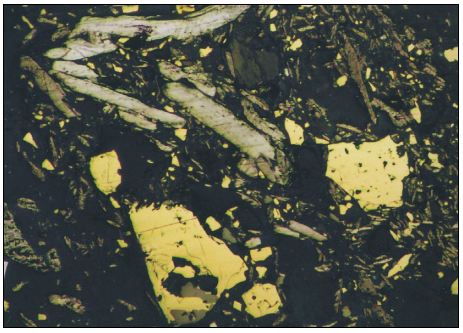
Ad 1c) Polimetaliczne zrosty w kolektywnym produkcie molibdenowo-miedziowym (rys. 11–13).



Rys. 11. Produkt pianowy flotacji kolektywnej: inkluzja molibdenitu (szara) w chalkopirycie (żółty, złoże Myszków, światło odbite, skala 50 µm

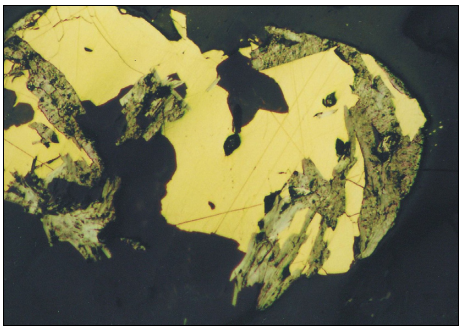


Rys. 12. Wrostki chalkopirytu w scheelicie w produkcie pianowym flotacji kolektywnej, złoże Myszków, światło odbite, immersja skala 75 µm

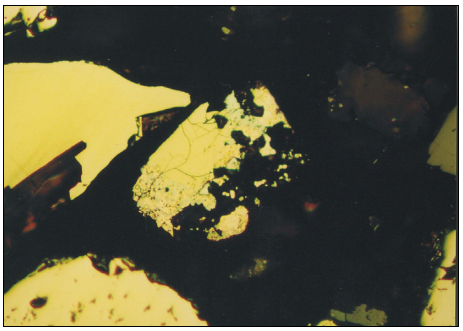


Rys. 13. Produkt pianowy flotacji kolektywnej: ziarna molibdenitu (biały) i chalkopirytu (żółty), w zrostach z chalkopirytem występuje sfaleryt (szary), złoże Myszków, światło odbite, immersja, skala 75 µm

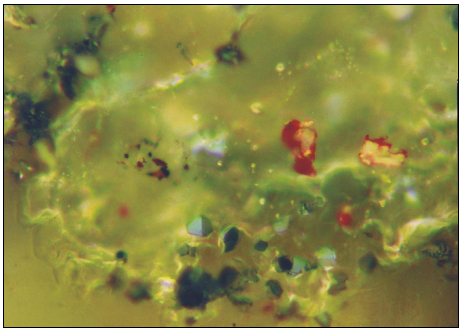
Ad 1d) Polimetaliczne zrosty w produktach o podwyższonej zawartości wolframu (rys. 14–16).



Rys. 14. Zrosty chalkopirytu (żółty) z molibdenitem (szary), złoże Myszków, światło odbite, skala 50 μm

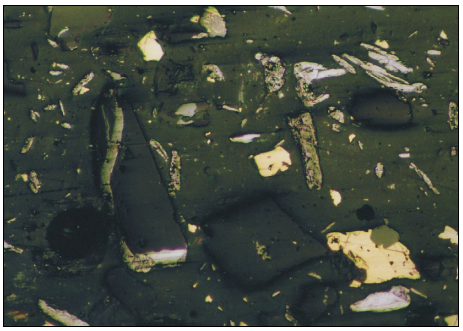


Rys. 15. Zrosty chalkopirytu (żółty) z Bi-rodzimym (jasnoszary) i bismutynitem (jasnożółty), złoże Myszków, światło odbite, skala 50 μm

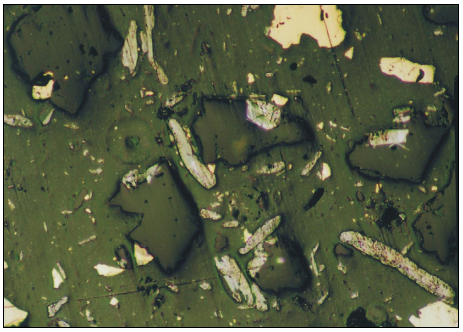


Rys. 16. Krystaliczne wrostki molibdenitu (szary) w scheelicie (jasnożółty), czerwony — hematyt, złoże Myszków, światło odbite, immersja, skala 50 μm

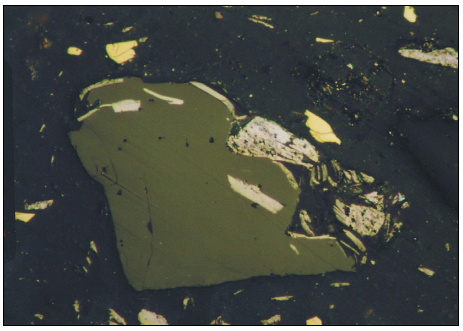
Ad 2) Zrosty minerałów kruszcowych ze skałą płonną (rys. 17–20).



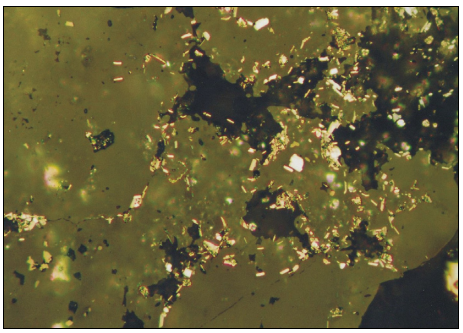
Rys. 17. Produkt pianowy flotacji kolektywnej –1: zrosty molibdenitu (szary) z kwarcem (ciemnoszary), chalkopiryt (żółty), sfaleryt (szary), złoże Myszków, światło odbite, skala 50 μm



Rys. 18. Produkt pianowy flotacji kolektywnej: zrosty molibdenitu (szary) z kwarcem (ciemnoszary), chalkopiryt (żółty), złoże Myszków, światło odbite, skala 50 μm



Rys. 19. Produkt pianowy flotacji kolektywnej: zrosty molibdenitu (biały) z kwarcem (szary), złoże Myszków, światło odbite, immersja, skala 75 μm



Rys. 20. Produkt flotacji: liczne inkluzje molibdenitu (biały) w kwarcu, złoże Myszków, światło odbite, immersja, skala 75 μm

5. Podsumowanie wyników badań

Laboratoryjne badania flotowalności polimetalicznej rudy z rejonu Myszkowa wykazały, że w wyniku wzbogacania tej rudy istnieje możliwość uzyskania koncentratów miedzi o zawartości około 20% Cu.

W wyniku flotacji laboratoryjnych z rudy zawierającej około 0,5% Mo uzyskano koncentrat molibdenu o zawartości około 36% przy uzysku molibdenu około 90%. Rezultat ten uzyskano po jednokrotnym czyszczeniu surowego koncentratu co pozwala wnioskować, że w warunkach przemysłowych po kilkukrotnym czyszczeniu możliwe będzie uzyskanie koncentratów o wyższych parametrach jakościowych.

Szczegółowe badania mineralogiczne produktów flotacji wskazują jednoznacznie na złożony charakter badanych próbek. Na podstawie licznych obserwacji stwierdzono że minerały użyteczne tworzą agregaty (zrosty, wrostki). Jest to przyczyną trudności w oswobodzeniu tych minerałów a w konsekwencji strat metali w różnoimiennych koncentratach.

Koncentraty chalkopirytowe, mogą zawierać nawet do 1,0% (i więcej) domieszki molibdenu. Domieszka Mo będzie związana z fizyczną obecnością molibdenitu w chalkopirycie. MoS_2 stwierdzony został w postaci wrostków i zrostów z chalkopirytem.

We wszystkich koncentratach molibdenitowych obecny jest pelit chalkopirytowy (frakcja poniżej 10 μm). Molibdenit natomiast został stwierdzony w postaci licznych wrostków w wielu ziarnach scheelitu. Ponadto badania ilościowe wykonane metodą mikroanalizy rentgenowskiej (WDS) wskazują na obecność znacznych domieszek Mo w strukturze scheelitu. Zawartości te sięgają nawet 16% MoO_3. Wiele pomiarów wykazuje obecność MoO_3 na poziomie 4÷8%. Zawartości te są znacznie wyższe od znanych już z literatury, gdzie najwyższa wartość wynosi 2,04% (Ślósarz 2001).

Przedstawione wyniki badań mineralogicznych wskazują, że w procesach wzbogacania omawianych rud mogą wystąpić trudności w uzyskaniu koncentratów o wysokiej selektywności pod względem analizowanych metali.

LITERATURA

[1] *Banaś M., Paulo A., Piekarski K.*: Copper and molybdenum mineralization in the vicinity of Mrzygłód [Eng. Sum.]. Rudy i Met. Nież., 1972, 1: 3–7

[2] *Banaś M., Mochnacka K., Salamon W.*: Analiza mineralogiczno-geochemiczna okruszcowania łupków staropaleozoicznych na tle procesów metasomatycznych i charakterystyki petrograficznej skał (otwór wiertniczy Pz-5). Arch. PIG, Sosnowiec 1977

[3] *Bogdanov O.S. i in.*: Spravocnik po obogascreniju rud — osnovnyje processy. Niedra, Mpskva 1983

[4] *Buła Z., Jachowicz M., Żaba J.*: Principal characteristics of the Upper Silesian Block and Małopolska Block border zone (Southern Poland). Geol. Mag., 1997, 134, 5:669–677

[5] *Bukowy S.*: Notes on the geological structure of the Palaeozoic of the eastern margin of the Upper Silesian Coal Basin [Eng. Sum.]. Biul. Inst. Geol., 1964, 184: 21–38

[6] *Bukowy S.*: Problemy budowy paleozoiku regionu śląsko-krakowskiego. Przew. LIV Zjazdu Pol. Tow. Geol., Sosnowiec 23–25.IX.1982: 7–25

[7] *Bukowy S.*: Struktury waryscyjskie regionu śląsko-krakowskiego. Pr. Nauk. UŚl., 1984, 691: 1–67

[8] *Bukowy S.*: Outline of Paleozoic structure of NE margin of the Upper Silesian Coal Basin [Eng. Sum.]. In: Przew. LXV Zjazdu Pol. Tow. Geol., Sosnowiec 22–23.IX.1994: 14–30

[9] *Fiszman M.A., Sobolev D.S.*: Praktika obogascenija rud cvetnych i redkich metallov. Tom IV — Obogascenije rud redkich metallov. Gosudarstviennoje Naucno-Techniceskoje Izdatielstvo Litieratury po Gornomu Delu. Moskva 1963

[10] *Harańczyk C.*: Mineralizacja paleozoiczna północnego i wschodniego obrzeżenia Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. Przew. LIV Zjazdu Pol. Tow. Geol., Sosnowiec 23–25.IX.1982: 38–44

[11] *Harańczyk C.*: Significance of the sutural geofracture Zawiercie-Rzeszotary for development and occurrence of Palaeozoic mineralization and ore deposits of Zn-Pb [Eng. Sum.]. Prz. Geol., 1988, 36, 7: 379–381

[12] *Heflik W., Parachoniak W., Piekarski K., Ratajczak T., Ryszka J.*: The petrography of the old Palaeozoic rocks from the vicinity of Myszków (Upper Silesia). Zeszyty nauk. AGH, Geologia, 1975, 1/4: 35–43.

[13] *Jarmołowicz-Szulc K.*: Datowania metodą K-Ar skał NE obrzeżenia Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. Spraw. z Pos. Nauk. Inst. Geol. Kwart. Geol., 1984, 28, 3/4: 749–750

[14] *Jarmołowicz-Szulc K.*: K-Ar datings of igneous rocks from NE margin of the Upper Silesian Coal Basin [Eng. Sum.]. Kwart. Geol., 1985, 29, 2:343–354

[15] *Lasoń*: Zonning of polymetalic mineralisation in the Palaeozoic from the Myszków region (NE marigin of the Upper Silesian Coal Basin). Arch. Mineral. 82< B14–B–32

[16] *Markiewicz J.*: Magmatic rock. In: Palaeozoic porphyry molybdenum-tungsten deposit in the Myszków area, southern Poland, editor: Podemski M. Pol. Geol. Inst. Special Papers, 2001, 6: 31–38

[17] *Markowiak M., Chaffee M.A., Karwowski Ł., Markiewicz J.*: Model and genesis of the mineralisation. [In:] Palaeozoic porphyry molybdenum-tungsten deposit in the Myszków area, southern Poland, editor: Podemski M. Pol. Geol. Inst Special Papers, 2001, 6: 77–78

[18] *Mitrofanov S.I.*: Selektivnaja flotacija. Niedra. Moskva 1967

[19] *Nieć M.*: Possibility of the ore deposits discovery within the older Paleozoic rocks, NE marigin of the USCB. Przegl. Geol., 1988, 36/7, 390–395

[20] *Piekarski K.*: Perspektywy występowania złóż miedziowo-molibdenowych w utworach staropaleozoicznych północno-wschodniego obrzeżenia GZW. Sprawozdania z Posiedzeń Naukowych IG. Kwart. Geol., 1971, 15, 3: 710–711

[21] *Piekarski K.*: Molybdenum schists in the vicinities of Myszków [Eng. Sum.]. Prz. Geol., 1982, 30, 7: 335–340

[22] *Piekarski K.*: Aktualny stan badań okruszcowania paleozoiku NE obrzeżenia GZW. Przew. LIV Zjazdu Pol. Tow. Geol., Sosnowiec 23–25.IX.1982, 26–38

[23] *Piekarski K.*: Metallogenic and prognostic analysis of the Palaeozoic sequence of the NE margin of the Upper Silesian Coal Basin [Eng. Sum.]. Rocz. Pol. Tow. Geol. (1983) 1985, 53, 1–4: 207–234

[24] *Piekarski K.*: New data on ore mineralization in Late Palaeozoic sediments of the Myszków–Mrzygłód area, northeastern margin of the Upper Silesian Coal Basin.(USCB) [Eng. Sum.]. Prz. Geol., 1988, 36, 7: 381–387

[25] *Piekarski K.*: Geological setting and ore mineralization characteristics of the Myszków area (Poland). Geol. Quart., 1995, 39, 1: 31–42

[26] *Polkin S.I.*: Flotacija rud redkich metallov i olova. Gosgortiechizdat. Moskva 1960

[27] *Polkin S.I., Adamov E.W.*: Obogascenie rud cvetnych metallov. Niedra. Moskva 1983

[28] *Ryka W.*: Przejawy metamorfizmu regionalnego w północno-wschodnim obrzeżeniu GZW. Spraw. z Pos. Nauk. Inst. Geol. Kwart. Geol., 1971, 15, 3: 706–707

[29] *Ryka W.*: Metamorphic rocks of the Caledonian basement in the vicinity of Zawiercie. Kwart. Geolog., 1973, 176/4: 667–682

[30] *Stein H.J., Markowiak M., Mikulski S.Z.*: Metamorphic to magmatic transition captured at the Myszków Mo-W deposit, southern Poland. In: Mineral Deposit research: Meeting the Global Challenge, Jingwen Mao and F.P. Bierlein eds. Proceedings of the eight Biennial SGA Meeting, Beijing, China 18–21 August 2005), 833–836

[31] *Ślósarz J.*: Some remarks on geological setting of copper-molybdenum mineralization in the Palaeozoic in the vicinities of Myszków [Eng. Sum.]. Prz. Geol., 1982, 30, 7: 329–335

[32] *Ślósarz J.*: The main paragenetic stages for molybdenum mineralization in the Palaeozoic rocks of the Myszków area and their importance to the formation of the ore deposits of that area [Sum. Eng.]. Pol. Tow. Mineral., Pr. Spec., 1993, 3: 123–128

[33] *Ślósarz J.*: Mineralogical characteristics of the mineralisation. In: Palaeozoic porphyry molybdenum-tungsten deposit in the Myszków area, southern Poland, editor: Podemski M. Pol. Geol. Inst. Special Papers, 2001, 6: 43–50

[34] *Truszel M.*: Metamorphic rocks. In: Palaeozoic porphyry molybdenum-tungsten deposit in the Myszków area, southern Poland, editor: Podemski M. Pol. Geol. Inst. Special Papers, 2001, 6: 26–31

[35] *Znosko J.*: Tectonic position of the Silesia-Cracow Coal Basin [Eng. Sum.]. Biul. Inst. Geol., 1965, 188: 73–102

[36] *Znosko J.*: Tectonics of southern part of Middle Poland (beyond the Carpathians) [Eng. Sum.]. Kwart. Geol., 1983, 27, 3: 457–470