

# БАЛАНС ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И РУДАХ

Ю.Л. Войтеховский

Геологический институт Кольского НЦ РАН

Минералогам-технологам хорошо известна фундаментальная монография В.М. Изoitко, в которой, среди прочего, уделено внимание вопросам расчёта баланса руд: аналитическим методам определения содержаний химических элементов в минералах и минералов – в горной породе (руде) [1, с. 113, табл. 20]. Но возможна и обратная постановка задачи – как оценить содержания элементов в минералах (что одинаково важно в генетическом и экономическом аспектах) по химическому и модальному составу породы (руды)? Рассмотрение ее разных сторон привело к серии статей [2-6], рецензентом которых также была Виктория Михайловна (см. другую статью автора в настоящем сборнике). Напомним основные результаты исследования.

**Метод средних значений.** Пусть  $C(\alpha, \beta_i)$  – средние содержания элемента  $\alpha$  в минеральных фазах  $\beta_i$ . Уравнение баланса для  $\alpha$  имеет вид:

$$\sum \beta_i \cdot C(\alpha, \beta_i) = \alpha .$$

В общем случае для расчета концентраций  $C(\alpha, \beta_i)$  нужно иметь число уравнений, равное числу фаз  $\beta_i$ . Как правило, это условие легко выполняемо. Из  $n$  согласованных химических и количественно-минералогических анализов  $k$  можно выбрать  $C_n^k$  (число сочетаний из  $n$  по  $k$ ) способами, и это число растёт с  $n$  весьма быстро. Решение соответствующих систем уравнений даёт  $C_n^k$  концентраций  $C(\alpha, \beta_i)$ , образующих статистическое (в идеале – гауссово) распределение, математическое ожидание которого и предлагается принять за среднюю расчетную концентрацию  $C(\alpha, \beta_i)$ . Применим изложенный подход к данным табл. 1.

Таблица 1

Содержания главных минералов и благородных металлов в рудных концентратах из Федорово-Панской интрузии, Кольский п-ов

№ образца	Pn	Cp	Po	Sil	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt	Au
	вес. доли					г/т					
1	0,197	0,203	0,101	0,499		5,23	140,2		0,8	13,25	1,92
2	0,501	0,260	0,147	0,092	1,40	15,33	410,6	0,22	1,85	11,63	3,62
3	0,490	0,363	0,118	0,029	0,4	10,17	403,2	0,28	0,95	23,39	14,42
4	0,526	0,352	0,105	0,017	1,14	8,17	418,7	0,24	2,00	22,4	11,17
5	0,125	0,117	0,135	0,625	0,22	4,96	88,0	0,072	0,45	23,48	8,90
6	0,277	0,204	0,093	0,426	0,10	2,26	164,7	0,07	0,35	8,85	3,22
7	0,580	0,161	0,129	0,130	0,57	6,09	375,4	0,34	0,86	22,29	2,23

Примечание: Pn – пентландит, Cp – халькопирит, Po – пирротин, Sil – силикаты (в целом).

Для расчета концентраций  $C(\text{Pd}, \text{Pn})$ ,  $C(\text{Pd}, \text{Cp})$ ,  $C(\text{Pd}, \text{Po})$  и  $C(\text{Pd}, \text{Sil})$  нужно четыре уравнения баланса вида

$$\text{Pn} \cdot C(\text{Pd}, \text{Pn}) + \text{Cp} \cdot C(\text{Pd}, \text{Cp}) + \text{Po} \cdot C(\text{Pd}, \text{Po}) + \text{Sil} \cdot C(\text{Pd}, \text{Sil}) = \text{Pd} .$$

Данные табл. 1 позволяют записать семь таких уравнений и выбрать четыре из них 35 способами. На рис. 1 показаны результаты решения 35 систем уравнений, на рис. 2 – гистограммы расчетных концентраций в сравнении с гауссовыми (с теми же параметрами: средним и дисперсией) распределениями. Во всех случаях гипотеза о гауссовом распределении расчетных концентраций подтверждается критерием Колмогорова-Смирнова на уровне значимости 0.05. То есть, их разброс вызван совместным действием многих причин, среди которых важнейшими являются погрешности анализов и непостоянные концентрации Pd в главных минералах от пробы к пробе. Но среди расчетных концентраций Pd в Cp и Po есть отдельные отрицательные значения (рис. 2), хотя ярко выраженные моды практически совпадают с положительными средними:  $C(\text{Pd}, \text{Pn})=395$ ,  $C(\text{Pd}, \text{Cp})=295$ ,  $C(\text{Pd}, \text{Po})=1028$  г/т. В то же время концентрации Pd в Sil почти всегда отрицательны. Вопрос об отрицательных концентрациях требует обсуждения.

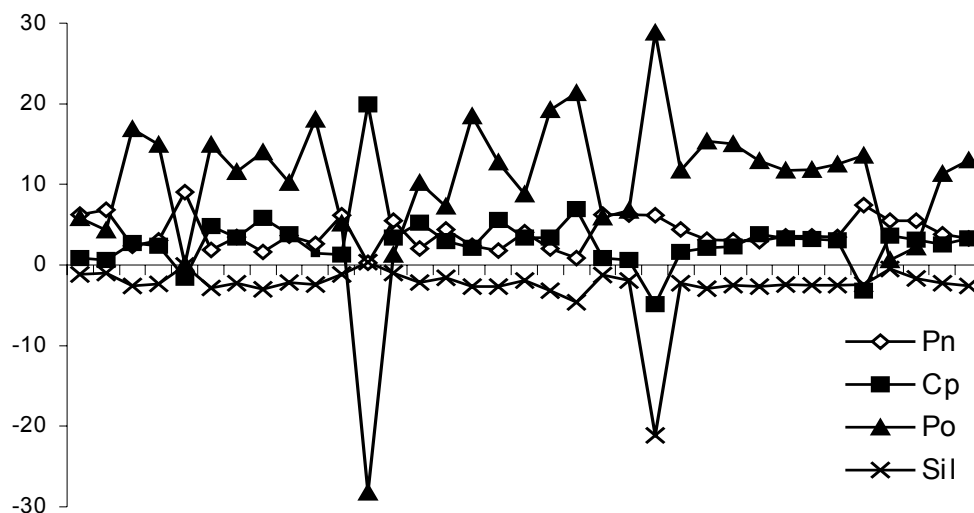


Рис. 1. Расчетные содержания Pd в главных минералах,  $\times 100$  г/т.

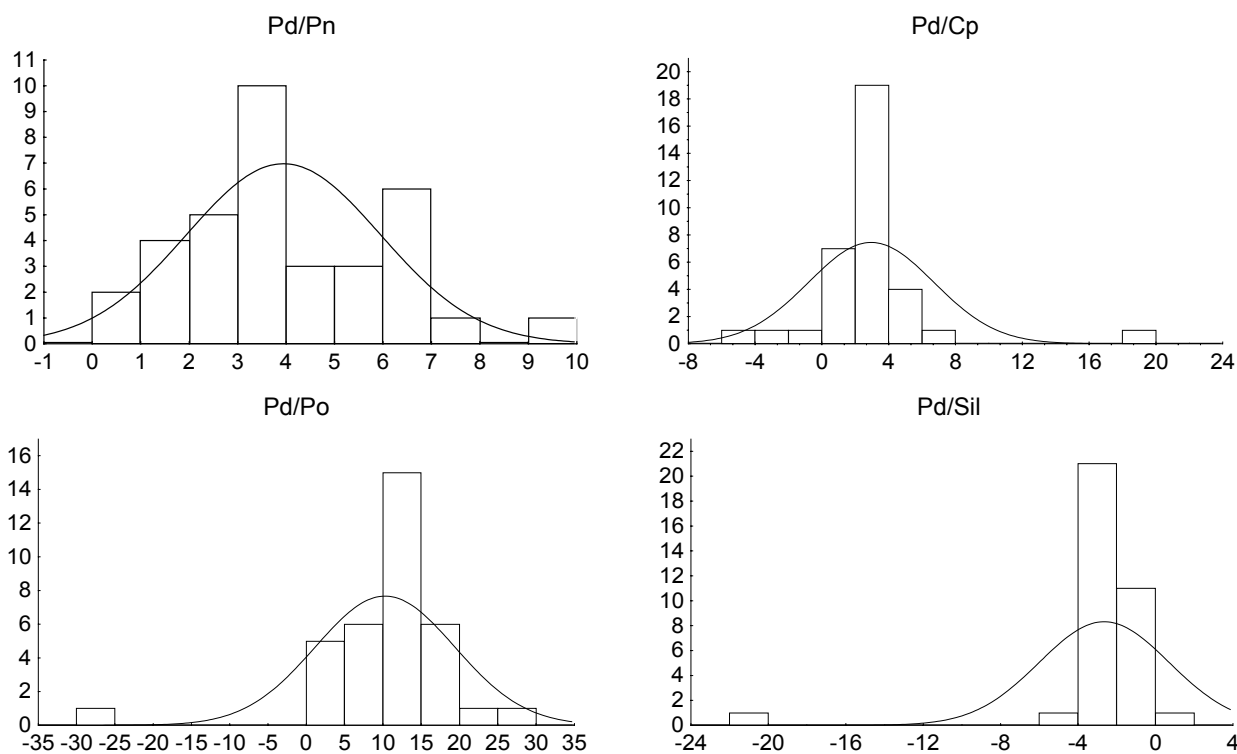


Рис. 2. Гистограммы содержаний Pd ( $\times 100$  г/т) в главных минералах

Упрощая ситуацию, рассмотрим условную систему уравнений баланса для трех главных минералов – Pn, Cp и Po – относительно Pd в них. Каждое из уравнений задает плоскость в системе координат  $C(Pd, Pn)$ ,  $C(Pd, Cp)$ ,  $C(Pd, Po)$ . Решением системы будет точка пересечения трех плоскостей. Но, как показывает рис. 3, только в случае (а) она лежит в области положительных концентраций. В случае (б) хотя бы одна из них отрицательна. Это и имеет место для данных табл. 1 с той лишь разницей, что в ней учтены четыре главные минеральные фазы и для графической иллюстрации системы уравнений необходимо 4-мерное пространство. В конечном счете, сложность решения обратной задачи свелась к тому, что искомые концентрации ЭПГ и Au в главных минералах не являются константами даже в виде средних значений по каждой из проб. Каждая из проб является выборкой из генеральной совокупности, неявно характеризующей ее своим уравнением баланса. Искомые концентрации следует воспринимать как случайные величины. Поэтому каждая из плоскостей на рис. 3 является лишь множеством значений концентраций, идеально удовлетворяющих уравнению баланса.

Они должны быть дополнены полями рассеяния решений с убывающими – в направлении от плоскостей – доверительными вероятностями. Тогда даже в неблагоприятном случае рис. 3 (б) с некоторой вероятностью существует положительное решение любой системы уравнений баланса.

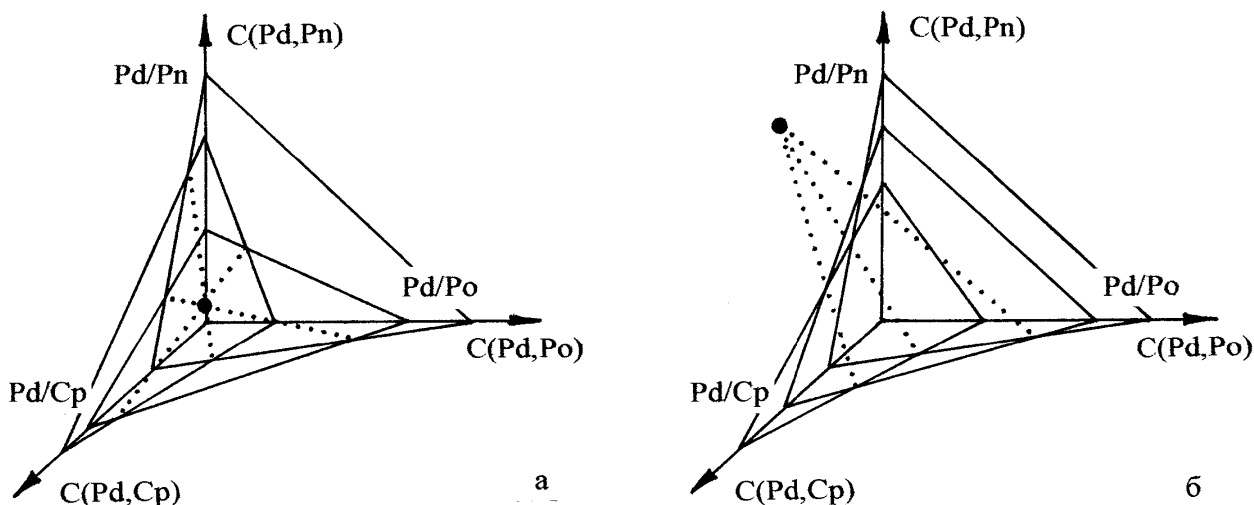


Рис. 3. Природа отрицательных концентраций при решении систем уравнений баланса

При относительно постоянных (но различных) содержаниях элемента в каждом из главных минералов решения систем уравнений баланса должны показывать небольшое рассеяние относительно среднего. При значительной дисперсии содержаний решения систем уравнений тоже покажут высокую дисперсию. Здесь и возникает проблема отрицательных концентраций. При оценке расчетного среднего последние должны рассматриваться на тех же основаниях, что и положительные концентрации. Неоспоримым свидетельством противоречивости исходных данных является положение практически всего распределения расчетных концентраций в отрицательной области, как это имеет место для Pd в Sil (рис. 2). Если эксперимент планируется заранее, то можно рекомендовать следующую процедуру. Положение точки пересечения плоскостей в области положительных концентраций обеспечивается их резко различными ориентациями (рис. 3). Но они задаются величинами отсекаемых по осям координат отрезков Pd/Pn, Pd/Cp и Pd/Po. Так как значение валового содержания Pd в пробе во всех трех отношениях одинаково, то следует предусмотреть резко различные весовые доли главных минералов Pn, Cp и Po от пробы к пробе.

Руды Федорово-Панского интрузива чрезвычайно богаты самостоятельными минералами ЭПГ, спорадически рассеянными в виде мелких включений во всех главных минералах без каких-либо ярко выраженных предпочтений. Решение системы уравнений баланса не может явно указать на присутствие самостоятельных минеральных фаз ЭПГ. Косвенно на это может указывать значительный разброс расчетных концентраций в положительную и отрицательную сторону, что и наблюдается в рассмотренном примере. Совместное рассмотрение результатов весового количественно-минералогического и химического анализов в форме систем уравнений баланса позволяет проверить их формальную непротиворечивость, на которую указывает гауссово распределение расчетных концентраций с положительными средними. Отношение последних дает расчетный коэффициент распределения элемента между минеральными фазами. Неустойчивые концентрации ЭПГ и Au в главных минеральных фазах создают эффект отрицательных расчетных значений. Планируя эксперимент, целесообразно предусмотреть их резко различные весовые доли в анализируемых пробах.

**Метод последовательных приближений.** Этот метод позволяет избавиться от аномальных расчетных значений  $C(\alpha, \beta_i)$ . Он состоит в том, что из совокупности последовательно устраняется то значение, которое наиболее удалено от среднего, рассчитанного после предыдущей итерации. Для его проверки поставлен следующий эксперимент. Из монофракций природных минералов (кварц, диопсид, биотит, плагиоклаз и гранат) изготовлены смеси, состав которых приведен в табл. 2. Химическим анализом в них установлены концентрации главных петрогенных оксидов: SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO и MgO (табл. 3). Они же были рассчитаны из систем уравнений баланса. При составлении систем брались только уравнения, характеризующие смеси, содержащие все минеральные фазы. В результате получено 56 (число сочетаний из 8 по 5) систем уравнений и, соответственно, по 56 значений концентраций каждого оксида в каждом из минералов. Они показывают достаточно большой разброс, что обсуждалось выше.

Таблица 2

## Смеси мономинеральных фракций, мг (вес.%)

№	Кварц	Диопсид	Биотит	Плаггиоклаз	Гранат	Σ
1	13.83(69.81)	1.55 (7.84)	1.43 (7.22)	1.44 (7.27)	1.56 (7.87)	19.81
2	12.0 (60)	2.01(10.05)	2.14 (10.7)	1.97 (9.85)	1.88 (9.4)	20.0
3	9.91 (49.47)	2.7 (13.48)	2.44 (12.18)	2.6 (12.98)	2.38 (11.88)	20.03
4	8.19 (40.77)	1.86 (9.26)	1.93 (9.61)	8.11 (40.37)	0	20.09
5	5.92 (30.22)	3.05 (15.05)	8.25 (40.72)	0	3.04 (15.0)	20.26
6	4.13 (19.98)	12.25 (59.26)	0	2.25 (11.1)	2.04 (9.87)	20.67
7	2.09 (11.43)	0	3.9 (19.47)	6.02 (30.05)	8.02 (40.04)	20.03
8	0	5.22 (27.27)	4.88 (24.56)	4.97 (25.01)	4.8 (24.16)	19.87
9	20.27 (100)	0	0	0	0	20.27
10	0	20.2 (100)	0	0	0	20.2
11	0	0	20.26 (100)	0	0	20.26
12	0	0	0	19.86 (100)	0	19.86
13	0	0	0	0	20.14 (100)	20.14

Так, на рис. 4 показана процедура для  $\text{SiO}_2$  в каждой из минеральных фаз, на рис. 5 – для каждого из оксидов в гранате. Расчетные концентрации  $\text{SiO}_2$  в кварце сходятся к величине 100.43%, по данным химического анализа (далее в скобках) – 100.53%, в диопсиде – 52.98 (53.46), в биотите – 32.19 (36.65), в плаггиоклазе – 66.98 (66.78), в гранате – 41.29 (39.72). Аналогично, в гранате:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 38.07 (36.25),  $\text{CaO}$  – -0.05 (0.62),  $\text{MgO}$  – 4.62 (3.47),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 17.90 (20.01). Во всех случаях расхождение не превышает 5%, что представляется хорошим результатом для оценочного расчетного метода.

Таблица 3

## Результаты анализа (вес.%)

№ п/п	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$
1	5,22	2,02	2,01	83,51	5,54
2	6,90	2,69	2,46	80,0	5,40
3	8,09	3,64	3,40	74,20	6,99
4	3,13	3,22	1,86	76,36	10,10
5	17,17	3,75	5,67	57,71	10,02
6	5,87	14,23	10,76	63,17	4,70
7	20,48	1,04	2,53	54,15	16,64
8	16,64	6,72	6,77	48,62	13,90
9	0	0,03	0	100,53	0
10	3,69	24,66	15,74	53,46	1,24
11	27,13	0,03	6,86	36,65	15,40
12	0	2,84	0,01	66,78	21,04
13	36,25	0,62	3,47	39,72	20,01

Примечание. Номера смесей соответствуют табл. 2.

В проведенном эксперименте весовые доли минеральных фаз в смесях были известны. Далее для реальных пород и руд их предполагается рассчитывать через объемные доли, измеренные под микроскопом. Следует установить, какую долю погрешности расчетного значения концентрации вносит каждая из стадий (определение весовых долей фаз и концентраций элементов в руде). Не ясно также, можно ли по виду решений распознать наличие в руде самостоятельной минеральной фазы, не учтенной уравнениями баланса. Для изучения этих вопросов запланированы эксперименты.

**Метод наименьших квадратов.** Разделив уравнения баланса для каждого элемента на свой коэффициент  $(\sum \beta_i^2)^{1/2}$ , получим тождественную систему:

$$\delta_{ij} c_j - c_{(i)} = 0, \quad i = 1, \dots, k; \quad j = 1, \dots, n. \quad (1)$$

В развернутом виде:

$$\begin{aligned} \delta_{11} c_1 + \delta_{12} c_2 + \dots + \delta_{1n} c_n - c_{(1)} &= 0 \\ \dots & \\ \delta_{k1} c_1 + \delta_{k2} c_2 + \dots + \delta_{kn} c_n - c_{(k)} &= 0 \end{aligned}$$

Каждое из уравнений системы (1) есть уравнение гиперплоскости в нормальной форме. Она замечательна тем, что коэффициенты  $\delta_{ij}$  суть косинусы углов между радиус-вектором, проведенным ортогонально гиперплоскости из начала координат, и осями  $c_j$ , а  $c_{(i)}$  – его длина. Если в уравнения системы подставить координаты  $c_1, \dots, c_n$  произвольной точки, то полученные величины  $d_i$  будут равны расстояниям от нее до соответствующей гиперплоскости (рис. 6):

$$\delta_{ij} c_j - c_{(i)} = d_i, \quad i = 1, \dots, k; \quad j = 1, \dots, n. \quad (2)$$

В развернутом виде:

$$\begin{aligned} \delta_{11} c_1 + \delta_{12} c_2 + \dots + \delta_{1n} c_n - c_{(1)} &= d_1 \\ \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \\ \delta_{k1} c_1 + \delta_{k2} c_2 + \dots + \delta_{kn} c_n - c_{(k)} &= d_k \end{aligned}$$

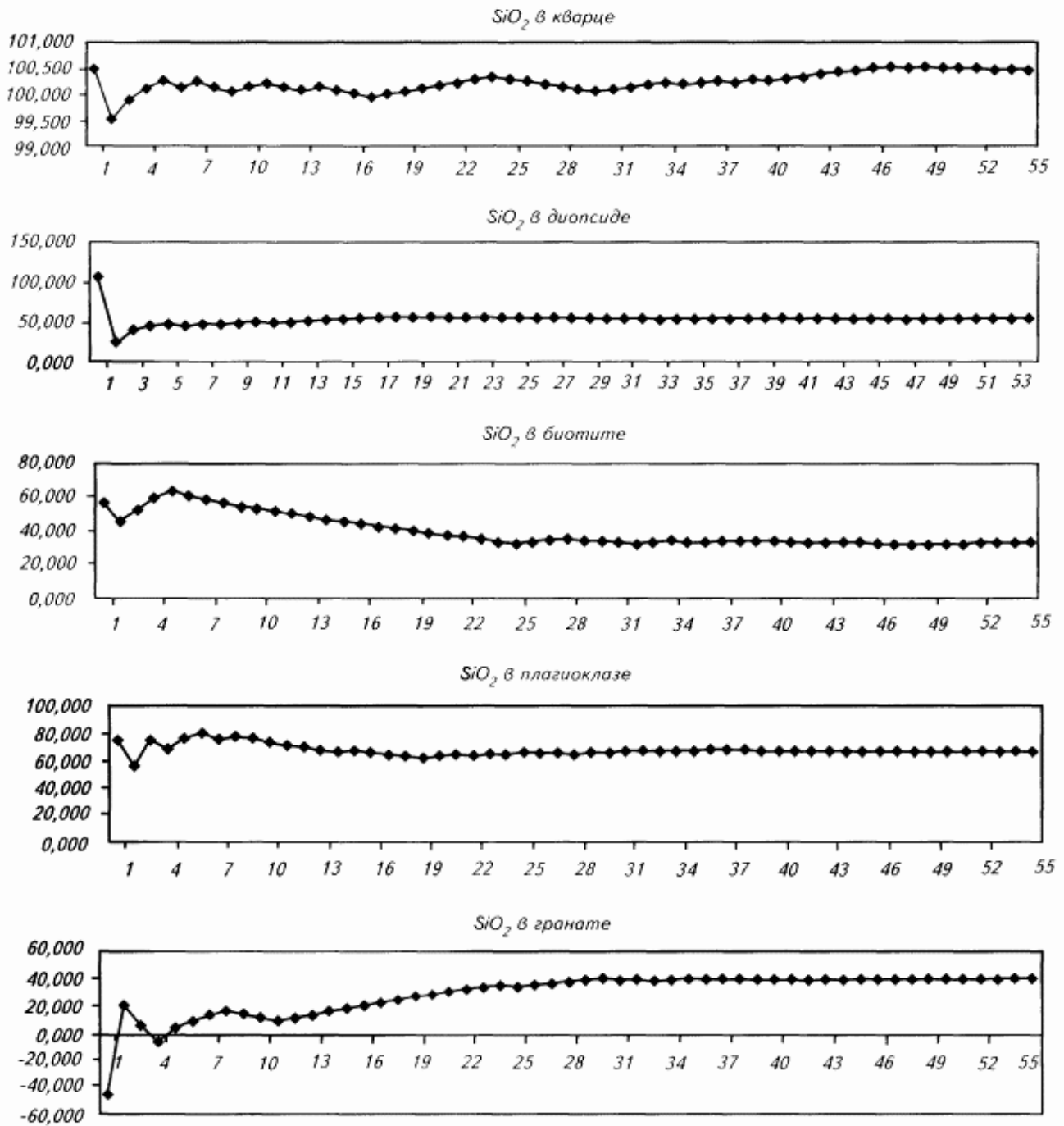


Рис. 4. Процедура последовательного приближения для SiO<sub>2</sub> в минеральных фазах

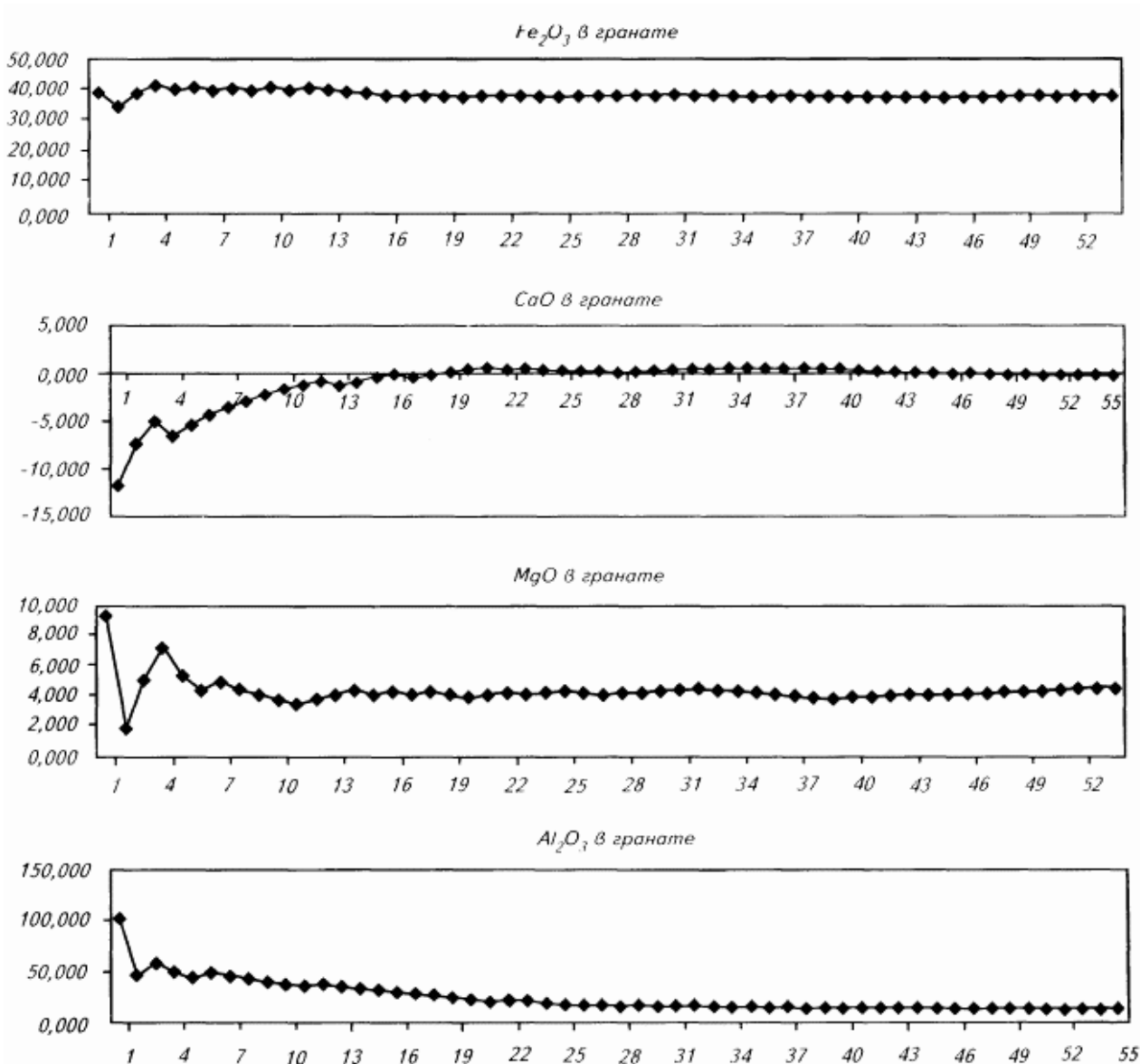


Рис. 5. Процедура последовательного приближения для оксидов в гранате (SiO<sub>2</sub> см. на рис. 4)

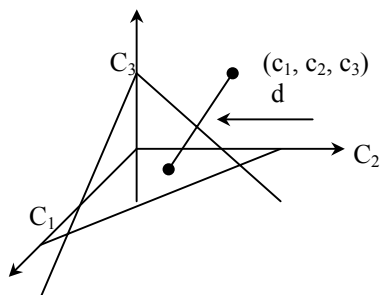


Рис. 6. Расстояние  $d$  от точки с координатами  $(c_1, c_2, c_3)$  до плоскости, заданной уравнением баланса

Случай  $d_i > 0$  означает, что точка и начало координат находятся по разные стороны гиперплоскости,  $d_i < 0$  – по одну сторону. Дальнейшая идея состоит в том, чтобы в качестве наилучшей оценки концентраций  $c_1, \dots, c_n$  взять значения, минимизирующие сумму квадратов расстояний:

$$\Sigma = d_1^2 + \dots + d_k^2 = [ \delta_{11} c_1 + \delta_{12} c_2 + \dots + \delta_{1n} c_n - c_{(1)} ]^2 + \dots + [ \delta_{k1} c_1 + \delta_{k2} c_2 + \dots + \delta_{kn} c_n - c_{(k)} ]^2 .$$



Расстояния  $d_1, \dots, d_8$  от точки наилучшего решения системы (3) до гиперплоскостей, заданных уравнениями баланса

	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$	$d_7$	$d_8$
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,012	-0,135	<u>0,351</u>	-0,091	-0,117	-0,132	-0,131	0,191
CaO	0,279	0,109	-0,037	-0,153	-0,218	-0,215	-0,242	0,481
MgO	-0,023	0,262	0,008	-0,124	-0,156	-0,066	-0,199	<u>0,334</u>
SiO <sub>2</sub>	<u>1,326</u>	-1,169	0,145	-0,305	-0,234	0,563	-0,732	1,059
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<u>-1,295</u>	0,869	0,520	-0,117	-0,047	0,396	-0,184	-0,024

Таким образом, предложенный выше метод наименьших квадратов для решения обратной задачи расчёта баланса компонентов в горных породах и рудах можно считать сопоставимым по эффективности с методом последовательных приближений. Но метод наименьших квадратов требует меньших вычислений, что является существенным преимуществом.

### Заключение

Удивительно, насколько нетривиальной и ранее не изученной оказалась обратная задача расчёта баланса – нахождение концентраций элементов в минералах по их концентрациям, а также по массовым долям минералов, в породах и рудах. Не все теоретические аспекты задачи изучены, не говоря уже о методических приёмах определения исходных величин. Наиболее интересными представляются разложение суммарной погрешности на составляющие, обусловленные различными факторами, и разработка методических приёмов их минимизации. Это – лишь одно из направлений дальнейших исследований, определившееся в дискуссиях автора с Викторией Михайловной Изойтко.

### ЛИТЕРАТУРА

1. *Изойтко В.М.* Технологическая минералогия и оценка руд. СПб.: Наука, 1997. – 582 с.
2. *Формы нахождения и баланс благородных металлов в рудах Фёдорово-Панской интрузии (Кольский п-ов) / Н.Л. Балабонин, В.В. Субботин, В.И. Скиба и др. // Обогащение руд. 1998. № 6. – С. 24-30.*
3. *Войтеховский Ю.Л., Скиба В.И.* Баланс благородных металлов в рудах Фёдорово-Панской интрузии (Кольский п-ов) // Обогащение руд. 2001. № 6. – С. 11-13.
4. *Войтеховский Ю.Л., Скиба В.И.* Баланс элементов в горных породах и рудах. Решение обратной задачи для искусственных смесей природных минералов // Обогащение руд. 2002. № 3. – С. 27-29.
5. *Войтеховский Ю.Л., Скиба В.И.* Баланс элементов в горных породах и рудах. Решение обратной задачи методом наименьших квадратов // Обогащение руд. 2003. № 1. – С. 25-27.
6. *Скиба В.И., Войтеховский Ю.Л., Гавриленко Б.В.* Баланс элементов в горных породах и рудах. Распределение благородных металлов в хромитовых рудах Сопчеозёрского месторождения (Кольский п-ов) // Обогащение руд. 2004. № 4. – С. 31-34.

## ОСОБЕННОСТИ МИНЕРАЛОГО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ РУД ХИМИКО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

*Петрова Н.В., Ожогина Е.Г., Рогожин А.А.*

ФГУП ВИМС, г Москва; e-mail vims-ozhogina@mail.ru

Современное состояние минерально-сырьевой базы России, в первую очередь, по металлургическим видам сырья определяет необходимость создания эффективных технологий переработки полезных ископаемых, позволяющих максимально полно извлекать все промышленно ценные минералы. Как показывает практика технологического опробования сырьевых объектов, главными моментами являются:

- 1) выявление возможности обогащения руд применяемыми в промышленности способами или необходимость поиска новых технологий;
- 2) разработка принципиальной схемы и режимов обогащения с установлением возможности получения тех или иных концентратов с прогнозными данными по качеству и извлечению основных полезных компонентов.

Наряду с показателями, характеризующими обогатимость руд, конечные показатели, определяющие ценность руды по выходу, качеству и номенклатуре товарной продукции, устанавливаются на этапе химико-металлургической переработки продуктов обогащения. В первую очередь это относится к неподдающимся обогащению и труднообогатимым рудам, когда обогащение не приводит к получению кондиционных концентратов либо сопровождается большими потерями ценных компонентов. В этом случае технологическое опробование проводят или непосредственно химико-металлургическими методами, или комплексом механических и химико-металлургических, а в последнее время и биологических методов переработки минерального сырья.