Институт геологии
Карельского научного центра РАН

МИНЕРАЛОГО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ И ПРОБЛЕМЫ РАСКРЫТИЯ МИНЕРАЛОВ

Сборник статей по материалам
V Российского семинара по технологической минералогии

Петрозаводск
2011

RUSSIAN MINERALOGICAL SOCIETY
COMMISSION ON TECHNOLOGICAL MINERALOGY

RUSSIAN ACADEMY OF SCIENCES
KARELIAN RESEARCH CENTRE
INSTITUTE OF GEOLOGY

MINERALOGICAL AND TECHNOLOGICAL EVALUATION OF USEFUL MINERAL DEPOSITS AND PROBLEMS IN MINERAL OPENING

Edited by Dr.sc. Vladimir V.Shchiptsov

Petrozavodsk
2011

РОССИЙСКОЕ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО
КОМИССИЯ ПО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
КАРЕЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ

МИНЕРАЛОГО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ И ПРОБЛЕМЫ РАСКРЫТИЯ МИНЕРАЛОВ

Под редакцией д.г.-м.н. В.В.Щипцова

Петрозаводск
2011

УДК 622.7
ББК 30.3

Рецензент – докт.геол-мин.наук *В.В. Наседкин*

МИНЕРАЛОГО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ И ПРОБЛЕМЫ РАСКРЫТИЯ МИНЕРАЛОВ. Петрозаводск – Карельский научный центр РАН, 2011. – 242 с.
ISBN 978-5-9274-0460-5

УДК 622.7
ББК 30.3

ISBN 978-5-9274-0460-5

© Российское минералогическое общество, 2011
© Карельский научный центр РАН, 2011
© Институт геологии КарНЦ РАН, 2011

ПРЕДИСЛОВИЕ

Работа V Российского семинара по технологической минералогии «Минералого-технологическая оценка месторождений полезных ископаемых и проблемы раскрытия минералов» проходила на базе Института геологии Коми НЦ УрО РАН (4-7 октября 2010 г., г. Сыктывкар). Семинар организовали Комиссия по технологической минералогии РМО, Учреждение Российской академии наук Институт геологии Коми научного центра УрО РАН и Учреждение Российской академии наук Институт геологии Карельского научного центра РАН. Семинары, инициированные председателем Комиссии по технологической минералогии РМО В.В.Щипцовым, стартовали в Петрозаводске в 2006 г. и в течение трех лет проходили на базе Института геологии КарНЦ РАН, собирая ведущих специалистов в области технологической минералогии, которые совместно формировали стратегию и тактику исследований этого направления минералогии. В 2009 г. эстафету проведения семинара приняли казанские коллеги. В сентябре на базе ФГУП «ЦНИИгеолнеруд» прошел IV Российский семинар по технологической минералогии. Семинар проходил на борту теплохода «Борис Полевой», который следовал по маршруту Казань - Нижний Новгород - Казань. В решении IV семинара было намечено, что V семинар по технологической минералогии пройдет в Сыктывкаре. Для участия в V семинаре было принято более 45 докладов от 15 научных организаций, вузов, предприятий, министерств и ведомств, представляющих различные города России и СНГ: Апатиты, Екатеринбург, Казань, Магнитогорск, Москва, Петрозаводск, Сыктывкар, Ухта, Челябинск. В работе семинара участвовали 73 специалиста.

Рассматривались следующие актуальные проблемы технологической минералогии:

• Новые подходы и методы при оценке минерального сырья с учетом его комплексного использования;

• Новые методы переработки минерального сырья в свете проблем раскрытия минералов и руд;

• Фундаментальные и прикладные исследования в области наноминералогии, нанотехнологии.

На открытии семинара с приветственными словами выступили директор Института геологии Коми НЦ УрО РАН чл.-корр. РАН А.М. Асхабов, председатель Комиссии по технологической минералогии РМО, профессор В.В. Щипцов, академик РАН Н.П. Юшкин и ведущий специалист-эксперт Управления Федеральной службы по надзору в сфере природопользования (Росприроднадзора) по Республике Коми А.И. Новиков.

На пленарном заседании были заслушаны следующие доклады:

Асхабов А.М. Наноисследования и нанотехнологии в области технологической минералогии: ожидания и перспективы;

Щипцов В.В. Характеристика типоморфных черт основных промышленных минералов Карелии и сопряженных с ними метаморфических и метасоматических формаций;

Пирогов Б.И. Современные проблемы технологической минералогии на горно-обогатительном комбинате;

Ожогина Е.Г., Рогожин А.А. Технологическая минералогия: инновационные подходы к оценке качества минерального сырья;

Лыгина Т.З. Современная технологическая минералогия — инструмент инновационной методологии и оценки технологических свойств неметаллических полезных ископаемых;

Войтеховский Ю.Л. Новые идеи в технологической минералогии;

Котова О.Б. Технологическая минералогия: новые подходы и методы к проблеме раскрытия минералов;

Бурцев И.Н. Технологические исследования углей и горючих сланцев Тимано-Североуральского региона;

Мальцев К.Р., Устинов С.А., Иевлев А.А. Сереговское месторождение каменной соли как комплексный источник поставки геоматериалов для строящихся Сосногорского глиноземного завода и Ярегского горно-химического комбината.

В течение двух дней было сделано 25 тематических докладов. В фойе Института геологии были размещены стендовые доклады.

6 октября в зале ученого совета Института геологии прошло заседание Комиссии по технологической минералогии.

7 октября состоялась выездная сессия семинара на базе отдыха «Шишкин лес», расположенной в 50 км от города Сыктывкара.

В этот сборник в основном включены статьи по материалам докладов, представленных на семинар.

В заключение **участники семинара отметили:**

• Высокий уровень проведения научного семинара и хорошую организацию данного мероприятия Институтом геологии Коми НЦ УрО РАН.

• Широкий круг участников семинара, включающий представителей институтов РАН, ВУЗов, отраслевых институтов, министерств Республики Коми.

• Наметившуюся положительную тенденцию сотрудничества между отраслевыми институтами и научными центрами РАН.

• Необходимость общего обзора стендовых докладов, которые были представлены по разным темам технологической минералогии.

Семинар и Комиссия по технологической минералогии постановили:

1. Выразить большую благодарность за хорошую организацию V российского семинара руководству Института геологии КомиНЦ УрО РАН и Сыктывкарскому отделению РМО.

2. Провести следующий шестой семинар по технологической минералогии в апреле 2011 г. в г. Петрозаводске на базе Института геологии КарНЦ РАН и Петрозаводского госуниверситета на тему «Методы оценки технологических свойств минералов и их поведение в технологических процессах», который будет приурочен к 50-летию Института геологии КарНЦ РАН.

3. Издать сборник научных статей по материалам Пятого российского семинара по технологической минералогии.

4. Ввести в состав комиссии по технологической минералогии проф., д.г.-м.н. С.К. Мустафина (Башкирское отделение РМО).

5. Осветить мероприятия Комиссии по технологической минералогии в периодических изданиях – «Вестник», «Записки РМО», «Разведка и охрана недр» и др.

6. Ввести в обязательную программу семинара круглый стол по проблемным вопросам технологической минералогии.

Рекомендовано:

1. В рамках следующих семинаров ввести новую форму – мастер-классов по различным направлениям технологической минералогии, которые будут проводить ведущие специалисты в данной области.

2. Рассмотреть возможность выпуска учебно-методического пособия по технологической минералогии.

3. Продумать систему поощрения молодежи, участвующей в семинаре, по разным номинациям.

4. Проведение научных разработок в рамках крупных программ, договоров межвузовских и отраслевых.

5. Начать написание истории Комиссии по технологической минералогии.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ МИНЕРАЛОГИЯ: ИННОВАЦИОННЫЕ ПОДХОДЫ К ОЦЕНКЕ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

Ожогина Е.Г., Рогожин А.А.

ФГУП «ВИМС», Москва

Отечественная минерально-сырьевая база по многим видам полезных ископаемых сегодня может быть расширена исключительно за счет создания эффективных технологий их переработки, изначально предусматривающих максимально возможное извлечение всех полезных минералов руды или породы и использование их физических, физико-химических, химических (технологических) свойств. В связи с этим изменились подходы к оценке качества минерального сырья. Благодаря интенсивному развитию физических методов исследования появилась возможность глубокого исследования полезных ископаемых уже на ранних стадиях изучения сырьевых объектов. Не менее важно изучение особенностей состава и строения руд и пород при геолого-экономической переоценке месторождений и рудопроявлений, которая сегодня проводится довольно интенсивно. При этом нередко сегодняшние данные о составе и морфоструктурных характеристиках минерального сырья не всегда соответствуют аналогичной информации 30-50- летней давности. И, естественно, это позволяет рассматривать ранее не перспективные объекты с иной точки зрения и в дальнейшем переводить их в промышленно значимые месторождения и (или) рудопроявления. В настоящее время минералогические исследования, проведенные комплексом физических методов, направленные на решение четко поставленных задач, позволяют получить необходимую и достаточную информацию о руде. На основании этой информации можно прогнозировать экономически обоснованную целесообразность вовлечения минерально-сырьевого объекта в переработку, технологию обогащения сырья, качество ожидаемых продуктов, определять экологические последствия освоения месторождения и, соответственно, планировать природоохранные мероприятия.

Необходимо также отметить, что сегодня практически стерлись границы между поисковой и технологической минералогией, и поэтому главной задачей прикладных минералогических исследований следует считать определение качественных характеристик руд месторождений (рудопроявлений) – их вещественного состава, выдержанности качества оруденения в геологических контурах и технологических свойств полезных ископаемых. Ориентация на комплексное использование сырья соответственно обуславливает и другие задачи, которые следует решать в рамках минералогических исследований. Это, в первую очередь - прогноз технологических показателей при переделе сырья и интерактивный контроль этих показателей минералого-аналитическими методами; рекомендации по направленному изменению технологических свойств руд.

Слияние двух основных направлений прикладной минералогии особо четко прослеживается при наноминералогических исследованиях минерального сырья. При выявлении и изучении наноразмерных минеральных фаз в тонкодисперсном природном и техногенном рудном сырье, которые сегодня уже однозначно представляют промышленную ценность и определяют комплексность руд, одновременно решаются вопросы прогнозирования запасов этих металлов в рудах и оценка качества комплексных руд. Например, золото в марганцевых, железо-марганцевых рудах, платиноиды в титан-железных и хромовых рудах, медь, никель, кобальт в металлургических шлаках. При этом также учитывается, что реальное строение минералов, содержащих нанофазы (структуры распада, эвтектики, блочность, кавернозность нанометрической размерности), может определять неизвестные ранее свойства руд в целом, проявляющиеся в процессе их переработки. Все эти моменты обязательно рассматриваются при оценке обогатимости тонкодисперсных руд в рамках рационального, экономически эффективного, комплексного, безотходного освоения месторождений полезных ископаемых.

В настоящее время совершенно очевидно, что содержание в руде компонентов, т.е. ее химический состав не может в полной мере определить технологию передела. На качество руд влияют минеральный состав, нередко весьма сложный, представленный несколькими промышленно ценными минералами иногда разных классов (оксиды, карбонаты, силикаты), присутствующими в значительных количествах (марганцевые руды). Или наоборот - полезные минералы встречаются в весьма незначительном количестве, например, сульфиды цветных металлов в металлургических шлаках, при этом они нередко представлены полиминеральными агрегатами. Не меньшее значение имеют морфоструктурные параметры минералов, слагающие современные руды. Гранулярный состав главных рудных минералов может меняться от долей микрометров до 20 и более миллиметров. При этом присутствуют рудные агрегаты (сростки), сформированные зернами со сложными морфометрическими характеристиками. Именно это будет негативно влиять на селективное разделение минералов и способствовать, в лучшем случае, формированию коллективных продуктов. И, естественно, только реальные состав и строение минералов определяют технологические свойства руды в целом. В рудах нередко присутствует несколько генераций и (или) разновидностей минералов (пирит, пирротин, халькопирит и другие в полиметаллических сульфидных рудах, магнетит, титаномагнетит - в железных и титан-железных рудах,

родохрозит, манганокальцит – в карбонатных марганцевых рудах), отличающиеся содержанием главных рудных компонентов, что, в первую очередь, определяет действительный поминеральный баланс руды. Из вышеизложенного следует, что сегодня для создания современных технологий переработки минерального сырья необходимы надежные количественные минералогические данные, желательно в объеме всего месторождения. Это в значительной степени отличает современный подход к оценке качества полезных ископаемых от аналогичных работ недавнего прошлого.

В настоящее время в ВИМС им. Н.М. Федоровского в рамках геолого-экономической переоценки месторождений и рудопроявлений руд черных, легирующих, редких металлов, а также при создании технологий вторичного передела техногенного сырья, содержащего преимущественно цветные металлы, широко используются прикладные минералогические исследования, позволяющие получать нередко новую, более полную информацию об объектах исследования.

В качестве примера рассмотрим современный подход к изучению состава и строения высокофосфористых окисленных марганцевых руд Порожинского месторождения (Красноярский край). На протяжении последних тридцати лет руды этого месторождения, являющегося одним из крупнейших в России, были исследованы достаточно детально, но при этом не удавалось создать эффективных технологий их передела. Минералогические исследования были направлены на решение нескольких конкретных вопросов: уточнение минерального состава и выявление особенностей срастания рудных минералов, а также их взаимоотношения с глинистыми минералами. Практически основной проблемой являлось определение характера распределения апатита в руде, содержание которого иногда достигало 16%.

Окисленные марганцевые руды представляют собой песчано-алеврито-глинистый материал, содержащий переменное количество тонкодисперсных марганцевых минералов, обломков туффитов и туфоалевролитов, неравномерно, иногда интенсивно, омарганцованных. Рудные куски и желваки (в основном марганцевые, иногда железо-марганцевые) присутствуют в подчиненном количестве, среди них преобладают внешне однородные рудные агрегаты – достаточно плотные и крепкие, несмотря на то, что в них четко фиксируются слои и пятна глинистого и железо-глинистого материала. Рудные агрегаты имеют почко- и гроздевидную, округлую, ажурную форму. Четко прослеживается концентрически-зональный рисунок. Слои имеют различную мощность, представлены как рудным (преобладает), так и нерудным материалом. Иногда отмечается сдвиг слоев за счет наложенной прожилковой минерализации. Структура скрытокристаллическая, метаколлоидная. Прожилки сложены преимущественно тонко-мелкокристаллическим рудным агрегатом (рис. 1).

Неравномерное развитие оксидов и гидроксидов марганца и железа определяет пятнистую, иногда прерывисто-полосчатую, линзовидную текстуры. Широко развиты руды с вторичными прожилковыми текстурами. Помимо прожилков, отмечаются разноориентированные сухие трещины. Наличие прожилков и трещин, разбивающих руды на блоки, способствует образованию брекчиевидных текстур. В незначительном количестве отмечаются рудные брекчии с четко проявленными брекчиевыми, брекчиевидными и цементными текстурами, на которые в свою очередь наложена более поздняя прожилковая минерализация. Минеральные агрегаты имеют в основном скрытокристаллическое строение, за исключением агрегатов, формирующих прожилки. В прожилках присутствуют мелко-среднекристаллические агрегаты.

Руды, имеющие землистую и порошковатую текстуры, сложены рыхлым аморфным и (или) скрытокристаллическим материалом, представленным преимущественно оксидами и гидроксидами марганца и железа, обладающими низкой твердостью. В тесной ассоциации с рудными минералами в них присутствуют слоистые алюмосиликаты, кварц и опал.

Главный рудный элемент марганец присутствует в оксидной форме (MnO_2 44,9%) и входит в состав рудных минералов – оксидов и гидроксидов марганца. Железо связано преимущественно с минералами группыгетита-гидрогетита (Fe 5,22%). Комплекс породообразующих элементов связан в основном с нерудными минералами (кварц, опал, полевой шпат, слоистые алюмосиликаты).

В целом руды можно отнести к псиломелановому минеральному типу. Однако следует подчеркнуть, что количество рудных минералов, идентифицированных сегодня, больше, чем было диагностировано ранее. Содержание рудных минералов составляет 50-60%, и представлены они минералами группы псиломелана (псиломелан, рансьеит, криптомелан), пиролюзитом, нсутитом, якобситом, манганитом, тодорокитом, вернадитом, бернесситом, гетитом и гидрогетитом.

Псиломелан является главным минералом почковидных и гроздевидных образований, образует самостоятельные концентрические слои, а также встречается в ассоциации с пиролюзитом, нсутитом, криптомеланом в полиминеральных агрегатах. Иногда в таких агрегатах методами световой микроскопии фиксируются реликты манганита. Псиломелан практически всегда имеет метаколлоидное микростроение (рис. 2), индивидуализация отдельных зерен практически не наблюдается. Содержание марганца в метаколлоидном псиломелане равно 53,3-59,4% (по данным микрорентгеноспектрального анализа), иногда в нем присутствует калий (до 2,8%), что косвенно указывает на присутствие криптомелана.

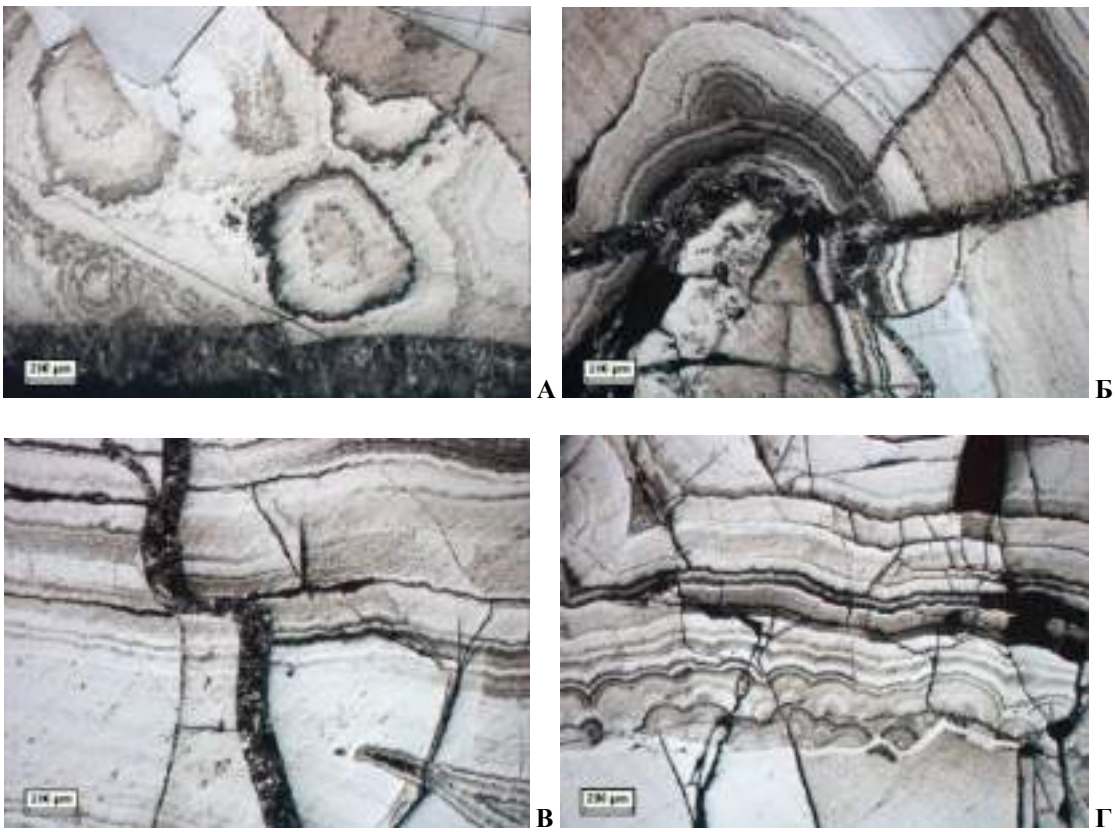


Рис. 1. А, Б - марганцевая руда колломорфной текстуры с наложенной прожилковой минерализацией. Николи параллельны. В, Г - концентрически-зональные рудные агрегаты с наложенной прожилковой минерализацией. Николи параллельны

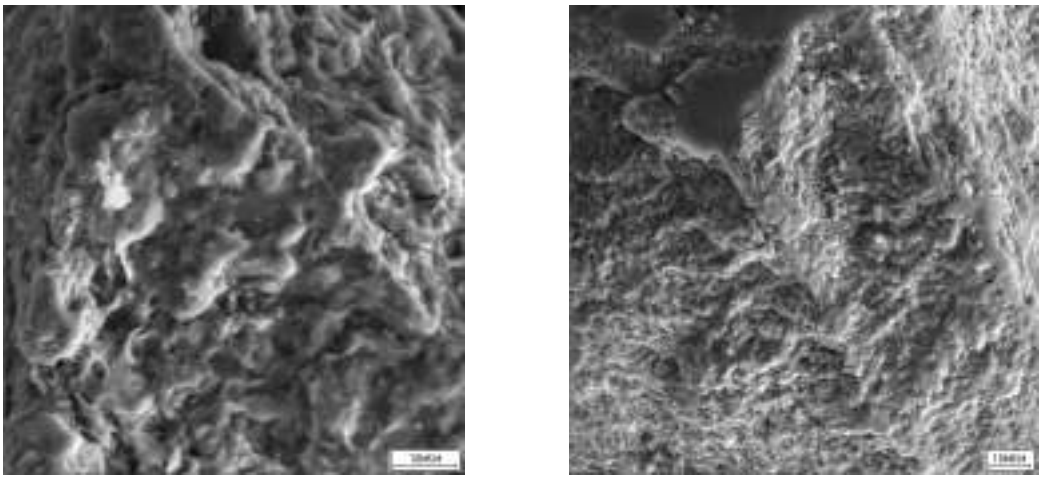


Рис. 2. Псиломелановый агрегат метаколлоидного микростроения (растровый электронный микроскоп)

Псиломелан также присутствует в землистом песчано-алеврито-глинистом материале в тонкодисперсном виде, тесно ассоциируя с рансьеитом, тодорокитом, вернадитом. Тонкодисперсные гидроксиды марганца надежно идентифицируются рентгенографическим методом. Полиминеральные марганцевые агрегаты обычно имеют скрытокристаллическое строение. Выделения псиломелана не всегда четко фиксируются в массе других гидроксидов марганца, но отличаются от них по составу. Как правило, в целом агрегаты существенно псиломеланового состава землистых руд отличаются более низким содержанием марганца (41,2-47,4%) по сравнению с псиломеланом, слагающим почковидные агрегаты.

Плотность псиломелана (возможно с примесью других марганцевых минералов, т.к. выделить достаточно чистую мономинеральную фракцию практически невозможно) 3,82-3,96 г/см^3. Микротвердость существенно псиломеланового агрегата 488-526 кгс/мм^2, при этом участки, в которых явно присутствует криптомелан отличаются несколько более высокой твердостью (до 600 кгс/мм^2).

Нсутит ранее в окисленных рудах Порожинского месторождения не отмечался. Установлено, что он образует немногочисленные округлые выделения, индивидуализированные слои в концетрически-зональных образованиях. Содержание марганца в нсутите составляет порядка 58,0%. В основном встречается в тесной ассоциации с псиломеланом и криптомеланом. Отличается от них несколько более высоким отражением и слабо ямчатой поверхностью, наблюдаемой в отраженном свете (последнее, видимо, связано с особенностью полировки этого минерала). Плотность единичных существенно нсутитовых агрегатов равна 4,12-4,18 г/см^3. Микротвердость 511-524 кгс/мм^2.

Пиролюзит представлен двумя морфологическими разновидностями. Пиролюзит скрытокристаллического строения образует колломорфные выделения нередко весьма сложной конфигурации, в которых он присутствует в ассоциации с криптомеланом и псиломеланом. В почковидных выделениях в ассоциации с пиролюзитом этой разновидности отмечается манганит. Микростроение пиролюзита обычно метаколлоидное. Содержание MnO в пиролюзите равно 95,9-96,4%.

Пиролюзит второй разновидности обладает мелко-среднекристаллическим строением и обычно выполняет пространства между выделениями пиролюзита и псиломелана скрытокристаллического строения и образует прожилки. Часто им выполнены трещинки и стенки пустот. В полированных шлифах отмечаются агрегаты пиролюзита гипидиоморфнозернистой структуры, сформированные кристаллами копьевидной, клиновидной, длиннопризматической и игольчатой формы, как правило, с четко выраженной штриховкой, размером 0,05-0,27 мм. Электронно-микроскопическим исследованием марганцевых агрегатов подтверждено присутствие двух разновидностей пиролюзита, преобладающей из которых в рудах является скрытокристаллическая (метаколлоидная) разновидность. Кристаллическизернистый пиролюзит в виде агрегатов присутствует в подчиненном количестве и развит крайне неравномерно. Содержание MnO в нем несколько ниже, чем в скрытокристакллической разновидности и равно 94,1%.

Пиролюзит в весьма незначительном количестве (около 1%) также обнаружен в ассоциации с тонкодисперсными гидроксидами марганца и железа в песчано-алеврито-глинистом материале.

По физическим свойствам пиролюзит практически не отличается. Плотность его выше других марганцевых минералов 5,16-5,20 г/см^3. Микротвердость минерала в основном составляет 617-645 кгс/мм^2, иногда снижается до 489 кгс/мм^2 (мелкокристаллический агрегат прожилков).

Криптомелан встречается не повсеместно, выполняет пространства между выделениями скрытокристаллического пиролюзита, присутствует в концентрических слоях в ассоциации с псиломеланом и нсутитом. Иногда фиксируются явные элементы структур замещения: фонарные, каемчатые, футлярные на фоне общей скрытокристаллической массы рудного агрегата. Содержание марганца в криптомелане 56,88-56,93%, калия - 2,24-2,36%. Очень редко отмечаются тончайшие прожилки тонкокристаллического криптомелана в скрытокристаллическом пиролюзите. Плотность минерала 4,32-4,52 г/см^3, микротвердость 588-681 кгс/мм^2.

Якобсит идентифицирован рентгенографическим методом и в дальнейшем обнаружен минераграфическим анализом. Минерал представлен округлыми изометричными выделениями, отличающимися внутренними красными рефлексами. Создается впечатление, что якобсит подвержен окислению, за счет чего образуется тонкая прерывистая корочка, предположительно состоящая из пиролюзита и гетита.

Электронно-микроскопическими исследованиями фиксируются гнездовидные скопления якобсита в скрытокристаллическом марганцевом (существенно псиломелановом) агрегате, состоящие из достаточно плотно прилегающих зерен изометричной формы со сглаженными очертаниями. Содержание Fe_2O_3 равно 67,4%, MnO – 24,1%.

Тодорокит и вернадит надежно идентифицируются рентгенографическим методом. Присутствуют в тонкодисперсном состоянии, иногда в ассоциации с ними встречается бернессит. В полированных шлифах наблюдаются низкоотражающие участки руды, имеющие явно неоднородное строение, иногда пористые. Микрорентгеноспектральным анализом установлено, что агрегаты, сформированные преимущественно этими минералами, отличаются наиболее низкими содержаниями марганца. Так, в агрегатах, в которых преобладает тодорокит, содержание Mn не превышает 36,3%, в тодорокит-вернадитовых агрегатах содержание марганца варьирует от 15,6% до 26,17%. Следует отметить, что в таких агрегатах, наряду с переменным количеством глинистого и кремнистого (опал, вулканическое стекло), присутствуют кальцийсодержащие фазы, представленные рансьеитом и родохрозитом, возможно манганодоломитом.

Значения плотности и микротвердости агрегатов вернадит-тодорокитового и тодорокит-вернадитового состава в целом достаточно низкие и соответственно равны 2,64-3,31 г/см^3 и 54-156 кгс/мм^2, что будет определять накопление этих минералов в шламовых классах.

Родохрозит практически не наблюдался методами световой оптики, в продуктах обогащения иногда идентифицировался рентгенографическим методом. Но достаточно надежно минерал установлен электронно-микроскопически исследованиями. Присутствует в виде массивных агрегатов, состоящих из слабо ограненных зерен, в глинисто-марганцевом агрегате. Также отмечаются кристаллы ромбоэдрической формы в псиломелан - пиролюзитовом агрегате.

Гетит и гидрогетит в полированных шлифах обнаруживают исключительно скрытокристаллическое строение. Они образуют самостоятельные выделения различной формы и размеров, а также присутствуют в тесной ассоциации с марганцевыми минералами, обычно в составе колломорфных образований. Нередко

встречаются в тонкодисперсных агрегатах в ассоциации с гидроксидами марганца и слоистыми алюмосиликатами. Микрорентгеноспектральным анализом установлено, что иногда гидроксиды железа формируют собственные концентрические слои в колломорфных марганцевых агрегатах, содержание железа в которых достигает 27,1%, а марганца - 3,5%.

Агрегаты, имеющие преимущественно гетит-гидрогетитовый и (или) гидрогетит-гетитовый состав, весьма неоднородны, что в значительной степени отражается на их составе и свойствах.

Значения физических параметров гидроксидов железа варьируют в значительных пределах. Плотность изменяется от 3,46 г/см^3 до 4,28 г/см^3. Микротвердость гетита колеблется от 532 кгс/мм^2 до 580 кгс/мм^2, а микротвердость гидрогетита обычно не превышает 545 кгс/мм^2.

Глинистые минералы представлены каолинитом, гидрослюдой, монтмориллонитом, присутствующими как в тонкой смеси, так и встречающимися индивидуально. Более детальное изучение глинистой составляющей показало не только ее различный минеральный состав, но и характер взаимоотношения слоистых алюмосиликатов с рудными минералами, а, следовательно, позволило подтвердить, что присутствие глинистых минералов в целом негативно влияет на процессы обогащения.

Особое внимание было уделено распределению апатита в руде. Ранее считалось, что он присутствует в виде мелких кристаллов размером менее 0,005 мм в псиломелане и криптомелане, а также образует самостоятельные желваки (практически фосфориты). Проведенные нами исследование позволили подтвердить присутствие мелко- тонкокристаллического апатита в минералах гр. псиломелана, содержание фосфора в которых составляет 0,22% и 0,29%. Наблюдаются кристаллы панидиоморфной и идиоморфной (призматической) формы в псиломелане, иногда прослеживается четкая приуроченность апатита к трещинам в рудном агрегате. Рентгенотомографическим методом было выявлено, что иногда тонкокристаллический апатит образует скопления в марганцевых агрегатах. Размер зерен апатита в данном случае не превышает 0,01 мм, форма их преимущественно ксеноморфная, т.е. практически всегда отмечается весьма тесное и сложное срастание с рудными фазами с четко выраженной изрезанностью границ зерен минерала, что определяет невозможность его извлечения. Распределение апатита этой разновидности в рудах крайне неравномерно и, по-видимому, доля его в руде в целом незначительна. Тем не менее, совершенно очевидно, что апатит, присутствующий в виде тонких включений в рудных минералах, невозможно вскрыть при дроблении и измельчении и селективно выделить механическими методами.

Присутствие желваков апатита, которые должны были бы хорошо извлекаться методами рентгено-радиометрической сепарации (РРС), обнаружены не были. Специальное минералогическое изучение позволило установить интересную особенность взаимоотношения апатита с кварцем и опалом, определяющую невозможность его извлечения. Впервые обнаружено, что в руде в переменных количествах встречаются плотные желтовато-серые образования, имеющие плотность 3,19 г/см^3. На сколе такие образования отличаются жирным блеском, непрозрачны и не люминесцируют.

Рентгенографическим, а затем рентгенотомографическим анализами установлено, что такие образования, имеющие кварц-опаловый состав, в переменном количестве содержат апатит, характер распределения которого в них различный (рис. 3). Во-первых, это достаточно крупные (до 1 мм) гексагональные или панидиоморфные кристаллы апатита, облаченные в опаловую рубашку, толщина которой обычно менее 0,02 мм. Помимо этого, опал образует и включения непосредственно в апатите.

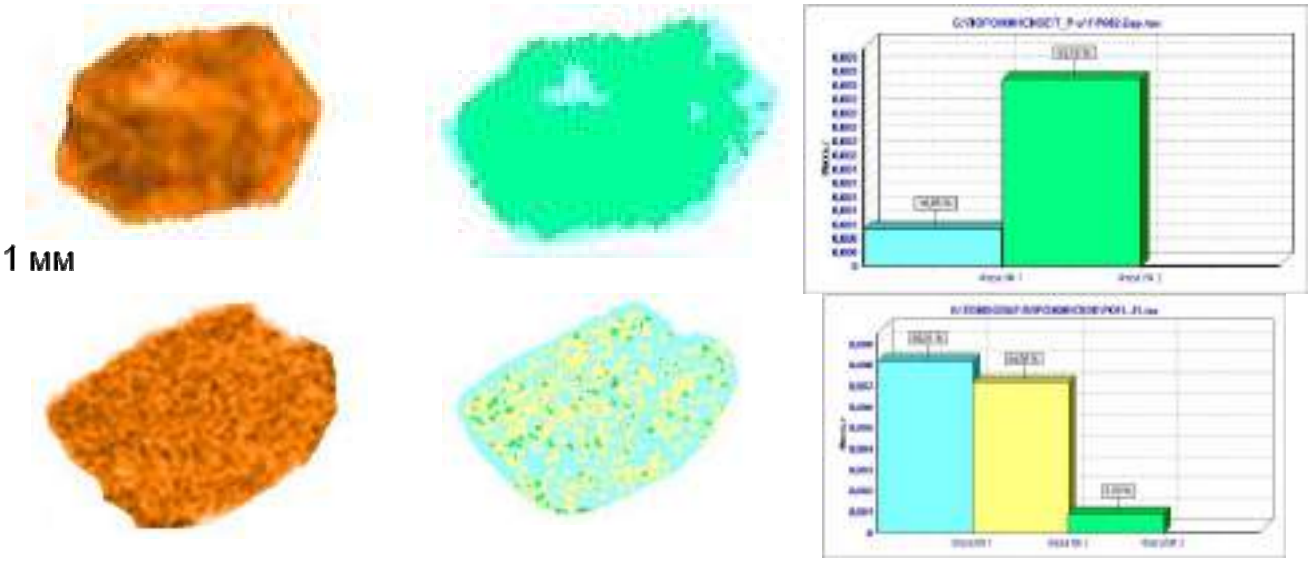


Рис. 3. Характер распределения апатита в кварц-опаловых агрегатах (зеленый – апатит, голубой – опал, желтый – кварц). Ренгенограмма, рентгенотомограмма, гистограмма содержания минералов (программа обработки «TomAnalysis)

Во-вторых, апатит образует тонкую неравномерную вкрапленность в кварц-опаловом агрегате. Размер зерен апатита - первые микрометры. В обоих случаях периферийная часть таких образований сформирована опалом. Это, с одной стороны, затрудняет диагностику апатита. Как правило, такие образования визуально принимаются за опал. С другой стороны, такое своеобразное строение апатитсодержащих агрегатов, видимо, в значительной степени определяет технологические свойства руд. Наличие опаловой рубашки негативно влияет на люминесцентные и флотационные свойства апатита, что делает практически невозможным его выделение методами РРС и флотации.

В заключение следует отметить, что современный подход к изучению состава и строения окисленных марганцевых руд Порожинского месторождения, основанный на данных количественного минералогического анализа, позволил выявить ряд особенностей руд, непосредственно определяющих их качество. Полученные результаты в значительной степени отличаются от ранее известных данных по минералогии этих руд и логично объясняют неэффективность применяемых технологий их обогащения.

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ НА ГОРНО-ОБОГАТИТЕЛЬНОМ НА КОМБИНАТЕ (НА ПРИМЕРЕ ЖЕЛЕЗНЫХ РУД)

Пирогов Б.И.

ФГУП «ВИМС», Москва, pirogov_bi@inbox.ru

> «Всесторонняя характеристика минералов как продуктов природных процессов, конечно, прерогатива собственно минералогической науки. Начало деятельности технологической минералогии может устанавливаться строго и объективно. Только полный совместный учет природных и техногенных качеств открывает возможность рационального использования сырья и интенсивного ведения технических процессов» (Д.П. Григорьев, 1988[1])

По запасам железных руд Россия занимает первое место в мире: на ее долю приходится почти треть мировых запасов ~ 100 млрд. т. Более половины - это крупные месторождения с запасами более 1 млрд. т в каждом. В обзоре ВИМСа [2] по состоянию минерально-сырьевой базы отечественной металлургии подчеркивается, что основным промышленным типом месторождений, в которых сосредоточена большая часть балансовых месторождений, являются железистые кварциты КМА, Кольского п-ва. Второй по значению тип – это скарново-магнетитовые руды месторождений Урала, Кузбасса, Приангарья и Южной Якутии. Подчиненное значение имеют другие промышленные типы. Однако, в разведанных российских месторождениях средние содержания Fe - 30-35%, что существенно уступает мировому уровню разрабатываемых гематит-мартит-магнетитовых месторождений Австралии, Индии, Бразилии, других регионов с содержанием Fe = 55-60%.

Огромные масштабы приняла сегодня открытая разработка железных руд различных генетических типов на крупных горно-обогатительных комбинатах России и стран СНГ. В СССР только в 80-е годы добывалось более 50% руд в карьерах с годовой производственной мощностью 20 млн. т и более. Средняя же мощность карьеров ГОКов, на долю которых приходилось более 85% добычи сырой руды, превысила 16 млн. т в год. Причем более одной трети всех руд добывалось из карьеров глубже 250 м (например, до 320 м — Сарбайский, Соколовский карьеры). Значительно увеличился объем вскрышных работ, в частности, объем скальной горной массы возрос на 22%. Широкое развитие получила циклично-поточная технология на добычных и вскрышных работах в России и на Украине. Произошли существенные сдвиги и в совершенствовании технологии обогащения железных руд. Так, на Лебединском ГОКе освоена технология получения магнетитовых концентратов с содержанием железа 70% для производства металлизованных окатышей на Оскольском электрометаллургическом комбинате. На многих предприятиях внедрена технология сухой магнитной сепарации на первой стадии обогащения, что позволило обеспечить повышение содержания Fe в концентрате (например, по ЦГОКу на 0.4-0.8%). Получила дальнейшее развитие проблема комплексного использования сырья.

На современном ГОКе геологическая служба является важнейшим звеном в технологической цепи добычи и обогащения руд. Особо возрастает ее роль в связи с концентрацией производства, внедрением циклично-поточной технологии добычи руд, необходимостью обеспечения обогатительных фабрик усредненным сырьем не только с учетом качества руд, но и их физико-механических и технологических свойств.

Сегодня особенно стал значимым системный инновационный подход к минералого-технологической оценке различных видов минерального сырья (МС), как природного, так и техногенного, на основе рационального сочетания методов рудоподготовки и передела при комплексном извлечении полезных компонентов с получением широкого спектра ликвидных товарных продуктов и новых нетрадиционных видов МС [2]. Оценивая в целом минералого-технологическую эволюцию недр в горнорудном производстве,

необходимо учитывать, что сквозные потери полезных ископаемых складываются из потерь: 10-30% - при добыче, 20-40% - при обогащении, 10-15% - при химико-металлургическом переделе. Важно учитывать, что в техносфере горнопромышленных комплексов миграция вещества происходит по схеме: ***извлечение из недр → переработка в промышленных технологических цепочках → образование водоемов-хвостохранилищ → минералого-геохимические преобразования отвальных хвостов с осаждением илов и миграцией химических элементов → осаждение их на геохимических барьерах (в частности, перемычках и дамбах) → выход на ландшафт и участие в биологическом круговороте*** [3]. Формирование эффективной системы недропользования при добыче и переработке МС на основе комплексного освоения и использования всей совокупности ресурсов недр относится к сложному многоэтапному и непрерывному процессу глубоких теоретических, методологических исследований, обобщений, моделирования и практических проработок, диагностики, координации, мониторинга и коррекции. Требует пересмотра традиционных подходов и понимания многих экономических категорий, принципов, методов, оценок [4].

Переход от описательной методологии в минералогии к методологии генетического анализа полезных ископаемых (ПИ) в динамическом аспекте позволил на основе теоретических и практических решений дать научное толкование многих проблем, связанных с технологией их переработки. Это послужило основанием к созданию нового научного направления прикладной минералогии – **технологической минералогии,** ***объединяющей минералогические и технологические исследования, связанные с изучением вещественного состава, текстурно-структурных признаков ПИ, технологических свойств минералов (ТСМ) на макро-, микро- и наноуровне в эволюции единой геолого-техногенной системы (ЕГТС), направленные на комплексное использование минерального сырья, разработку рациональных и экологически чистых технологий.*** Она позволяет с единых позиций проследить весь ход изменений минерального вещества (МВ) литосферы через технологию обработки и переработки до накопления в литосфере отходов [5].

В практике обогащения Fe руд различных генетических типов удалось выявить и проследить целый ряд характерных особенностей поведения рудных и нерудных минералов. **Непосредственно на ГОКе** - ***в динамике разработки и переработки руда «оживает» - «просыпается» от долгой природной геолого-генетической «спячки». Именно здесь удается проследить, как в эволюции природно-техногенного гранулометрического спектра и кристаллохимических особенностей минералов руд в различных энергетических полях ЕГТС формируются их технологические свойства.*** Причем, даже в пределах одного и того же месторождения минералы в технологии нередко ведут себя по-разному, что четко прослеживается методами ТМ.

Внедрение на ГОКе при исследовании и оценке минералого-технологических особенностей вещественного состава руд методологии и принципов ТМ позволило четко обозначить современные проблемы, связанные с различными аспектами добычи и обогащения руд (рис. 1).

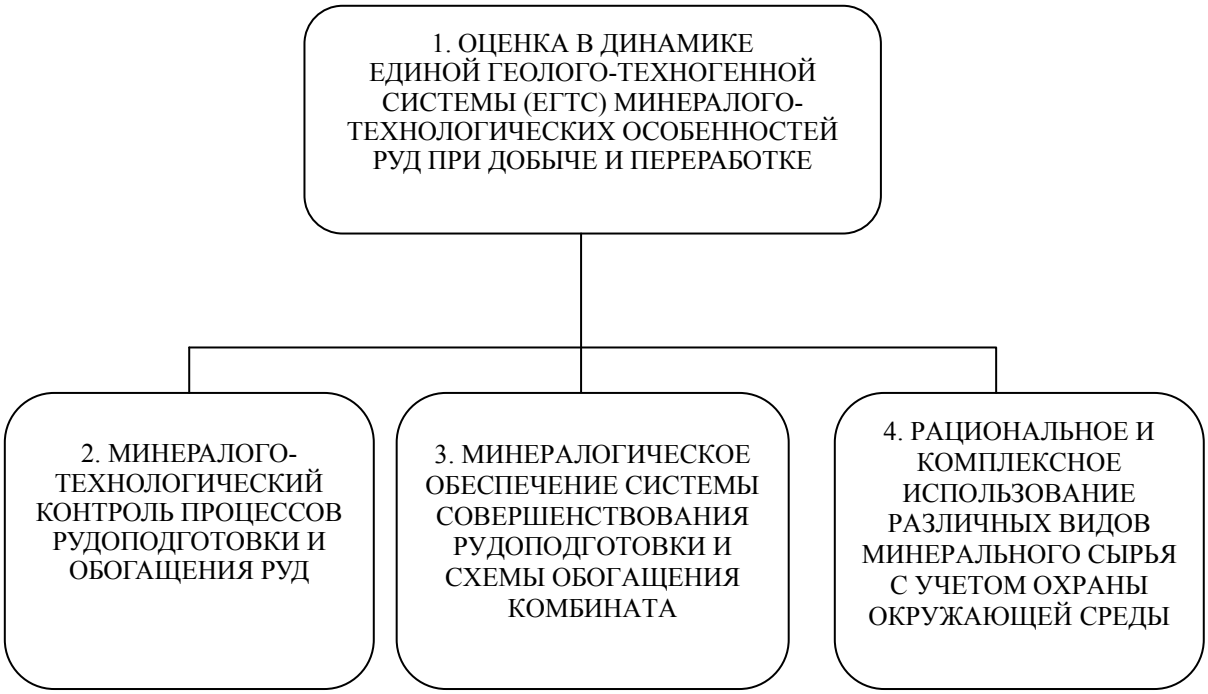


Рис. 1. Современные проблемы технологической минералогии на ГОКе

ПРОБЛЕМА 1 связана с оценкой в динамике эволюции минералого-технологических особенностей руд при добыче и переработке. При этом следует иметь в виду, что именно изменчивость ТСМ **определяет основные факторы обогатимости руд с учетом их минералого-геохимической и экологической специализации, отражая круговорот МВ в Природе и Технологии на различных уровнях его организации:** ***индивид (кристалл, зерно, частица) → агрегат (агрегат обломочных малых частиц) →***

рудное тел → минералогическая аномалия (отвалы пустых пород и некондиционных руд, хвостохранилища – будущие техногенные МПИ) → минералогическое поле ЕГТС охватывает физическое, вещественное и энергетическое пространство, в котором минерал развивается во взаимосвязи со средой (природной и технологической), эволюционируя под действием внешних и внутренних факторов, распадаясь на системы «минерал», два типа «сред» и взаимосвязи между ними [6-7].

В схеме структуры основных геолого-минералогических факторов (ГМФ) обогатимости руд (рис. 2) выделяются**:** ***группа общегеологических факторов,*** которая связана с формированием геолого-структурной позиции оруденения, составом вмещающих пород и генетических особенностей руд, обусловливающих ТСМ и руд, их изменение во времени и пространстве, а так же эффективность применения различных методов обогащения, позволяет оценивать технологические особенности руд разных генетических типов. Она же определяет систему геолого-технологического картирования (ГТК) месторождений и прогноз обогатимости руд.

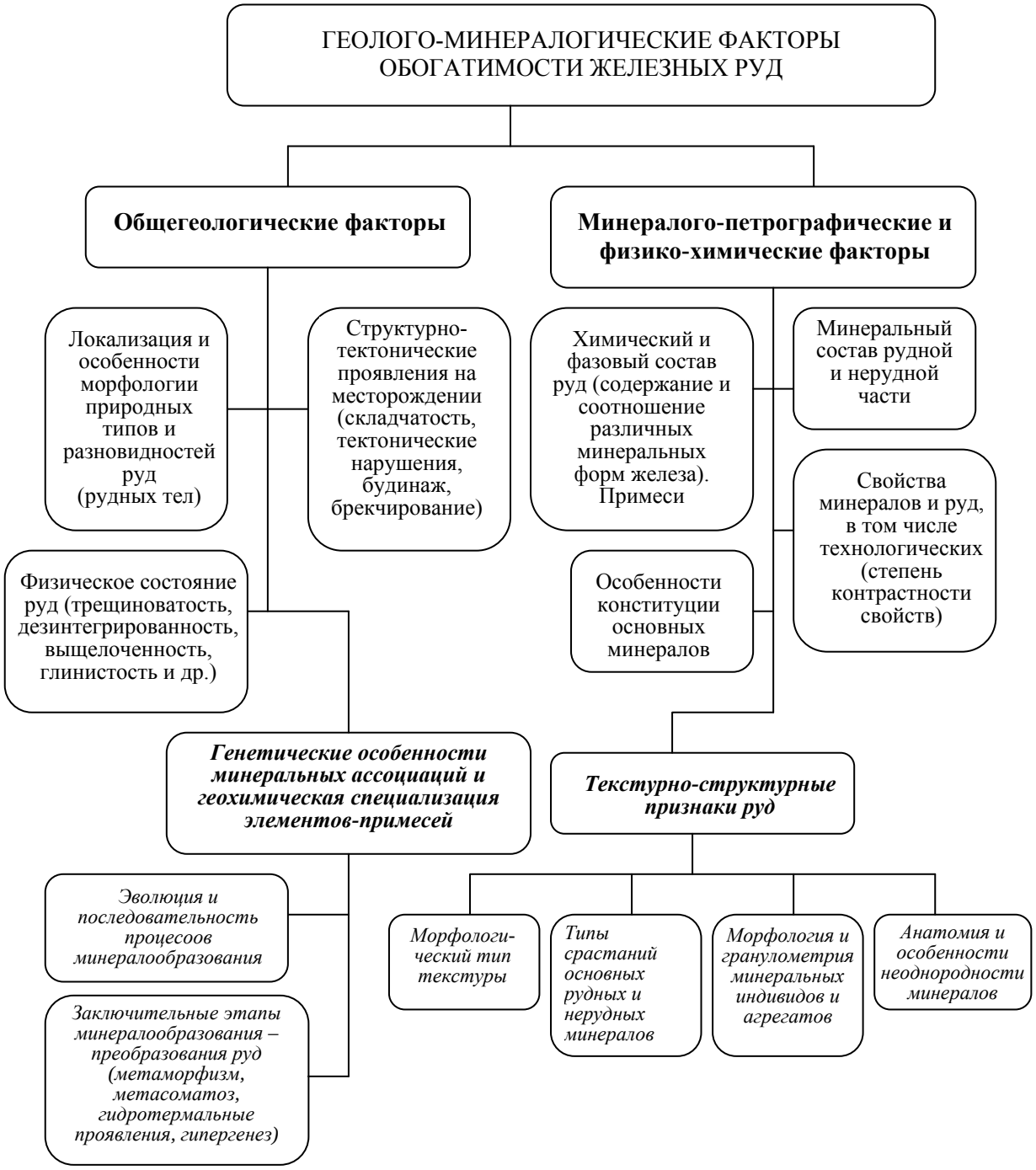


Рис. 2. Структура основных геолого-минералогических факторов, определяющих обогатимость железных руд

Группа минералого-петрографических и физико-химических *факторов*, развивая и углубляя в целом представления о динамике формирования технологических особенностей и свойств минералов и руд, позволяет дать количественную оценку показателей обогатимости руд и ТСМ на основе выявления их типоморфных признаков для каждого генетического типа руд.

В конечном итоге, обе группы факторов при глубокой и всесторонней минералого-технологической оценке руд с использованием ГТК позволяют обеспечить рациональную систему рудоподготовки и усреднения сырья на ОФ, а с помощью минералого-технологического контроля – высокую эффективность и комплексность извлечения. В целом проявление упругих, пластических и хрупких деформаций, особенно двух последних, определяют практически все изменения формы и внутреннего строения минералов (скольжение, двойникование, блокование, разделение индивида на части, скалывание, истирание). Как следствие, это приводит к изменению технологических характеристик, как степени раскрытия минералов при измельчении, так и качества продуктов сепарации. Отличительной чертой метаморфизма Fe руд является их сложная дислоцированность и относительная механическая подвижность. Деформации проявляются дифференцированно, наряду с подвижностью одних слоев подчеркивается хрупкость других. При этом соотношение динамометаморфизма и рудных проявлений усложняется относительно хорошей растворимостью рудных минералов или их подвижностью, что проявляется в повышенной способности к перекриталлизации (или рекристаллизации при изменении pH среды). Проявляющийся метасоматоз в связи с дислокациями нередко вызывает сильное искажение не только состава и формы рудных тел (в том числе, минералов), но и появление новых рудных тел. В конечном итоге это существенно отражается на их технологических особенностях – качество магнетитового концентрата снижается на 1-5%. Поэтому *на всех этапах генезиса минералы следует рассматривать, как продукты сложных связей деформации и химических реакций, в которых тектонические силы занимают одно из ведущих мест* **(физика управляет химией!)**. Потому в связи с формированием и изменением технологических особенностей руд *в оценке структурно-тектонического фактора* крайне важно выявить и проследить динамику деформаций на разных уровнях**:** *месторождение → рудное тело → агрегат минералов → индивид.*

На рис. 3-А (фрагмент ГТК карьера ЮГОКа, Украина) показано переслаивание разновидностей магнетитовых кварцитов (технологических сортов) от лежачего бока к центру толщи - малорудных (YII сорт) → карбонат-силикатсодержащих (III) → собственно магнетитовых (I) → гематитсодержащих (IY) с различным типом складчатости и тектоникой двух направлений. По данным технологического опробования рис. 3-Б (фрагмент ГТК карьера ИнГОКа, Украина) заметно в толще кварцитов снижение содержаний Fe и β (Fe в концентрате). Так, в участках проявления будинажа кварцевых слоев, связанных с процессами разлинзования и грануляции магнетита, содержание Fe в концентрате падает с 63-66% (и >66%) до 63-60%. На рис.3, В-Г в сложноскладчатых структурах толщи переслаивающихся магнетитовых (II) и магнетит-гематитовых (IY) кварцитов Михайловского месторождения КМА (фрагменты ГТК МихГОКа) показаны морфолого-структурные преобразования их минералогических и технологических характеристик в связи со складчатостью и кливажом. Кливаж разлома и скольжения связан с сериями мелких кулисных микроскладок, асимметричных складок с некоторыми элементами их проволакивания, с развитием в отдельных участках зон милонитизации. Все это существенно повлияло на рекристаллизацию и разделение индивидов магнетита на части, обусловив появление значительного количества зерен и обломочных малых частиц (ОМЧ) размером менее 30 мкм (соответственно 60 и 62% в пр. 2387 и 2388) в южной части месторождения. Причем кварц также при этом подвергается тонкому дроблению и перетиранию, что в конечном итоге сказывается на резком изменении β (соответственно 60,9 и 60,3%) по сравнению с кварцитами северной части месторождения, где получил развитие кливаж течения (пр.2381, β=65,8%), характеризующийся развитием более крупных выделений магнетита (M_{30} здесь составил только 35%).

В замке складки заметно увеличение содержаний магнетита и мушкетовита, подчеркивающих роль стресса, при котором рудные скопления в зависимости от поля напряжений будут перераспределяться (нагнетаться) в замковые части складок с формированием мозаичного магнетита (с возрастанием коэрцитивной силы минерала в 3-10 раз по сравнению с магнетитом свободной кристаллизации), либо вытягиваться вдоль линейности слоев кварцита с формированием ленточно-сростковых структур магнетита, либо заполнять зоны хрупкого дробления. Поэтому с увеличением содержания магнетита в замке складки (пр. 2385, Fe_M=32%) при травлении выявляется тонкозернистость (блоковость) магнетита и β=63,6% ниже, чем в пр. 2381, где в магнетите после травления не выявляется мозаичность. Таким образом, проведенный анализ показывает, что для каждого генетического типа руд при проведении ГТК исследовать характер деформаций на фоне структурно-тектонических преобразований в связи с явлениями перекристаллизации, рекристаллизации и других особенностей в ассоциациях основных сосуществующих минералов, особенно в связи с их дальнейшими преобразованиями на разных этапах рудоподготовки. В конечном итоге, это поможет обеспечить рациональное усреднение руд при обогащении.

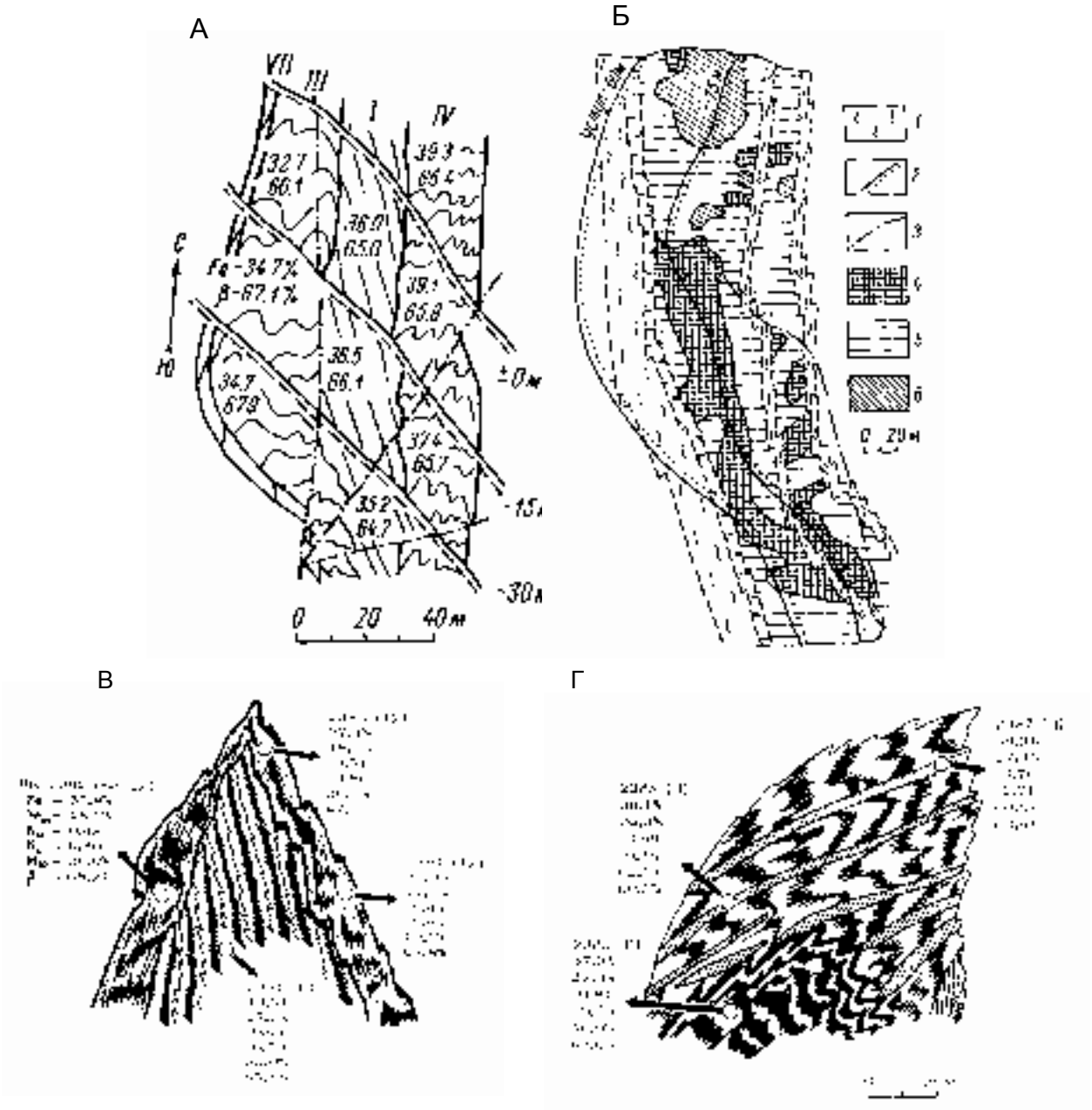


Рис. 3. Геолого-структурные особенности в толщах кварцитов, влияющие на изменчивость характеристик вещественного состава и качество концентрата: А – микроскладки, тектоника - ЮГОК (измельчение 95% кл. -0,074 мм); Б – будинаж, тектоника – ИнГОК (измельчение 95% Кл. -0,050 мм); В, Г – микроскладки, кливаж – МихГОК (измельчение 95% Кл. -0,050 мм); Fem – железо магнетита, Km – коэффициент магнитности, Ko – коэффициент окисленности, M30 - содержание зерен магнетита крупностью 30 микрон, β – содержание железа в концентрате

Проводя минералого-технологическую оценку на базе ГМФ, следует учитывать, что закономерности изменчивости минерального состава и текстурно-структурных признаков руд определяются**:** особенностями минералого-геохимической зональности рудных тел (толщ) и характером ее проявления, специализацией и фазовым составом минеральных ассоциаций основных рудных и нерудных минералов, их кристалломорфологией, гранулометрией, изменением железистости сосуществующих с магнетитом нерудных минералов. При этом важно выявить динамику взаимосвязи ТСМ с их морфологией и конституцией, т.е. увязать с генезисом руд на фоне конкретной геолого-структурной ситуации месторождения. На рис. 4 отражена в сравнении динамика изменений морфолого-структурных характеристик минералов (по данным шлифов в отраженном свете – в кружках и РЭМ – в прямоугольниках), β, содержаний Fe_M, Fe_{HM} и величины полной удельной поверхности (ПУП) в соответствии с минералого-геохимической зональностью толщ кварцитов фации зеленых сланцев (ЮГОК, Украина) Скелеватского (Кривой Рог) и (МихГОК, КМА) Михайловского месторождений. Если на первом месторождении зональность кварцитов сформировалась под влиянием комплекса процессов *седиментации → диагенеза → метаморфизма*, то на втором существенную роль сыграл

еще щелочной метасоматоз. В конечном итоге это отразилось на общих минералого-геохимических закономерностях толщ, характере сосуществующих минералов, гранулометрии, онтогении их индивидов и агрегатов, обусловивших различия в показателях обогащения. Существенно значимые различия связаны с приуроченностью разновидностей кварцитов к восстановительной (разновидности 1-3, 5 с K_O (Fe_2O_3 **:** FeO+ Fe_2O_3) <0,69 и окислительной (K_O >0,69; разновидности 4, 6-8) ветвям диаграммы. На каждом месторождении прослеживается изменчивость по разновидностям кварцитов характерных параметров - от лежачего бока толщи к центру (соответственно 1-4 , ЮГОК; 5-8, МихГОК):

- если на ЮГОКе морфология индивидов и агрегатов магнетита связана с интенсивным развитием процессов перекристаллизации - образованием 70-80% агрегатов различных по форме выделений при среднем размере зерен магнетита 0,05-0,08 мм, то на МихГОКе в связи с интенсивным проявлением процессов щелочного метасоматоза на фоне мощных дислокаций в кварцитах (см. рис. 3), обусловивших интенсивную рекристаллизацию индивидов мминерала с образованием значительного количества вторичных выделений размером <30 мкм (средний размер зерен 0,03-0,05 мм), развитию мушкетовитизации, как правило, по деформированным индивидам гематита и гипогенной гематитизации магнетита с образованием структур цементации магнетита метасоматическим крупночешуйчатым (0,1-0,4 мм) гематитом;
- исследование микроморфологии и анатомии магнетита позволяет говорить о преимущественном росте его выделений в результате последовательного и периодического наслоения вещества, что отражено в гистограммах различных разновидностей кварцитов. С особенностями роста кристаллов магнетита связано появление зональных, секториальных, а также индивидов с различным количеством механических включений. Значительное развитие скелетных кристаллов, в том числе, и индивидов с включениями кварца, затрудняет раскрытие магнетита при измельчении, обусловливая снижение содержание Fe в концентрате магнетитовых кварцитов до 63,9% по сравнению с другими (ЮГОК);
- четко прослеживается по обоим ГОКам изменчивость в характере перераспределения различных минеральных форм Fe, причем на МихГОКе повышенное содержание его в исходной руде, в том числе, и в немагнитной форме, связано с повышенным количеством в ассоциации с магнетитом гематита. В конечном итоге это предопределяет частичное извлечение последнего в сростках в концентрат, но более существенно влияет его потери в хвостах;
- первичная более тонкая вкрапленность магнетита МихГОКа, отражается, как на необходимости более тонкого измельчения руд перед обогащением, так и на величине ПУП концентратов, которая здесь не только выше, чем концентратах ЮГОКа, но и существенно отличается для каждой разновидности, что обусловлено, как сложной генетической природой выделений магнетита и мушкетовита, так и их гранулометрией. Высокая величина ПУП концентратов резко увеличивает их обводненность. В концентратах же разновидностей основной толщи кварцитов ЮГОКа величина ПУП достаточно одинакова и уменьшается в 2 раза только в малорудных кварцитах, что связано с преимущественным развитием в них зональных кристаллов магнетита.

Таким образом, изучение онтогении минералов железистых кварцитов с учетом минералого-геохимической зональности толщ позволяет выявить и учесть при обогащении основные геолого-минералогичнские закономерности, определяющие формирование ТСМ. Учет этих параметров в пределах отдельных месторождений в связи с проведением ГТК дает возможность увязать типоморфные признаки минералов с особенностями обогатимости руд и обеспечить их рациональную переработку.

ПРОБЛЕМА 2 связана с организацией системы минералого-технологического контроля процессов рудоподготовки и обогащения руд.

Рассматривая вопрос о повышении эффективности технологического контроля на фабриках ГОКов, Г.С. Нестеров [8] особо подчеркивает, что:

- для определения товарного баланса нормативного удельного расхода сырья используются материалы опробования за сравнительно большой промежуток времени (месяц, квартал, год). Например, на дробильно-обогатительных фабриках абсолютные отклонения средних величин при контроле содержания железа в руде составляют ±0.42%, в концентрате ±0.3%, в хвостах ±0.31% (расчет погрешностей выполнен за период около 2000 смен);
- в системе опробования суммарная погрешность обусловлена на 55% погрешностью отбора проб, на 20% погрешностью их разделки и на 25% погрешностью химического анализа. Минеральный состав руд и технологические показатели на фабриках непостоянны во времени, поэтому погрешность оценки средних величин зависит от автокорреляционных функций коррелируемых показателей. Для оперативного управления технологическим процессом необходимо обеспечить получение представительной пробы за более короткие периоды. Так, сократив интервал с 8 до 4 ч, можно примерно в 2 раза повысить точность текущего среднего показателя при внутрисменном оперативном управлении;
- повысить точность технологического опробования только путем увеличения числа измерений и повышением точности математической обработки результатов невозможно;
- необходимо повысить достоверность и точность опробования концентрата, агломерата и окатышей,

используя: а) не только среднее значение, но и величину среднего квадратичного отклонения в установленном интервале времени (партия продукции, сутки, неделя, месяц); б) технические условия на готовую продукцию с учетом объективно существующей изменчивости показателей, а для повышения их достоверности применять методику оценки погрешностей опробования и периодичности изменений; в) зависимость цен на продукцию высшей категории качества от стабильности состава; г) на каждом ГОКе отраслевую методику оценки реальной погрешности основных качественно-количественных показателей обогащения и окускования; д) на фабриках ГОКов механизированные установки (роботы) по отбору, подготовке и доставке проб; е) в аналитической службе комбинатов аппаратуру инструментального анализа химического (фазового) состава продуктов.

Учитывая тот факт, что ТМ в значительной степени базируется на контрастности свойств сосуществующих рудных и нерудных минералов, особое место в контроле процессов рудоподготовки и обогащения принадлежит минералогической системе контроля. По нашему мнению [9], такая система должна включать следующие этапы:

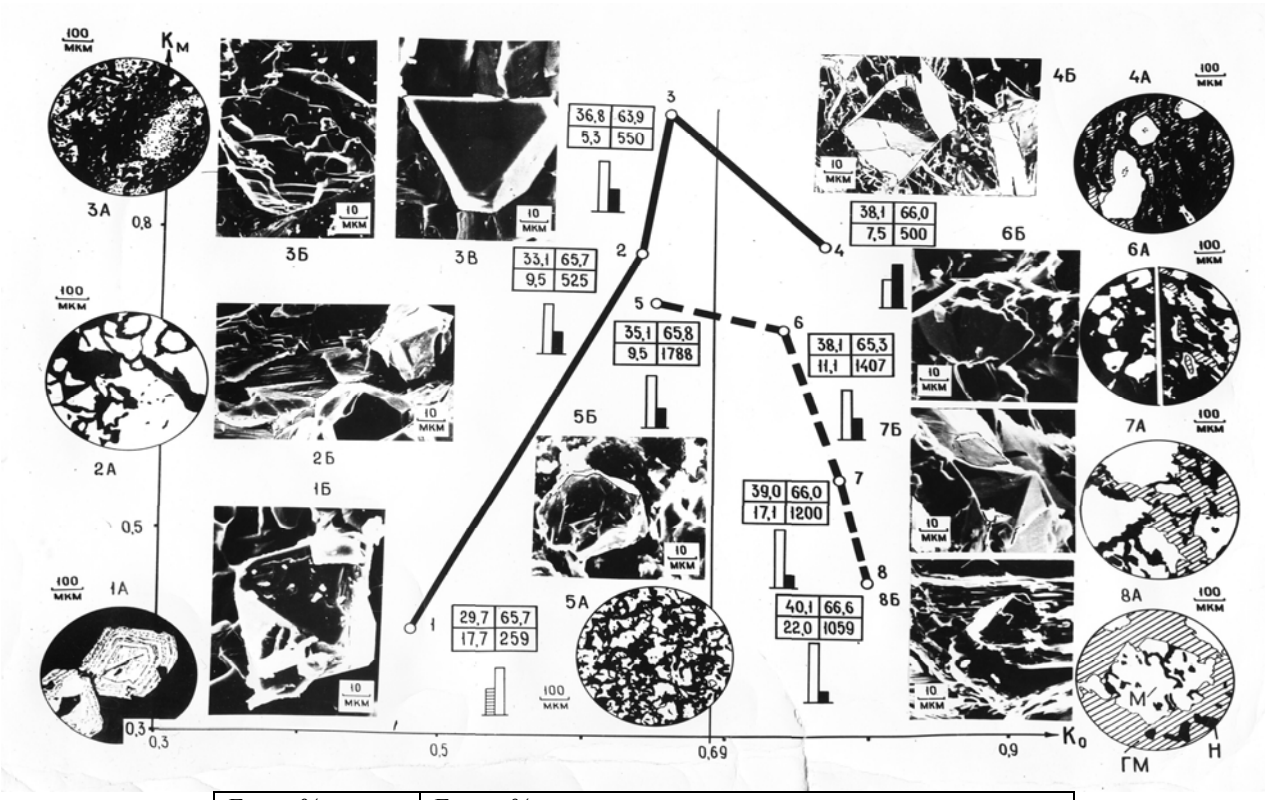
- *систематический минералогический контроль* (МК) технологической схемы фабрики (для проверки соблюдения технологического режима);
- МК *продуктов с детальными исследованиями продуктов обогащения генерального опробования схемы* ОФ;
- *специальные виды* МК (выявление причин брака продуктов обогащения, узких мест в технологическом оборудовании при совершенствовании схемы и др.).

Например, на ГОКах Кривбасса и КМА при решении вопросов первого этапа минералогического контроля проводится *систематическая рудоразборка дробленой руды* крупностью 25—12 мм (класс 12-3 мм дополнительно просматривается под бинокулярным микроскопом) в пробе, отбираемой специальным совком с ленты конвейера через каждые полчаса пересечением его по ширине ленты. В соответствии с принятой на месторождениях классификацией руд в продуктах дробления макроскопически выделяются основные минеральные разновидности (технологические сорта) и определяется (по весу проб) их соотношение за сутки. Эти данные сопоставляются с соотношением их в плановой отгрузке. В соответствующей характеристике руд с карьера поступает информация об их объеме (по разновидностям и сортам), содержании Fe, $Fe_м$ и данных технологического анализа (содержание Fe в концентрате, хвостах, выход концентрата). Ежемесячные заявки позволяют регулировать с использованием данных МК подачу руд в определенной системе усреднения. Параллельно проводится выборочно минералогический (минералого-структурный) анализ продуктов обогащения и сопоставляются данные ОТК с полученными результатами МК. По всем видам анализа ведется соответствующая документация.

На втором этапе МК ежеквартально производится глубокое изучение продуктов обогащения генерального опробования технологической схемы. Детально изучается исходная дробленая руда (определяются химический и фазовый состав, производится их пересчет на минеральный состав с микроскопическим исследованием шлифов в проходящем и отраженном свете; устанавливаются физические свойства, прежде всего магнитные; при необходимости производится выделение мономинеральных фракций и их исследование и др.). Выполняются химический, фазовый и минералогический анализы (с определением степени раскрытия минералов) по продуктам всех стадий — измельчения, сепарации, дешламации и т.д. Отдельно по специальным методикам изучаются тонкие классы (0.03 мм и менее). Детально исследуются ОМЧ и закономерности их поведения в технологическом режиме, характер и особенности их флокуляции. Исследуются свойства, прежде всего, магнитные. При анализе эффективности сепарации производится дополнительная очистка продуктов обогащения с извлечением из них рудных и нерудных минералов. В целом по данным минералогического и технологического анализов продуктов обогащения генерального опробования производится оценка каждого технологического узла схемы, и вводятся при необходимости соответствующие коррективы.

Третий этап специального МК нередко связан с использованием широких возможностей современных методов анализа (ТМА, термоэдс, микрозонд, РЭМ, ИКС, рентген и др.) для выявления причин брака качества концентрата, повышенных потерь железа в хвостах, возрастания флокулируемости материала и др. Обычно МК осуществляется с использованием рядового микроскопического анализа; для более эффективного разделения магнитной и немагнитной фракций применяется магнит Сочнева. Здесь очень большое значение имеют квалификация минералога, возможности привлечения особых приемов для подготовки продуктов исследования и т.д. Исследования, как правило, проводятся по узким классам крупности. Широко могут использоваться данные минералого-структурного анализа (прежде всего, определение степени раскрытия в широком спектре типов сростков), определения величины удельной поверхности и др. Опыт показывает, что среди основных причин снижения качества магнетитового концентрата, как правило, выступают: низкая эффективность сепарации из-за переизмельчения материала и повышенной его флокулируемости (изменение ТСМ и др.); недостаточного раскрытия с образованием «трудных» сростков; засорения за счет нарушений технологического режима (загрубление помола, нарушение работы сепараторов и др.) и т.д. Повышенные потери в хвостах, как правило, связаны с нарушениями технологического режима в системе усреднения руд (подача некондиционных, окисленных руд, сланцев и.т.д.). Уже только качественная оценка отдельных типов срастаний свидетельствует о возможной степени раскрытия минералов и соответственно предполагаемых потерях при

обогащении. Наши наблюдения показывают [7], что неблагоприятны для раскрытия пойкилитовые и мирмекитоподобные срастания, которые резко снижают качество магнетитового концентрата при обогащении кварцитов. Даже при весьма тонком измельчении (95-98% классов -0,074 или -0,050 мм) практически не удается отделить тонкие и мелкие включения нерудных от матрицы рудного минерала, так как при измельчении образуется значительное количество так называемых «богатых» сростков (>50% рудной фазы), которые хорошо извлекаются в концентрат, порой его разубоживая. Аналогичные сростки при измельчении магнетит-пироксеновых руд Качканара, характеризующиеся своеобразным типом срастаний магнетита с пироксеном и оливином (симплектиты) в оруденелых верлитах и диаллаговых пироксенитах сидеронитовой структуры. *Весьма неблагоприятны пойкилитовые срастания обратного порядка,* когда магнетит включен в кварц, карбонат, хлорит, гранат, так как в этом случае при измельчении, как правило, возникают весьма бедные сростки с низкими значениями удельной магнитной восприимчивости, попадающие в хвосты обогащения. Сложные типы срастаний возникают в зонах окисления, существенно затрудняя процессы сепарации измельченных продуктов. Степень неоднородности минеральных индивидов приводит к образованию микросрастаний и может существенно предопределять как систему рудоподготовки, так и процесс сепарации минералов. Наиболее существенно она отражается на таких процессах обогащения, как флотация и магнитная сепарация в сильном поле, когда даже незначительные изменения в конституции индивидов сразу же сказываются на изменении ТСМ.



$Fe_{общ}$, %	$Fe_{конц}$, %
$Fe_{нм}$, %	Полная удельная поверхность кон-центрата, $м^2/кг$

Рис. 4. Изменчивость параметров обогащения железистых кварцитов в связи с минералого-геохимической зональностью толщ. ЮГОК, Кривой Рог: *1* — магнетит-сидерит-хлорит-куммингтоннтовые кварциты; *2* — куммингтонит-хлорит-сидероплезит-магнетнтовые; *3* — магнетитовые; *4* — гематит-магнетитовые. Михайловский ГОК, КМА: 5— кальцит-эгиринн-зеленослюдково-магнетитовые с пиритом кварциты; *6* — магнетитовые с гематитом и зеленой слюдкой; *7* — гематит-магнетитовые; *8*—гетит-гематитовые. Гистограммы соотношения различных разновидностей послойного роста в магнетите: полосчатое — полногранный (зональный), белое — полногранный (однородный), черное — скелетный

Минералогический и морфолого-структурный анализы продуктов дробления и измельчения с учетом гранулометрического спектра срастающихся минералов позволяют судить об эффективности их раскрытия на любой стадии. В частности, на рис. 5. отражена роль обоих видов анализа для оценки качества получаемых магнетитовых концентратов на примере эволюции метасоматических процессов, метасоматических и связанных с ними минералого-структурных преобразований в железистых кварцитах СевГОКа (Кривой Рог, Первомайское месторождение).

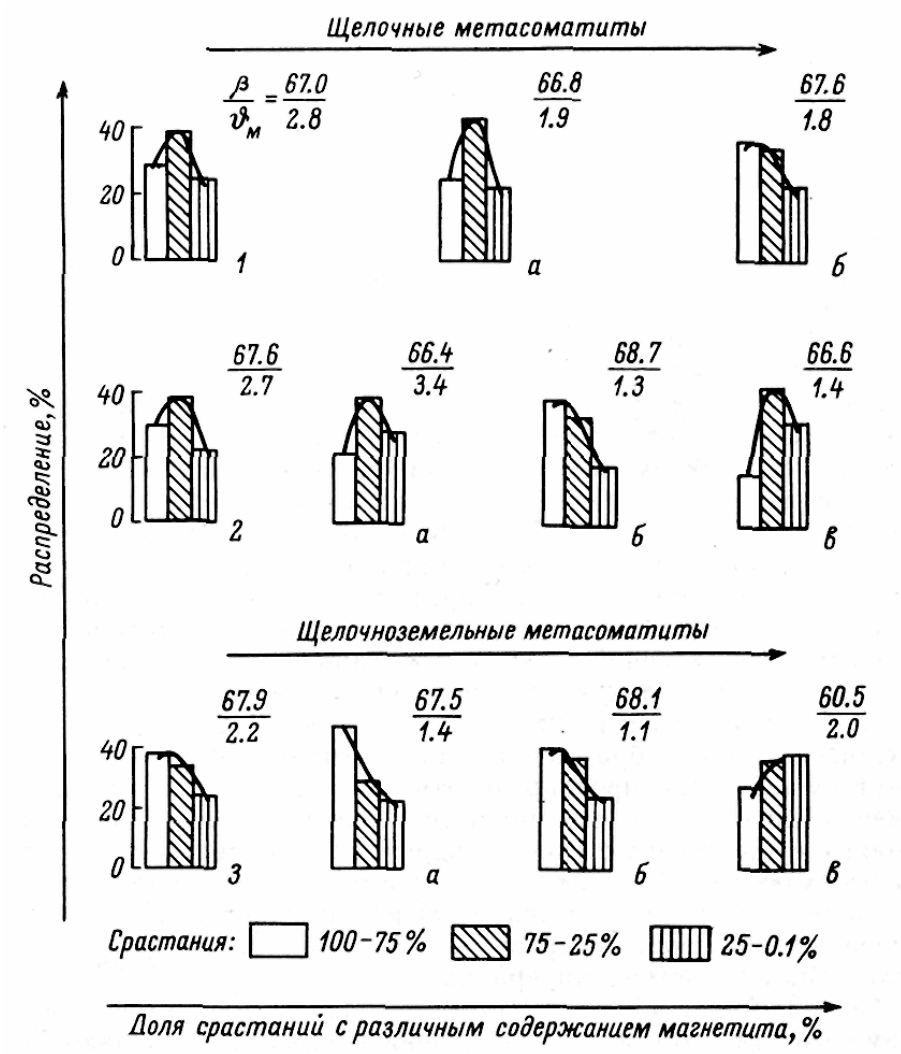


Рис. 5. Гистограммы распределения срастаний магнетита с нерудными минералами в различных разновидностях железистых кварцитов и метасоматитов СевГОКа (в крупности 0.05 мм). 1— магнетитовые кварциты (а — окварцованные, *б* — рибекитизированные); 2 — гематит-магнетитовые кварциты (а — окварцованные, *б* — рибекитизированные, *в* — эгиринизированные); 3 — куммингтонит-магнетитовые кварциты (а — вторично куммингтонитизированные, б и в — в различной степени карбонатизированные)

Из анализа гистограмм распределения срастаний магнетита с нерудными минералами в железистых кварцитах и метасоматитах в сопоставлении с β и $Ů_М$ (потери $Fe_м$ в хвостах) можно сделать следующие выводы:

- распределение срастаний подчеркивает динамику преобразования структур железистых кварцитов при различных типах метасоматоза;
- развитие рибекита и куммингтонита, особенно на ранних стадиях метасоматоза, улучшает качество срастаний магнетита с другими минералами за счет съедания части тонких выделений гематита и магнетита, обуславливая появление субидиморфных и ксеоморфных выделений при соответственном уменьшении пойкилитовых срастаний, обеспечивающих при измельчении больше открытых рудных частиц и богатых сростков;
- особенно существенны преобразования кварцитов при карбонатизации, которые приводят к резкому снижению качества концентратов.

Статистическая обработка данных морфолого-струтурного анализа позволила выявить хорошие корреляционные связи: коэффициент парной корреляции β→количество бедных сростков (25-0%) для железистых кварцитов СевГОКа равен -0,88, ЮГОКА – 0,86. Это подчеркивает типоморфный характер типов срастаний минералов железистых кварцитов в связи с их обогащением.

С третьим этапом минералогического контроля связано совершенствование технологической схемы обогащения, проведение наладочных работ и др. Здесь особое место отводится глубине минералогических исследований (изучение технологических свойств минералов, их изменений и др.) по каждому технологическому циклу.

В конечном итоге минералогический контроль на обогатительной фабрике современного ГОКа в значительной степени способствует повышению эффективности обогащения.

ПРОБЛЕМА 3. Опыт работы ГОКов показывает, что с углублением месторождений, расширением их сырьевой базы значительно ухудшаются горно-технические условия добычи и качество добываемых руд; как правило, возрастает количество труднообогатимых разновидностей руд. В то же время постоянная необходимость повышения содержания железа в товарной руде выдвигает задачи дальнейшего совершенствования рудоподготовки и технологических схем обогащения Уже в начале 90-х годов XX века стала совершенно очевидной необходимость повышения уровня минералого-технологического обеспечения работы ГОКов в системе рудоподговки и схем обогащения. Институтом Механобрчермет в связи с обогащением магнетитовых кварцитов Юга и Центра СССР были определены основные этапы в решении этих задач [10], связанные с:

- внедрением схем глубокого обогащения, включающих три стадии измельчения и пять стадий обогащения с шаровым измельчением руд, прежде всего, магнетитовых кварцитов фации зеленых сланцев (ЮГОК, СевГОК и д р .) ;
- внедрением в замкнутый цикл первой стадии измельчения операций сухой магнитной сепарации, что при более раннем удалении пустой породы позволяет повысить качество на 0.5-1% при увеличении производительности на 5-1 0 % (ЦГОК, ЛебГОК и др.);
- использованием шарового измельчения в две стадии при переработке весьма бедных и труднообогатимых руд с предварительным их дроблением в три стадии в замкнутом цикле до крупности 12-0 мм, сухой магнитной сепарацией после II и III стадий дробления и тремя стадиями мокрой магнитной сепарации, доводкой конечных концентратов флотацией или грохочением (классификацией) с доработкой надрешетного продукта в отдельном цикле;
- использованием схемы одностадиального самоизмельчения руды до конечной крупности 98% класса -50 мкм и одностадиального измельчения до крупности 90—92% -50 мкм с доводкой части конечного концентрата;
- интенсификацией исследований по созданию новых обогатительных аппаратов, процессов и разработкой принципиально новых направлений в обогащении руд.

Исследования института показали, что дополнение технологических схем действующих фабрик циклом доводки, включающим доизмельчение, тонкое грохочение или классификацию в гидроциклонах, обесшламливание и магнитную сепарацию, может повысить содержание железа в концентратах всех фабрик ГОКов. Стало совершенно очевидно, что перспективными могут быть схемы с направленным изменением свойств минералов, совершенствованием системы их разделения - раскрытия и сепарации. Здесь большое значение приобретают начальные этапы рудоподготовки - использование схем дробления руд до 1 2 (1 0) -0 мм с совершенствованием системы раскрытия минералов при их переизмельчении и др. В это время многие из отмеченных вопросов уже решались на ГОКах страны (Кривбасс, КМА, Кольский п-ов, Карелия и др.). Были поставлены с нашим участием [11] специальные экспериментальные исследования с использованием приемов ТМ по выявлению эффективности раскрытия магнетитовых кварцитов ЦГОКа (Кривой Рог), характеризующихся в основном субидиоморфными, реже ксеноморфными типами срастаний магнетита и кварца, при различных видах измельчения (шаровое, сухое самоизмельчение, рудногалечное, струйное) с последующим магнитным обогащением по наиболее совершенным технологическим схемам. Изучение гранулометрии продуктов показало, что бесшаровая мельница сухого самоизмельчения в зависимости от применяемого режима позволяет получить практически любую крупность руды. На установке были получены продукты с содержанием 40-54% класса -0,074 мм. Сравнение с шаровым измельчением показало, что характер распределения классов крупности 0,05-0 мм в обоих случаях одинаков, однако в 1-ом содержание мелких классов меньше, чем во 2-ом. То есть при шаровом измельчении четче проявляется избирательность за счет существенной разности в твердости и хрупкости магнетита и кварца. Содержание Fe в продуктах самоизмельчения во всех классах выше, кроме класса +0,25 мм, который отсутствует при шаровом измельчении. Крупные классы представлены бедными сростками и открытыми нерудными частицами, которые уходят в хвосты. Распределение Fe в магнитном продукте сохраняет ту же закономерность, но только с большим разрывом – до 0,05-0 мм. При этом в содержании Fe отсутствует, так как в этой крупности зерна магнетита предельно раскрыты независимо от способа измельчения. Наблюдается четкая параллельная зависимость в степени раскрытия: по мере увеличения выхода класса -0,074 мм последняя растет при обоих видах измельчения. Однако при сухом самоизмельчении степень раскрытия на 4-6% выше, чем при шаровом. При исследовании формы рудных частиц в концентрате класса -0,074 мм стало ясно, что они ближе всего подходят к средним размерам зерен в измельчаемой руде. Форма зерен открытых рудных частиц *при шаровом измельчении* характеризуется рванными неровными контурами; *при рудногалечном* – сочетанием округлых (окатанных) и частично ровных частиц; *при сухом самоизмельчении и струйном измельчении* форма частиц полигональная. Исследования подчеркивают эффективность сухого самоизмельчения, так как в этом случае усилие удара сосредотачивается главным образом на границах субидиоморфных срастаний индивидов, октаэдрических плоскостях отдельности магнетита (111), по спайности хлоритов и карбонатов. В конечном итоге показано, что применение самоизмельчения при рудоподготовке позволяет повысить качество магнитного продукта на 3-4% по сравнению с шаровым измельчением и 1-1,5% по сравнению с

рудногалечным. При этом прирост содержания Fe в концентратах не изменяется и при обогащении измельченных продуктов в промышленных условиях.

Таким образом, использование на ГОКах России и стран СНГ приемов ТМ по минералогическому обеспечению новых весьма эффективных технологических решений для повышения показателей обогащения и совершенствования системы рудоподготовки – использование методов электроимпульсного (с помощью гидродинамического удара), роторного и методов предварительной обработки руды (термических, акустических и др.), обеспечивающих дробления руд по границам зерен. *В связи с формированием ТСМ руд в ЕГТС, следует рассматривать их изменение как продолжением природных процессов* [12,13] *по моделям, для которых характерна минимальная энергоемкость, высокая скорость и селективность.* Выбор модели определяется вещественным составом материала и качественными задачами. В настоящее время в связи с этим используется широкое разнообразие методов обогащения руд на ГОКах.

ПРОБЛЕМА 4. Еще в начале 30-х годов академик А.Е. Ферсман выдвинул идею комплексного использования минерального сырья. Полнота и комплексность использования сырья на современном ГОКе по мере ухудшения качества добываемых железных руд (углубление карьеров, вовлечение в эксплуатацию забалансовых руд и т.д.) приобретают в настоящее время особую остроту, прежде всего в связи с необходимостью создания «безотходной технологии». Эта проблема серьезно решается на многих ГОКах страны. Наиболее важными и сложными вопросами проблемы являются утилизация вскрышых пород, отходов ГОКа, в том числе вопросы охраны окружающей среды.

Комплексное геолого-минералогическое и технологическое изучение вскрышных пород ГОКов (базальтов и диабазов, гранитоидов, безрудных скарнов и карбонатных пород, геллефлинты и плагио-порфиров, различных по составу сланцев, песков, известняков и др.) показало, что значительная часть их может найти применение в качестве строительных материалов и технологического сырья различного назначения.

Отходы производства следует рассматривать как минеральные ресурсы, которые временно не используются [14]. Постепенно необходимо ликвидировать понятие «пустая порода», освоив комплексное производство. Опыт работы карьеров КМА показывает, что затраты на производство щебня из отходов ГОКов составляют 27% затрат на специализированных предприятиях, затраты на производство силикатного кирпича снижаются на 12%, изделий из ячеистого бетона - на 14.4%, из красного кирпича — на 7%, из песка - на 10%.

При комплексном использовании горной массы и хвостов обогащения не только возрастут темпы роста производства, но и уменьшится острота негативных факторов взаимодействия с окружающей средой: сократится изъятие земель под новые производства, хвостохранилища и отвалы, уменьшатся потери воды и запыленность атмосферы.

Вовлечение в эксплуатацию некондиционных руд и получение за счет них дополнительного количества концентрата с экономической точки зрения во многих случаях более выгодно, чем выпуск такого же количества концентрата за счет разведки и освоения нового месторождения [5] . Реальными предпосылками для этого служат: достаточное количество забалансовых запасов на месторождении; дефицитность полезного ископаемого; неудовлетворительная обеспеченность предприятия балансовыми запасами. Основные факторы, определяющие экономическую целесообразность попутной разработки забалансовых запасов: пространственное расположение относительно балансовых запасов, степень подготовленности к добыче, качество.

На Соколовско-Сарбайском ГОКе благодаря вовлечению в обогащение забалансовых руд (с содержанием железа 23-25%) в 1984 г. содержание железа в товарной руде выросло на 1.2% (переработано за 4 года 13.7 млн. т) по сравнению с 1980 г., несмотря на снижение содержания железа в исходной руде 4.8%. Хвосты дробильно-обогатительной фабрики применяются как балластировочный материал для железных и автомобильных дорог. Организовано производство щебня из вскрышных скальных пород для приготовления бетона и строительства автомобильных дорог; чеганские глины применяются для производства керамзита. В Криворожском железорудном бассейне в результате мощного сброса хвостов обогащения (ЦГОК, СевГОК и др.) возникли крупные по площади техногенные железорудные месторождения. Научными разработками (НИГРИ, Механобрчермет и др.) доказана высокая продуктивность месторождений. В результате дифференциации материала сформировались значительные по площади «оруденелые» участки (мощностью 3-5 м) с содержанием железа 32-35% при высоком содержании магнетита. Из хвостов таких участков могут быть получены промежуточные продукты, доизмельчение которых обеспечит получение концентратов с содержанием железа более 65%, а из крупных классов - строительных песков.

Глубоко и всесторонне проблема полного, рационального и комплексного использования сырья рассмотрена на примере железистых кварцитов Оленегорского месторождения, решение ее [15] связано со следующими обстоятельствами:

- возрастанием объемов добычи железистых кварцитов;
- повышением эффективности извлечения тонко- и мелковкрапленного гематита (полнота извлечения металла);
- использование некоторых разновидностей кварцитов для производства железных порошков высших марок;
- разработкой технологии селективной добычи, складирования, дробления, сортировки вскрышных пород, использования хвостов дробильно-обогатительных фабрик с целью получения сырья для различных отраслей народного хозяйства.

Взаимосвязанное рассмотрение рудоподготовительных, обогатительных и металлургических операций позволило согласовать на ОГОКе вопросы технологической минералоги и (минералогические исследования, степень измельчения кварцитов и раскрытия минералов, эффективный способ селективной магнитной флокуляции и разделения магнетитовых продуктов, гидрометаллургическую доводку магнетитовых супер концентратов) и на этой основе разработать технологическую схему комплексного и рационального использования Оленегорского, Кировогорского и других месторождений гематит-магнетитовых кварцитов, Приимандровского железорудного района для различных переделов черной и цветной металлургии и предприятий промстройиндустрии.

Гематит-магнетитовые руды Оленегорского месторождения относятся к железистым кварцитам осадочно-метаморфического генезиса амфиболитовои ступени метаморфизма, что обеспечило постоянство их вещественного состава при минимальном содержании следующих элементов-примесей в магнетите (Fe - 72.1% ± 0.08%, Mn - 0.02-0.04% при ничтожных содержаниях Al, Si, Cu, Mg). Весьма благоприятная характеристика чистоты магнетита создала уникальные возможности для получения железных порошков высших марок. Это позволило разработать на ОГОКе способ и промышленную технологию получения концентрата высокой чистоты [16], которые позволяют выделять из рядового магнетитового концентрата на специальной секции обогатительной фабрики 86% железа, 0.2-0.3% кремнезема и 6.3% высококачественного концентрата с содержанием 68% железа при его извлечении в оба концентрата 92.2%. Себестоимость 1 т суперконцентрата составляет 16-17 руб., отпускная цена - *18* руб.15 коп. (по ценам 80-90-ых годов).

Из других руд месторождений Приимандровского железорудного района (Баумановское, Кировогорское, XV лет Октября) по магнитным схемам также получены концентраты, содержащие 71.9% железа и 0.3% кремнезема и удовлетворяющие требованиям порошковой металлургии.

С 1978 г. в НПО «Тулачермет» внедрена технология использования магнетитового суперконцентрата Оленегорского ГОКа для производства чистых железных порошков.

Оленегорский ГОК - единственный в СССР, где осуществлено промышленное извлечение гематита. Однако применяющийся способ гравитационного обогащения позволяет извлекать лишь 50% железа. В настоящее время работниками комбината совместно с сотрудниками института Механобр проведены исследовательские работы и разработаны схемы по доизвлечению гематита с использованием высокоинтенсивной сепарации, внедрение которых в производство позволит повысить извлечение гематита до 69.4%.

Как отмечают П.И. Зеленов и др. [15], по мере увеличения высоты отвалов и расширения их площадей резко возрастают затраты на вскрышу. Такая же тенденция прослеживается по мере увеличения высоты дамбы и площади хвостохранилища. Для условий Оленегорского ГОКа среднегодовое удорожание транспортирования и складирования вскрышной породы и отвальных хвостов по годам девятой, десятой и одиннадцатой пятилеток составляет соответственно 3.2; 7.2; 9.6% и 1.0; 5.9; 17.6%, Кроме того, по мере накопления объемов вскрышных пород и отвальных хвостов значительно возрастают затраты, связанные с охраной окружающей среды.

Вскрышные породы Оленегорского и Кировогорского месторождений представлены гнейсами, пегматитами, габбро-диабазами, амфиболитами, гранито-гнейсами. Результаты исследований физико-механических свойств показали, что вскрышные породы месторождений характеризуются значительным коэффициентом крепости - 11-17, по Протодьяконову, достаточно устойчивы, имеют незначительное водопоглощение (0.15%), небольшую плотность (2.7 кг/м^3), высокую прочность при сжатии. Это позволяет использовать их для производства щебня.

На базе скальных пород Оленегорского рудника работает щебеночный завод МПС производительностью 600 тыс. м^3 щебня в год. Разработан проект реконструкции дробильно-обогатительного комплекса Оленегорского комбината для производства дополнительно 710 тыс. м^3/год фракционного щебня.

Требования к породам, которые могут быть использованы в качестве флюса в электропечах и конверторах, следующие: содержание - 70%, Fe - 3-4%. Таким требованиям отвечают пегматиты и лептиты.

Отвальные хвосты обогащения состоят преимущественно из кварца (74% SiO_2). Содержание железа в них составляет 9%; содержание класса +300 мкм - 20%, класса -74 мкм - 33.5%. По гранулометрическому и минеральному составу отвальные хвосты могут быть использованы в различных целях, прежде всего для производства силикатного кирпича (80 млн. штук в год).

По ОГОКу выполнен детальный расчет экономического эффекта на все виды продукции [15]. Показано, что технико-экономическая эффективность комплексного использования сырья на ГОКе составит 1250 тыс. руб. (по ценам 80-90-ых годов).

По-прежнему проблемными остаются вопросы извлечения из техногенных месторождений гематита, минералов редкоземельных элементов, а так же таких элементов как Cu, V, Ge, Pt, Pd, Au.

Несомненно, среди проблем технологической минералогии современного ГОКа еще много других, не рассмотренных авторами настоящей работы. Важно здесь подчеркнуть, что различные аспекты дальнейшего их развития будут способствовать интенсификации использования природных ресурсов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Григорьев Д.П.* Соотношение технологической минералогии с сопредельными отраслями знания // Онтогения минералов и технологическая минералогия. Киев: Наукова думка, 1988. С. 11-15.

2. *Машковцев Г.А.* (отв. ред.). Новые минерально-сырьевые металлургические комплексы России. М.: ВИМС, 2007. 44 с.
3. *Юргенсон Г.А.* Проблемы минералогии техногенеза // Роль минералогических исследований в решении экологических проблем (теория, практика, перспективы развития). М.: ВИМС, 2002. С. 200-202.
4. *Ларичкин Ф.Л.* Методические особенности оценки экономической эффективности комплексного использования минерального сырья // Совр и рынок. 2000. № 2. С. 92-99.
5. *Ревнивцев В.И.* Роль технологической минералогии в обогащении полезных ископаемых // ЗВМО. 1982. Вып. 4. С. 4-20.
6. *Пирогов Б.И.* Роль минералогических исследований в обогащении руд // Минерал. журнал. 1982. № 1. С. 81-92.
7. *Пирогов Б.И., Поротов Г.С., Холошин И.В., Тарасенко В.Н.* Технологическая минералогия железных руд. Л.: Наука, 1988. 304 с.
8. *Нестеров Г.С.* Повышение эффективности технологического контроля на фабриках горно-обогатительных комбинатов // Горн.журн. 1985. №1.С. 38-40
9. *Пирогов Б.И., Пирогова В.В.* Минералогическое исследование железных и марганцевых руд. М., Недра. 1973. 216 с.
10. *Николаенко В.П., Курочкин М.Г.* Основные этапы развития и дальнейшее совершенствование технологии обогащения магнетитовых кварцитов Юга и Центра СССР // Обогащение руд черных металлов. М., 1981. С. 7-17.
11. *Рукасова Е.Н., Пирогов Б.И.* Особенности обогащения магнетитовых роговиков ЦГОКа при различных методах измельчения // Обогащение полезных ископаемых. Киев, 1967. Вып.2. С. 27-33
12. *Изоитко В.М.* Технологическая минералогия и оценка руд. СПб.: Наука, 1997. 582 с.
13. Современные методы оценки технологических свойств труднообогатимого и нетрадиционного минерального сырья благородных металлов и алмазов и прогрессивные технологии их переработки // Плаксинские чтения (Иркутск). М.: Альтекс, 2004. 232 с.
14. *Ржевский В.В.* Вклад «Горного журнала» в ускорение научно-технического прогресса // Горн.журн. 1985. № 7. С. 5.
15. *Зеленов П.И., Митрохина В.В,, Хрушкая Т.А.* Технико-экономическая эффективность комплексного и рационального использования сырья на Оленегорском ГОКе // Горн.журн. 1986. № 1. С. 47-50.
16. *Зеленов П.И.* Разработка и промышленное освоение технологии производства магнетитовых концентратов высокой чистоты для порошковой металлургии // Новые способы сепарации руд в магнитных полях. Апатиты, 1981. С. 25.

СЕРЕГОВСКОЕ МЕСТОРОЖДЕНИЕ КАМЕННОЙ СОЛИ КАК КОМПЛЕКСНЫЙ ИСТОЧНИК ПОСТАВКИ ГЕОМАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СТРОЯЩИХСЯ СОСНОГОРСКОГО ГЛИНОЗЕМНОГО ЗАВОДА И ЯРЕГСКОГО ГОРНО-ХИМИЧЕСКОГО КОМБИНАТА

Мальцев К.Р., Устинов С.А., Иевлев А.А.

Министерство промышленности и энергетики Республики Коми, Сыктывкар

Повторное вовлечение в промышленный оборот Сереговского месторождения каменной соли является актуальным вопросом сегодняшнего дня, который волнует и республиканские власти, и администрации Княжпогостского и Усть-Вымского районов, и ученых, и общественность, и местное население. Задача строительства сользавода на базе Сереговских солей является неотъемлемой частью перспективных и инвестиционных планов Правительства Республики Коми в области горнорудной промышленности.

Месторождение расположено на северо-западной окраине с. Серегово Княжпогостского района Республики Коми, на правом берегу р. Вымь. Оно представляет собой диапировую структуру. Максимальная вскрытая мощность солей составляет 827,4 м. Кровля соляной залежи вскрыта на глубинах от 237 до 533 м буровыми скважинами, пробуренными в центральной и южной части месторождения. Ни одна скважина из соли не вышла. Максимальная глубина, на которой вскрыты соли, составляет 1136 м.

Запасы соли по месторождению были утверждены протоколом ГКЗ СССР № 4212 от 18.01.1964 г. Глубина подсчета запасов 1000 м. По состоянию на 01.01.2005 г. промышленные запасы составляют около 700 млн. т. Прогнозные ресурсы оцениваются в 5 млрд. т соли.

Добыча соли в Серегово известна с XVI в. Производство первоначально основывалось на выварке самоизливающихся хлор-натриевых рассолов. С середины XX в. соль добывалась методом подземного выщелачивания.

До 2004 г. месторождение находилось в эксплуатации. Работы были остановлены в связи с банкротством предприятия. В настоящее время никакого оборудования, зданий и сооружений бывшего

Сереговского сользавода не сохранилось. Имеется ряд объектов (соляной амбар, водоподъемная башня, древние рассолоподъемные скважины), представляющих определенный историко-культурный интерес. На территории Сереговского месторождения имеются 2 бесхозные законсервированные скважины бывшего сользавода.

Добыча соли на Сереговском месторождении показана в таблице 1.

Таблица 1. Производство соли в Серегово (т)

Год	Кол-во	Год	Кол-во	Год	Кол-во	Год	Кол-во
1650	**500**	1790	**3117**	1929	**2100**	1962	**5591**
1691	**4143**	1791	**2931**	1930	**2318**	1963	**3107**
1746	**1534**	1792	**2793**	1932	**3470**	1964	**4472**
1747	**1776**	1793	**2410**	1937	**1950**	1965	**7109**
1748	**1927**	1794	**2320**	1939	**2269**	1966	**6042**
1749	**2104**	1795	**2344**	1940	**2587**	1967	**6870**
1750	**2294**	1796	**2278**	1941	**2240**	1968	**6509**
1755	**3259**	1828	**3080**	1942	**1344**	1969	**6497**
1767	**3245**	1903	**3125**	1943	**2796**	1970	**4680**
1771	**2852**	1906	**2855**	1944	**1660**	1975	**7807**
1772	**2400**	1908	**3105**	1945	**1225**	1982	**5600**
1775	**2528**	1909	**2654**	1946	**1346**	1985	**5400**
1776	**2624**	1910	**1342**	1948	**2212**	1987	**3662**
1777	**2800**	1912	**2686**	1949	**3382**	1990	**4100**
1778	**2944**	1913	**2433**	1950	**3791**	1991	**2800**
1781	**2024**	1917	**1920**	1951	**2891**	1992	**2959**
1782	**2705**	1920	**2016**	1952	**2052**	1994	**1365**
1783	**2895**	1921	**1568**	1954	**2369**	1995	**860**
1784	**2815**	1922	**1648**	1955	**2832**	1996	**1275**
1785	**2498**	1923	**2534**	1956	**4007**	1998	**1102**
1786	**2727**	1924	**2339**	1958	**4103**	1999	**1100**
1787	**2778**	1925	**2250**	1959	**4660**	2000	**750**
1788	**2849**	1926	**1506**	1960	**5300**		
1789	**2964**	1928	**2569**	1961	**5571**		

Сереговский сользавод покрывал бóльшую часть потребностей нашей республики в соли. Правда, бывали и катастрофические периоды. Например, в 1943 г. годовая потребность Коми АССР в соли составляла 4,2 тыс. т, а завод выварил всего 66% этой потребности, а в 1945 г. – 29%.

В разные годы советского и перестроечного периода существовали многочисленные проекты модернизации производства на действовавшем тогда Сереговском сользаводе, а также планы по созданию совершенно новых и диверсифицированных производств на базе сереговских солей [1, 2].

Идея вовлечь сереговские соли в глубокую переработку и использовать их для нужд создаваемой в Коми промышленности была озвучена еще в октябре 1927 г. на VIII Областной Коми (Зырянской) партконференции: «Завод нам необходимо улучшить и развить, так как его существование будет необходимо с организацией целлюлозно-бумажного комбината».

В 1960-е годы активно продвигался проект создания крупного горно-химического комбината на базе солей Серегово, Сыктывкарского ЛПК, Ярегской нефтетитановой руды и бокситов Тимана. Проект не нашел поддержки у правительства СССР.

В 1964-1965 гг. разрабатывался также неосуществленный, но вполне реалистичный проект модернизации Сереговского сользавода с доведением его мощности до производства 40 тыс. т соли в год.

Затем победил гигантизм в планах. В 1990 г. был предложен вариант сользавода с мощностью 80 тыс. т соли в год. В 1997 г. планируемая мощность завода была доведена до 360 тыс. т соли в год, а вымываемые в толще соляного купола камеры предлагалось использовать как подземные хранилища газа для ОАО «Газпром». В конце 1997 г. этот проект был переработан в сторону увеличения мощности завода до 540 тыс. т соли. В 2002 г. вернулись к планам строительства сользавода мощностью 360 тыс. т соли в год, но уже без кооперации с ОАО «Газпром».

Гигантизм планов объяснялся тем, что по замыслу проектировщиков завод должен был покрыть потребности всего Европейского Севера нашей страны в соли, которая в то время обеспечивалась за счет привоза этого продукта из других регионов СССР. Например, в 1950-х гг. ежегодный завоз баскунчакской соли в районы Европейского Севера нашей страны составлял 230 тыс. т.

В последние годы, по данным Комистата, ввоз пищевой поваренной соли на территорию Республики Коми характеризовался следующими показателями (табл. 2).

Таблица 2. Ввоз пищевой соли в Республику Коми

Год	2005	2006	2007	2008
Объем (т)	1402,2	1452,1	640,2	1513,9

Таким образом, собственные потребности нашей республики в этом пищевом продукте относительно невелики.

Оценить объем пищевой соли, потребляемой населением Северо-Западного федерального округа (СЗФО) в настоящее время, можно, исходя из следующих данных Комистата и Росстата (табл. 3).

Таблица 3. Объем розничной продажи соли в Республике Коми и СЗФО (млн. руб.)

Год	2005	2006	2007	2008	2009
Республика Коми	55,5	57,5	63,8	101,3	113,6
СЗФО	317,9	399,3	461,3	612,9	719,9

Следовательно, объем потребления пищевой соли населением в СЗФО примерно в 6–7 раз больше, чем в Республике Коми, т.е. составляет 9–10 тыс. т этого пищевого продукта в год.

Таким образом, ориентация будущего предприятия в Серегово лишь на производство пищевой соли нецелесообразна ввиду малой емкости рынка потребления этого продукта в СЗФО.

Поэтому необходимо либо завоевывать более широкие рынки за счет других регионов нашей страны, где эта ниша заполнена украинской солью или солью из других районов, либо делать ставку на использование каменной соли Сереговского месторождения в качестве сырья для крупных промышленных предприятий непищевого профиля.

Такими потребителями крупных объемов Сереговской соли на территории нашей республики могут в перспективе стать запланированный к строительству Ярегский горно-химический комбинат и замороженный на этапе строительства Сосногорский глиноземный завод (рис. 1).

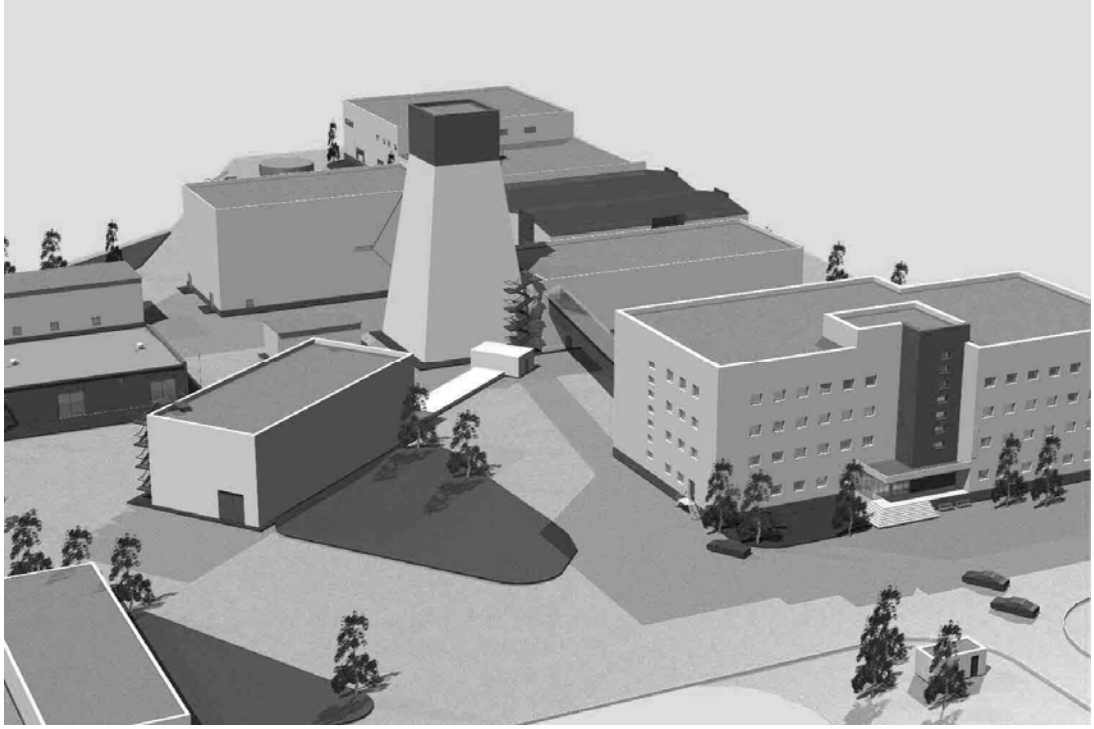


Рис. 1. Макет промплощадки Ярегского горно-химического комбината

Ярегское нефтетитановое месторождение находится в 18 км к юго-западу от г. Ухты в развитом промышленном районе. Запасы титановых руд составляют около 50% балансовых запасов России.

Проект создания горно-химического комбината осуществляет ОАО «ЯрегаРуда». Предполагается построить горно-химический комбинат мощностью 650 тыс. т руды в год, организовать ее переработку до получения конечных товарных продуктов: пигментный диоксид титана – 42,5 тыс. т в год, нанодиоксид титана – 0,5 тыс. т в год, диоксид кремния (аэросил) – 5 тыс. т в год, органокремнезем – 1 тыс. т в год, цветные титановые пигменты – 5 тыс. т в год, метасиликат натрия – 59 тыс. т в год, нефть – 175 тыс. т в год. Реализация этого проекта позволит ликвидировать дефицит в обеспечении потребностей отечественной промышленности в пигментном диоксиде титана и целом комплексе наноматериалов.

В марте 2009 г. проект ОАО «ЯрегаРуда» по созданию Ярегского горнохимического комбината был рассмотрен и одобрен на заседании Межведомственной комиссии по развитию науки и инновационной

деятельности при Экономическом Совете Республики Коми. Он признан имеющим важное значение для экономического и социального развития Республики Коми как создающий на нашей территории производство по глубокой переработке добываемого титанового сырья и фактически дающий старт для широкомасштабных преобразований в горнодобывающей отрасли – ее переход от добычной специализации к перерабатывающей. Такая диверсификация нашей промышленности в сторону создания наукоемких, инновационных производств находится в рамках экономической политики, проводимой российским правительством, и, безусловно, поддерживается Правительством Республики Коми.

В июне 2009 г. ОАО «ЯрегаРуда» представило в Государственную корпорацию «Роснанотех» паспорт проекта «Строительство Ярегского горно-химического комплекса мощностью 650 тыс. т по добыче и переработке руды» и дополнительные информационные материалы. В настоящее время ГК «Роснанотех» направила проект создания Ярегского горнохимического комбината на независимую экспертизу.

Общая стоимость проекта в ценах 2010 г. – 31,8 млрд. руб.

Создаваемый на территории республики *боксито-глиноземный комплекс* – это уникальный для современной России пример эффективного вовлечения в промышленный оборот крупных запасов полезных ископаемых с одновременной организацией производства по их глубокой переработке. На сегодняшний день со Средне-Тиманского бокситового рудника на глиноземные и алюминиевые заводы России поставлено более 16 млн. т руды (рис. 2). Потребителями бокситов являются Уральский алюминиевый, Бокситогорский глиноземный, Богословский алюминиевый и Челябинский абразивный заводы и другие предприятия. Полное осуществление боксито-глиноземного проекта в Республике Коми позволит снизить объемы импорта глинозема и обеспечить алюминиевую промышленность России собственным сырьем. Будут созданы тысячи новых рабочих мест на основном и в смежных производствах и малом бизнесе, объем внутреннего регионального продукта Республики Коми увеличится на 30%, налоговая база России – на 7 млрд. руб.

Полномасштабное развертывание этого проекта сдерживается тем, что строительство глиноземного завода в Сосногорском районе мощностью 1,4 млн. т глинозема в год решением руководства объединенной компании «Российский алюминий» заморожено до 2015 г. Однако в настоящее время нет никаких препятствий для незамедлительного завершения строительства этого предприятия. На сегодня выполнен весь комплекс инженерно-подготовительных работ на стройплощадке завода: проведена вертикальная планировка территории завода, построены капитальные внутризаводские дороги, подведены все инженерные коммуникации (электроэнергия, вода, канализация), построены железнодорожные пути и станции, бетонный завод, корпуса административно-бытового комплекса и столовой. Принципиально решена проблема газоснабжения предприятия к 2012 г. Есть все основания для компании «Русский алюминий» пересмотреть сроки начала возобновления строительства Сосногорского глиноземного завода. В последнее время в результате переговоров Главы Республики Коми с представителями руководства РУСАЛа обсуждается вопрос о начале возобновления строительства в 2013 г.

Стоимость проекта – 41,1 млрд. руб. в ценах 2004 г.

Рис. 2. Добыча руды на Средне-Тиманском бокситовом руднике

В связи с реализацией в Республике Коми инвестиционных проектов по производству глинозема на Сосногорском глиноземном заводе и диоксида титана на Ярегском горно-химическом комбинате может сложиться благоприятная ситуация для реанимирования разработки каменной соли Сереговского месторождения. Производство диоксида титана потребует ежегодной поставки жидкого хлора в объеме 29,5 тыс. т, натрия технического – 21 тыс. т в год, кислоты соляной – 4,8 тыс. т. Сосногорский глиноземный завод уже в первый год работы будет нуждаться в 66 тыс. т каустической соды, а затем ежегодные потребности в этом сырьевом ресурсе возрастут до 154 тыс. т. Помимо организации химического производства по переработке сереговских солей с целью получения указанных выше соединений возможен и попутный выпуск пищевой соли.

Именно в сочетании непищевых и пищевых возможностей использования сереговских солей находится в настоящее время реальная перспектива возобновления промышленной разработки Сереговского месторождения. При этом годовые объемы добычи соли на месторождении могут составлять десятки и сотни тысяч тонн в год.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Иевлев А.А., Рябков Ю.И.* Проект создания горно-химического производства в Коми республике в 1960-х гг.: современный взгляд // Освоение минеральных ресурсов Севера: проблемы и решения. Труды 5-ой межрегиональной научно-практической конференции. Воркута, 2007. С. 65-68.

2. *Иевлев А.А.* Сереговское месторождение каменной соли как источник материалов для крупных горнопромышленных проектов // Геоматериалы для высоких технологий, алмазы, благородные металлы, самоцветы Тимано-Североуральского региона: Материалы Всероссийского минералогического семинара с международным участием. Сыктывкар: Геопринт, 2010. С. 76-77.

ХАРАКТЕРИСТИКА ТИПОМОРФНЫХ ЧЕРТ ОСНОВНЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ МИНЕРАЛОВ КАРЕЛИИ И СОПРЯЖЕННЫХ С НИМИ МИНЕРАЛЬНЫХ ФАЦИЙ МЕТАМОРФИЧЕСКИХ ПОРОД

Щипцов В.В.

Учреждение Российской академии наук Институт геологии КарНЦ РАН, Петрозаводск

Введение

Карелия перспективна на многие виды полезных ископаемых, включая промышленные минералы. К последним относятся анортозит, апатит, графит, ильменит, кварц, мусковит, кианит, андалузит, ставролит, гранат, магнезит, оливин, родусит-асбест, серный колчедан, тальк, шунгит, а также пегматитовое полевошпатовое сырье для фарфоровой, стекольной и фаянсовой промышленности, карбонатное сырье, огнеупорные высококремнистые кварциты, сырье для камнелитейной промышленности и производства минеральной ваты, серпентиниты, кровельный сланец, тальковый камень и др. Значительная часть данных промышленных минералов принадлежат к метаморфогенной серии месторождений и проявлений архей-протерозойских комплексов Фенноскандинавского щита. Различные типы месторождений, преимущественно связанные с региональным метаморфизмом и кислотными, основными и щелочными фациями метасоматоза, отражают обстановки различных термодинамических условий формирования. Следует отметить, что докембрийские щиты, в частности Фенноскандинавский, более «сухие», чем молодые орогенические пояса.

Роль метаморфизма и метасоматизма при формировании месторождений промышленных минералов

Геологическое и минералого-петрографическое изучение отражает большое разнообразие метаморфических толщ на территории Карелии. Они несут информацию не только о термодинамических условиях метаморфизма, но и их геотектоническом положении и направленности аллохимических превращений. Было предложено [3, 4, 6] выделять метаморфические фации и метаморфические серии. Фациальная принадлежность и термодинамические условия определялись по PT-схеме фаций и фациальных серий. Таким образом, появились понятия, как тип метаморфизма – ладожский, андалузит-силлиманитовый (фациальная серия А3–А2), западнокарельский, умереннобарический кианит-силлиманитовый (АБ), беломорско-лапландский, высокобарический (повышенных давлений) кианит-силлиманитовый (Б2) и беломорский, высокобарический кианитовый (Б2 – В).

Метаморфогенная и метаморфическая группы (метаморфический тип) рассматриваются в приложении к месторождениям докембрия Карелии, что показано в нижеследующем виде для некоторых полезных ископаемых: магнетитовые кварциты (АБ), графит (А3-А2), кианит (Б2-В, Б2), андалузит (А3-А2), ставролит (Б2, АБ, А3-А2), гранат (Б2-В, Б2, АБ, А3-А2), мусковит (Б2-В, Б2), кварц (Б2-В, Б2, АБ, А3-А2), пегматиты метаморфогенного генезиса (Б2-В), пирит (АБ, А3-А2), тальк (АБ), серпентинит (АБ), оливин (АБ), кварцит (АБ, А3-А2), мрамор (АБ, А3-А2), шунгиты (АБ).

Р-Т схема принципиальных соотношений между метаморфическими фациями и субфациями, разработанная В.А. Глебовицким и С.А. Бушминым [2], имеет большое значение для обособления полей формирования месторождений промышленных минералов (рис. 1).

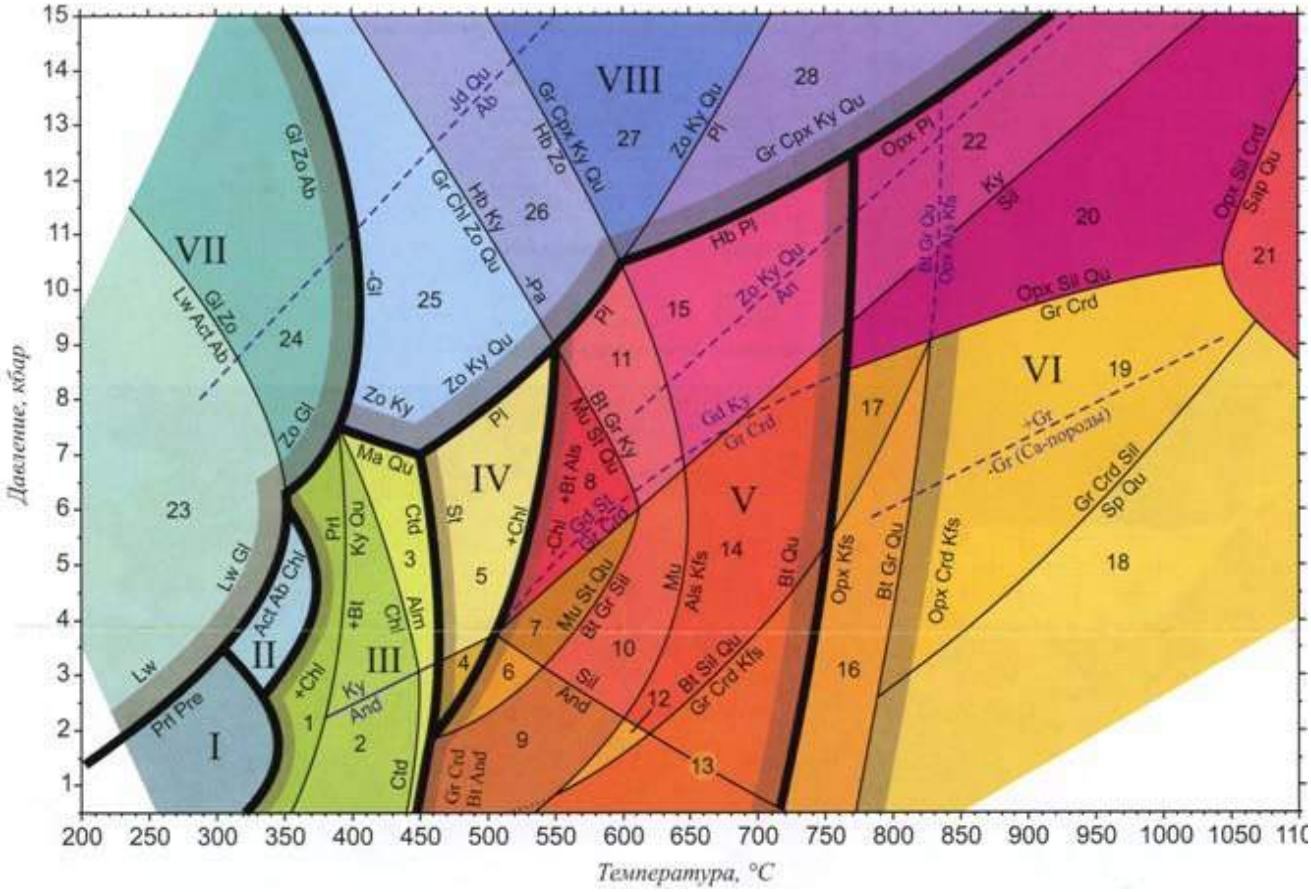


Рис. 1. Р-Т схема принципиальных соотношений между метаморфическими фациями и субфациями [2]

Условные обозначения. Римские цифры – фации; арабские цифры – субфации: I - цеолитовая или пумпеллиит-пренитовая; II – пумпеллиит-актинолитовая; III – зеленосланцевая: 1- мусковит-стильпномелан-хлоритовая, 2 – мусковит-хлорит-биотитовая, 3 – хлорит-хлоритоид-гранатовая; IV – эпидот-амфиболитовая: 4 – андалузит-хлорит-ставролитовая, 5 – кианит-хлорит-ставролитовая; V – амфиболитовая: 6 – андалузит-мусковит-биотит-ставролитовая, 7 – силлиманит-мусковит-биотит-ставролитолвая, 8 – кианит-мусковит-биотит-ставролитовая, 9 – кордиерит-андалузит-биотит-мусковитовая, 10 – гранат-силлиманит-биотит-мусковитовая, 11 – гранат-кианит-биотит-мусковитовая, 12 – кордиерит-биотит-андалузит-ортоклазовая, 13 – биотит-кордиерит-гранат-ортоклазовая, 14 – гранат-биотит-силлиманит—ортоклазовая, 15 – гранат-биотит-кианит-ортоклазовая; VI – гранулитовая: 16 – биотит-гранат-ортоклаз-гиперстеновая, 17 – ортоклаз-кордиерит-силлиманит-биотитовая, 18 – кварц-шпинелевая, 19 – гранат-ортоклаз-кордиерит-гиперстеновая, 20 – силлиманит-гиперстеновая, 21- кварц-сапфириновая, 22 – кианит-гиперстеновая; VII – глаукофансланцевая: 23 – лавсонит-глаукофановая, 24 – цоизит-глаукофановая; VIII – эклогитовая: 25 –парагонит-кианит-цоизитовая, 26 – цоизит-кианит-каринтиновая, 27 – гранат-кианит-омфацитовая, 28 – плагиоклаз-кианит-омфацитовая

В метаморфических докембрийских комплексах Карелии особенности минерального состава промышленных минералов и горных пород зависят от специфики термодинамических условий регионального метаморфизма и локального метасоматизма, преимущественно связанного с проявлением наиболее интенсивно в зонах разломов. Глубинный источник поступления тепла и флюидов при благоприятных обстановках играет важную роль в формировании полезного минерального сырья.

По С.А. Бушмину [6] выделяются фации метасоматоза, связанные с метаморфизмом: 1) кислотные фации (Al-Si), основные фации (Fe-Mg-Ca), щелочные фации (K-Na). Метасоматоз оказывает существенное влияние на формирование промышленных минералов, придавая им особенные технологические характеристики. Это влияние очень выразительно в границах Хизоваарской структуры, где широко распространены роговообманково-ставролит-кианит-кварцевые, роговобманково-гранат-кианит-кварцевые, ставролит-кианит-кварцевые, гранат-кианит-кварцевые, кианит-мусковит-кварцевые, гранат-мусковит-кварцевые кислотные фации, составляющие в целом метасоматически преобразованные хизовариты,

сформированные при T=500-590^{0}C, P=7-8 кбар, по С.А. Бушмину. В пределах данной структуры метаморфогенно-метасоматические преобразования, изофациальные соответствующим зонам метаморфизма, связаны с заключительными коллизионными стадиями развития региона в позднем неоархее и позднем палеопротерозое. Особенно интенсивно метасоматические преобразования происходили в позднем протерозое, что стало следствием образования скоплений кианита, граната, ставролита, мусковита, кварца промышленного значения (Южная линза, Высота-181, Межозерное и др. участки).

Кислотные фации (Al-Si) подразделены: 1) высокотемпературные – кордиерит-силлиманит-кварцевая, гранат-силлиманит-кварцевая, гиперстен-силлиманит-кварцевая, ортоклаз-микроклин-кварцевая (кварцевая зона Меломайс); 2) среднетемпературные - роговообманково-ставролит-кианит-кварцевая, роговообманково-гранат-кианит-кварцевая, ставролит-кианит-кварцевая, гранат-кианит-кварцевая, кордиерит-андалузит-кварцевая, андалузит-мусковит-кварцевая, кианит-мусковит-кварцевая, корундовая, куммингтонит-гранат-кварцевая, актинолит-эпидот-кварцевая (Хизоваарская группа месторождений и проявлений кианита, кварца, ставролита, граната, мусковита, Леппясюрья - ставролит, Харлу и Вахваярви – андалузит, Тербеостров и Униярви – гранат, Степаново озеро – кварц); 3) низкотемпературные – хлоритоид-кварцевая, эпидот-хлорит-кварцевая (пропилиты), карбонат-кварцевая (лиственитыи), карбонат-серицит-кварцевая (березиты), карбонат-альбит-кварцевая (эйситы). Основные фации (Fe-Mg-Ca) подразделены: 1) высокотемпературные – силлиманит-гранат-гиперстеновая, магнезиальных скарнов, эклогитовые; 2) среднетемпературные А) железо-магнезиальные, существенно магнезиальные – андалузит-антофиллит-кордиеритовая, роговообманково-ставролит-гранатовая (хизовариты – участок Ставролитовый), кианит-жедрит-гранатовая (Тербеостров), В) магнезиально-железистые, существенно железистые – куммингтонит-жедрит-гранатовая, роговообманково-куммингтонит-жедритовая, гранат-магнетитовая, хлорит-гранатовая, биотитовая, С) магнезиально-железисто-кальциевые, существенно кальциевые – известковых скарнов и скарноидов, эпидот-актинолитовая, диопсид-анортитовая, роговообманково-анортитовая (Нижнее Котозеро), низкотемпературные – хлоритоидная, эпидотовая (пропилиты), хлоритовая (пропилиты), карбонатная (лиственитыи). Щелочные фации (K-Na) подразделены: среднетемпературные – альбит-олигоклазовая, микроклиновая, микроклиновая со щелочными силикатами, низкотемпературные – карбонат-серицитовая (березиты), карбонат-калишпатовая (гумбеиты).

Главнейшие по частоте встречаемости метаморфические минералы - полевой шпат, кварц, амфибол, слюды (биотит, мусковит, серицит), пироксен. Группа минералов, характерных для метаморфических пород восточной части Фенноскандинавского щита, относится к типоморфным для образований данного класса - это ставролит, кианит, андалузит, силлиманит, кордиерит, гранат, пироксен, биотит, мусковит, пирит, серицит, хлорит, амфибол, тремолит, актинолит, серпентин, форстерит, тальк, шунгитовое вещество.

Особенности карельских метаморфогенных месторождений и проявлений промышленных минералов на некоторых примерах

Минерагения зеленокаменных поясов Карельского кратона характеризуется различными промышленными минералами метаморфогенного происхождения. В современном эрозионном срезе структурные комплексы этих поясов сохранились в виде узких полос среди архейских гнейсо-гранитных полей, размеры которых варьируют от первых километров до 200-300 км в длину при ширите от первых метров до 60 км.

В северной Карелии отмечается кианитовая минерализация в сланцевых толщах осадочно-вулканогенной формации лопия Северо-Карельского зеленокаменного пояса. Кианит Хизоваарского рудного поля образуется в условиях высоких давлений кианит-силлиманитовой фациальной серии метаморфизма Б2. Другой тип кианитовых руд формируется под воздействием наложенных процессов кислотных фаций метасоматоза (Al-Si), что отмечено группой исследователей [5, 10].

К зеленокаменным поясам приурочен целый ряд месторождений и проявлений метаморфогенной серноколчеданной формации [9]. Один из примеров сульфидных руд Парандовского месторождения показан на рисунке 2. Руды содержат 30-41% серы, 36-42% железа. Этот тип оруденения относится к метаморфогенному генезису и частично связывается с метасоматическими процессами. К петрологическим и минерагеническим особенностям осадочно-вулканогенных формаций лопия принадлежит относительно простой состав серноколчеданных руд, представленных главным образом пирротин-пиритовым оруденением, поэтому под названием вида полезного ископаемого употребляется пирит как главный промышленный минерал данного рудного комплекса. По мере их омоложения, как отмечал С.И. Рыбаков [8], происходит усложнения состава руд.

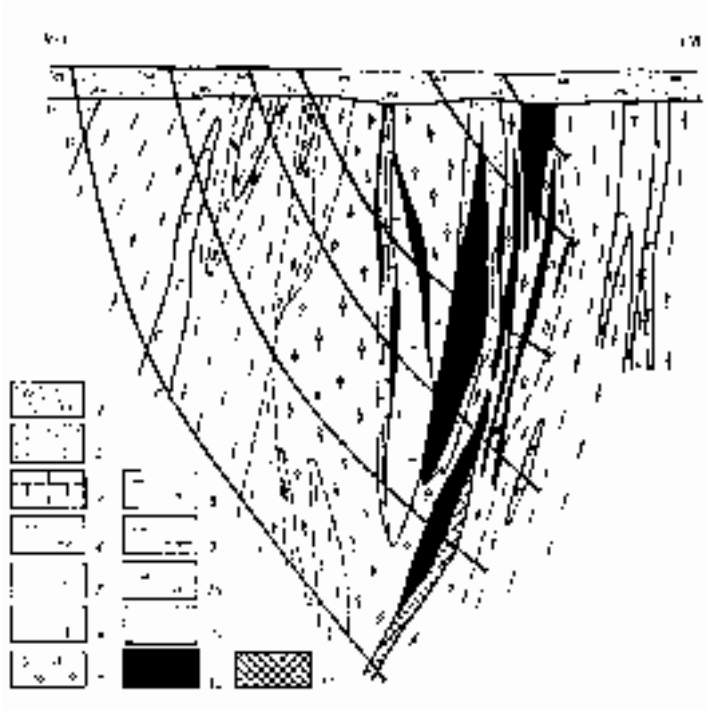


Рис. 2. Разрез одного из участков Парандовского месторождения [9]: 1 – четвертичные отложения; 2- кварциты; 3 – известняки; 4 – графитистые сланцы; 5 – амфиболизированные диабазы; 6 – амфиболизированные габбро-диабазы; 7 – туфы дацитовых порфиритов; 8 – хлорит-тальковые сланцы; 9 – порфиробластические породы с кварц-плагиоклаз-хлоритовой основной массой; 10 – порфиробластические породы с кварц-плагиоклазовой основной массой; 11 – порфиробластические породы с биотитизированной основной массой; 12- пиритовая руда; 13 – пирротиновая руда

На примере гранатов можно показать влияние геодинамических факторов, в частности, влияние изменения температур на качественные показатели. В зонах Барроу в пределах Шотландского нагорья показано, что при повышении температуры содержание MnO и CaO в гранатах быстро уменьшается и, наоборот, содержание FeO и MgO увеличивается [12, 15]. А. Миясиро [14] пришел к аналогичному выводу и показал, что общая тенденция эволюции состава граната при повышении температуры свойственна всем барическим типам метаморфизма и выражается в уменьшении содержания MnO и увеличении содержания FeO, а в дальнейшем MgO.

Большой петрологический интерес представляет гранат группы пиральспита. На рис.3 иллюстрируется развитие трех последовательных типов порфиробластов граната сланцевого пояса Тана (Лапландия) – от зародышевой структуры на стадиях погружения (а) через структуру «снежного кома» на стадии пика метаморфизма (б) до свободного от минеральных включений идиоморфного граната на стадии возвращения пород в сторону поверхности (в). Морфология граната прекрасно согласуется с его химической зональностью [7].

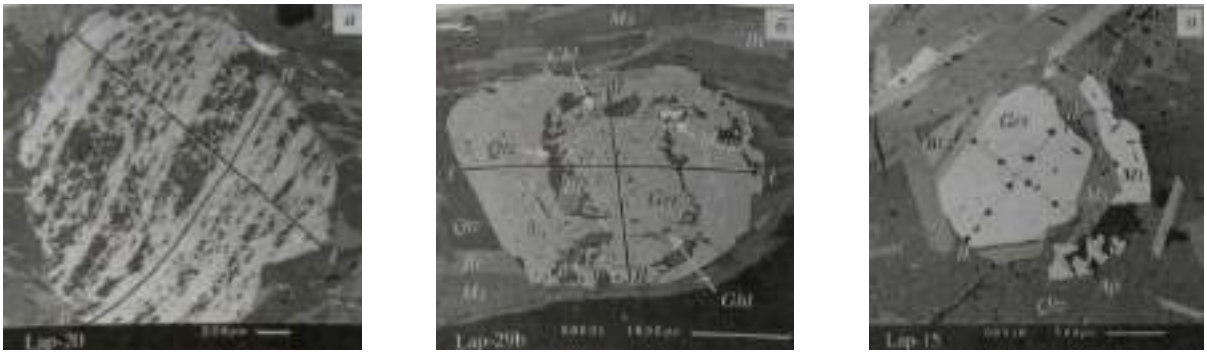


Рис. 3. Геодинамический аспект метаморфизма граната [7]

Данный пример является весьма наглядным, как в естественных условиях гранат преобразуется и очищается, т.е. происходит природное обогащение.

На устойчивость гранат-альмандина резко влияет окислительная обстановка. Это установлено экспериментально в присутствии водного флюида в двух различных окислительных режимах, когда по мере

увеличения P_{02} температурный интервал устойчивости альмандина снижается и как следствие этот минерал становится неустойчивым [13].

Особенности текстур и структур метаморфических пород, содержащих промышленный гранат, прямым образом связаны с фазовыми превращениями происходящими при быстром изменении внешних условий (температура, давление, потенциал подвижных компонентов при метасоматозе), что приводит к образованию относительно более равномерно мелкозернистых структур. С увеличением степени пересыщения скорость зародышевания новых фаз возрастает быстрее, чем скорость их линейного роста. При медленном изменении внешних условий имеет место тенденция к образованию порфиробластических структур граната - минерала с наименьшими скоростями зародышевания и плотными фазами с большой удельной поверхностной энергией, подобно андалузиту, ставролиту, кианиту и др.

Распределение относительного числа и величины зерен альмандина в различных участках зависят от химического состава породы. Общее количество граната зависит от общего химического состава породы (в частности, сод. FeO). При прочих равных условиях в каждой точке наблюдается предпочтительный средний радиус кристаллов (агрегатов), а вид функции распределения их размеров меняется с изменением радиуса. Число кристаллов на единицу объекта коррелируется с отношением окислов, входящих в гранат к сумме щелочей, препятствующих образованию граната, т.е. зародышевание происходит более быстро в микроучастках, близких по составу к гранату (рис. 4).

В восточной части Хизоваарской структуры было выявлено месторождение маложелезистого мелкочешуйчатого мусковита в мусковитовых кварцитах Межозерного (Восточно-Хизоваарского) оруденения [11], генетически связанных с условиями мусковит-кварцевой и мусковит-кианит кварцевой кислотной фации метасоматоза. Руды этого объекта, благодаря низкому содержанию примеси железа и высоким технологическим свойствам мусковита, являются уникальным видом сырья для производства перламутровых пигментов. В отличие от чупинского мусковита пегматитовой формации, маложелезистый мусковит имеет превосходные характеристики по железу – менее 1%, мышьяку – не более 3 мг/кг, свинца – не более 20 мг/кг, более 90% свободных от минеральных примесей чешуек фракции – 0.04-0.1 мм. Кроме того, может быть разработана технология извлечения кварца. В России пока подобных аналогов практически не имеется. Слюда-мусковит относится к видам минерального сырья, конъюнктура которого на мировом рынке зависит от научно-технического прогресса в экономике стран и потребителей, и минерально-сырьевая база имеет тенденцию интенсивного развития (табл. 1).

Таблица 1. Возможные области применения мелкочешуйчатого мусковита Межозерного проявления

Фракция	№ сита (mesh)	Типичные области применения
Грубые хлопья	6	Буровые растворы, искусственный снег
Средние хлопья	10	Декоративно-прикладное искусство
Тонкие хлопья	16	Наполнители бетонных смесей, огнеупорный кирпич, гипсокартон
Грубый порошок	30	Отжиг металлов, абсорбент во взрывчатых веществах, дезинфектанты, автомобильные компоненты
Средний порошок	60	Сварочные электроды, кабели, формовочные смеси для литейного производства, эмали для покрытия труб, смазочные материалы, клеящие вещества
Тонкий порошок	100	Текстурные краски, акустический штукатурный гипс, потолочная плитка
Сверхтонкий порошок	325	Лакокрасочные материалы, пластмассы, резинотехнические изделия, бумага, косметические товары

В Ладожской складчатой области открыто более 30 проявлений различных типов графита. В графитсодержащих толщах, где присутствует криптокристаллический графит, содержание углерода составляет от 15 до 35% и выше. Они приурочены к метаморфизованным вулканогенно-осадочным толщам калевийского и людиковийского надгоризонтов или к более древним породам. Крупные графитовые рудные тела обнаружены на участке Ихала, где они залегают в сложнодислоцированной толще людиковийского надгоризонта. Амфиболито-сланцево-гнейсовая толща претерпела метаморфизм от амфиболитовой до гранулитовой фаций андалузит-силлиманитовой фациальной серии А3–А2. Графитовый горизонт состоит из нескольких графитоносных пачек мощностью от 8 до 350 метров протяженностью до 1500 метров [1].

В ятулийское время возникали фациальные условия, благоприятные для накопления чистых кварцевых песков в бассейнах с длительным перемывом и сортировкой обломочного материала. В этой обстановке происходило полное разрушение аркозовой составляющей, окисление железистых и удаление слюдистых минералов, что и стало причиной накопления в составе ятулийского надгоризонта мощных пластов чистых кварцевых песков, метаморфизованных в дальнейшем в мономинеральные кварциты и кварцито-песчаники.

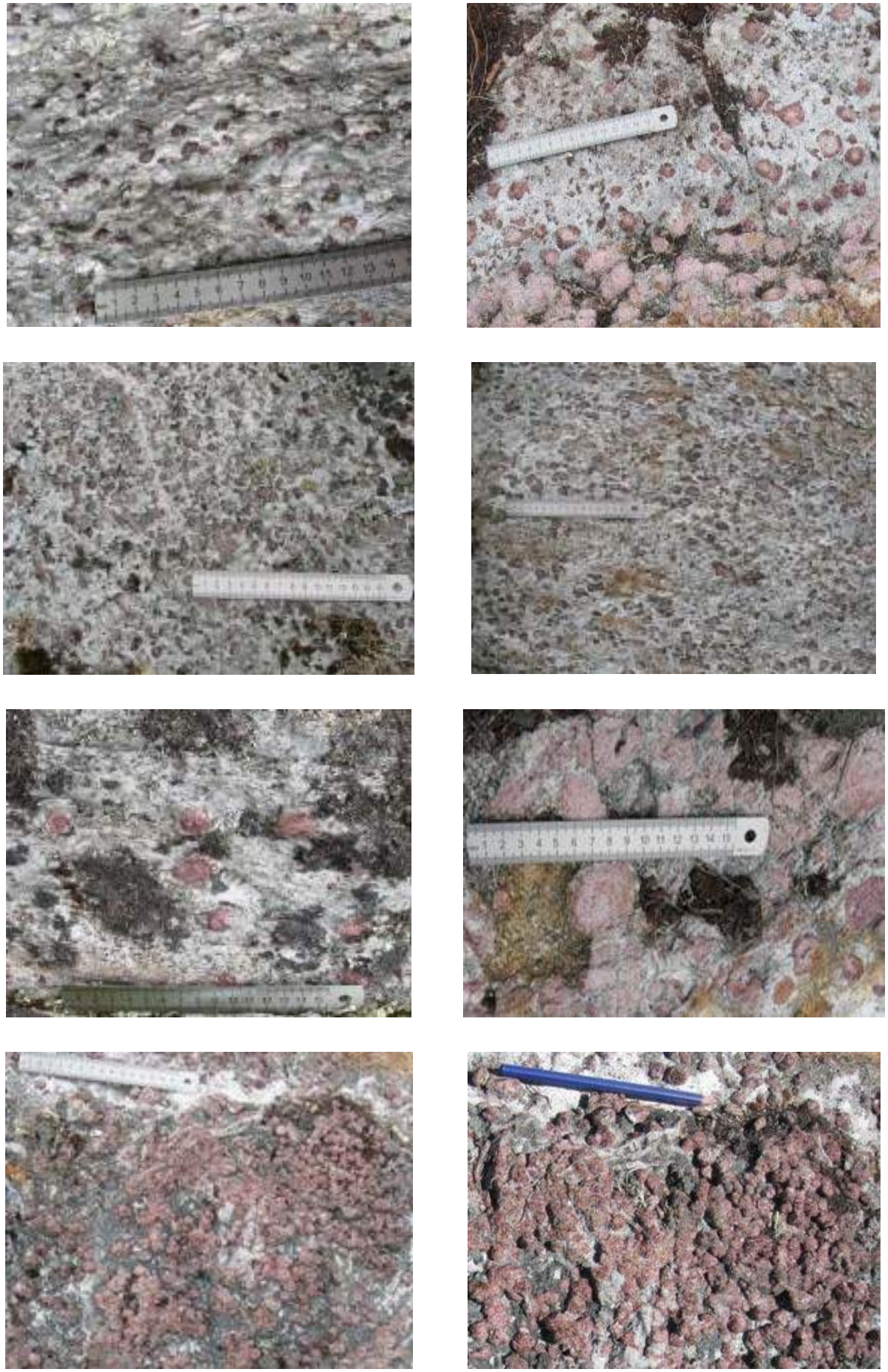


Рис. 4. Варианты распределения относительного числа и величины зерен альмандина (Высота-181)

Основные параметры химсостава кварцитов месторождения Метчангъярви: SiO_2 - 98,4%, Al_2O_3 - 0,62%, Fe_2O_3 - 0,14%, Na_2O - 0,04%, K_2O - 0,15%.

Физико-механические свойства следующие:

- плотность – 2.67 г/см^3
- предел прочности при сжатии 355 - Мпа
- пористость – 0.27%
- сопротивление удару - 18
- потери при истирании – 0.14 г/см^2
- огнеупорность -1750° С.

По своему химическому составу и физико-химическим свойствам кварциты месторождения Метчангьярви являются комплексным сырьем и могут быть использованы в различных отраслях промышленности: для производства технического кремния марок Кр-1 и Кр-2, в качестве флюса при выплавке меди, никеля и фосфора, для производства динасовых изделий и воздухонагревателей доменных печей, для производства ферросплавов и карбида кремния, для производства фарфоро-фнянсовых изделий любого назначения и технического, лабораторного, медицинского стекла, для изготовления керамических литейных форм, в качестве футеровки помольных агрегатов и мелющих тел, а также футеровочных масс для индукционных печей и сталеразливочных ковшей, в качестве кислотостойких материалов, в производстве жаростойких бетонов и в качестве высокопрочных строительных материалов, белого декоративного щебня и долговечных облицовочных материалов. По многим направлениям проведены заводские и укрупненные лабораторные испытания.

Заключение

Метаморфизм и метасоматоз играли значительную роль в формировании полезных ископаемых Карелии. Значительная часть месторождений и проявлений промышленных минералов докембрия восточной части Фенноскандинавского щита относится к метаморфогенной серии - это рудные формации высокоглиноземистого сырья, формации высокомагнезиального сырья, формации графитистых гнейсов, формации метаморфизованных колчеданных руд, шунгитов и др. Технологические свойства данных промышленных минералов, как и все их особенности, можно рассматривать как итог суммарного действия метаморфического фактора.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Бискэ Н.С., Скамницкая Л.С.* Метаморфические критерии прогнозирования графитовых руд // Проблемы прогнозирования поисков и разведки месторождений нерудных полезных ископаемых: Сб. науч. тр. М., 1981. С. 142-143.
2. *Бушмин С. А., Глебовицкий В. А.*. Схема минеральных фаций метаморфических пород // Зап. РМО. Вып.2. 2008. С. 1-13.
3. *Геология Карелии.* Л.: Наука, 1987. 231 с.
4. *Глебовицкий В.А.* Проблемы эволюции метаморфических процессов в подвижных поясах. М., Л., 1973. 127 с.
5. *Глебовицкий В.А., Бушмин С.А.* Послемигматитовый метасоматоз. Л., 1983. 127 с.
6. Карта минеральных фаций метаморфических пород юго-восточной части Фенноскандинавского щита // под редакцией В.А. Глебовицкого, 1991 г.
7. *Перчук Л.Л., Геря Т.В.* Всплывание гранулитовых комплексов в докембрии. 1. Геолого-петрологичексий тест // Экспериментальная минералогия: некоторые итоги на рубеже столетий. М.: Наука, 2004. С. 137-157.
8. *Рыбаков С.И.* Колчеданное рудообразование в раннем докембрии Балтийского щита. Л.: Наука, 1987. 266 с.
9. Серноколчеданные месторождения Карелии / под ред. В.А.Соколова. Л.: Наука, 1978. 192 с.
10. Хизоваарское кианитовое поле (Северная Карелия). Петрозаводск, 1988. 102 с.
11. *Щипцов В.В., Скамницкая Л.С., Бубнова Т.П., Данилевская Л.А., Родионов В.С.* Мусковитовые кварциты Карелии – новый промышленный тип слюдяного сырья // Геология и полезные ископаемые Карелии. Вып.6. Петрозаводск, КарНЦ РАН, 2003. С. 67-78.
12. *Atherton M.P.* The variations in garnet, biotite and chlorite composition in medium grade politic rocks from the 12.
13. *Hsu L.S.* Selected phase relationships in the system Al-Mn-Fe-Si-O, a model for garnet equilibria // J.Petrology. 9, 1968. P. 40-83. 8 pp.
14. *Mijashiro A.* Calcium-poor garnet in relations to metamorphism // Geochim.Cosmochim. Acta. 4, 1953. P. 179-208.
15. *Sturt B.A.* The composition of garnet from politic schists in relations to the grade of regional metamorphism // J.Petrology. 3. 1962. P. 181-191.

ОЦЕНКА МИНЕРАЛЬНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ: ХИМИЯ, ГЕОХИМИЯ ИЛИ МИНЕРАЛОГИЯ?

Силаев В.И., Хазов А.Ф., Пискунова Н.Н.

Учреждение Российской академии наук Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; silaev@geo.komisc.ru

Внедрение высоких технологий в практику переработки минерального сырья [1] вновь поставило на повестку дня, казалось бы, давно решенный вопрос, что важнее для промышленной оценки минеральных месторождений: химия, геохимия или все же минералогия? Для самих минералогов этот вопрос сугубо риторический: минералогия, безусловно, важнее, поскольку минеральное сырье представляет собой вовсе не химические соединения, а тем более не химические элементы, а, во-первых, горные породы и руды, т. е полиминеральные смеси, а во-вторых, собственно минералы. К этому следует добавить, что по объему добычи среди минерального сырья преобладают именно горные породы, непосредственно используемые в качестве строительных, облицовочных, поделочных и даже художественных материалов. Соответствующим примером могут служить песчано-гравийные смеси, кварциты и мраморы, так называемые гондиты (кварц-гранатовые кристаллические сланцы), нефриты (разновидность амфиболитов), жадеититы (разновидность пироксенитов), уральский камень-орлец (родонитовые горные породы), офикальцититы и многое другое. Второе место по объему добычи занимают собственно минералы, также часто используемые непосредственно в качестве физико-технического, камнесамоцветного и ювелирного сырья. Здесь впечатляющим примером могут служить алмазы, кварц, благородные корунды (рубин, сапфир, лейкосапфир), гранаты и даже самородные металлы, которые тоже являются не химическими элементами, а минералами (рис. 1). И лишь после всего этого можно говорить о минеральном сырье как источнике химических элементов. Однако и в таком случае технологам приходится иметь дело фактически вовсе не с химическими соединениями, а все с теми же полиминеральными горными породами, рудами и отдельными минералами.

Рис. 1. Минералы как минеральное сырье: а–г – некоторые разновидности алмаза из соответственно Колумбии, России, Южной Африки и Бразилии; д, е – кварц; ж – гранаты (гроссуляр); з – самородное золото; и – самородная медь

Что же такое минерал?

Всем известно, что минералы характеризуются химическим составом, но минералы – гораздо больше, чем просто химические соединения, образовавшиеся в результате химических реакций. Не в последнюю очередь «заслуга» в подобном недопонимании принадлежит именно отцам-основателям современной минералогии, многие из которых подавали соответствующее фундаментальное понятие весьма эклектично.

В.И. Вернадский (минералог-геохимик): минералы - это 1) «продукты химических реакций, протекающих естественным путем в земной коре; 2) физически или химически индивидуализированный продукт химических реакций, состоящий из химических молекул».

П. Ниггли (минералог-петролог): минералы - это «все капельные (жидкие) или плотные неорганические, в физико-химическом смысле гомогенные вещества, которые мы находим в земной коре».

А.Г. Бетехтин (минералог-рудник): минералы - это «природные химические соединения, являющиеся естественными продуктами различных физико-химических процессов, совершающихся в земной коре».

А.К. Болдырев (минералог): минералы - это «химически или физически вполне или приблизительно однородная составная часть земной коры, у которой химический состав и главные физические свойства в разных ее точках постоянны или колеблются в определенных сравнительно узких пределах».

ЕК. Лазаренко (минералог): минерал - это «природное физически или химически индивидуализированное тело, возникшее в результате процессов, происходивших в земной коре».

А.А. Годовиков (минералог): минералы - это «химически или физически индивидуализированный неорганический продукт природной физико-химической реакции».

В целом, из почти всех приведенных выше цитат следует, что минерал это физически или химически индивидуализированный, неорганический, жидкий или твердый («плотный»), гомогенный в физико-химическом смысле продукт естественных, т. е. протекающих в земной коре химических (физико-химических) реакций (процессов). Некоторым отклонением от общей тенденции здесь выглядит только высказывание академика А.К. Лазаренко о том, что минерал это не только продукт химической реакции, но еще и тело.

Что же представляет собой минерал на самом деле? Наиболее лаконично и всеобъемлюще на этот вопрос ответил профессор Д.П. Григорьев: 1) «минералы – естественные каменные тела; 2) минералы это организм» [2–7]. Именно на основе таких представлений мы в настоящее время можем утверждать [8, 9], что минерал следует, прежде всего, понимать как индивидуальное физическое тело – индивид, отличающийся от химического соединения – продукта химической реакции, множеством фундаментальных качеств: 1) фазовой дискретностью, т е. наличием физических границ, выделяющих минерал их окружающей среды; 2) физической телесностью, сочетающей нетождественные по физико-химическим свойствам внутренний объем и поверхность индивидов; 3) формой, часто кристаллографически закономерной; 4) анатомией, т. е. упорядоченным зонально-секториальным внутренним строением индивидов; 5) кристалличностью, т. е. решетчато-упорядоченной атомной структурой; 6) онтогеничностью, т. е. индивидуальной историей зарождения, роста и изменения каждого индивида.

Из перечисленных свойств с полной очевидностью следует, что минерал никак нельзя отождествлять просто с продуктами химических или физико-химических реакций, для существования которых не требуется ни фазовой дискретности, ни телесности, ни физической формы, ни анатомии, ни, тем более, онтогеничности. Но именно эти выше перечисленные свойства и имеют решающее значение для любых технологических операций с минеральным сырьем.

Фазовые и субфазовые границы, обуславливающие пространственную дискретность минеральных индивидов, определяются в минералогии чаще всего как межзерновые границы [10]. Их принято различать по степени согласия кристаллических структур соседствующих зерен или фрагментов зерен, разделяя на когерентные (при полном согласии структур), частично когерентные (при неполном согласии структур) и некогерентные (при полном несогласии структур). В первом случае мы имеем дело с локальными дислокационными нарушениями непрерывности в пределах индивидов. Во втором случае наблюдаем так называемые малоугловые границы, например, между субиндивидами в минеральных двойниках. В третьем случае сталкиваемся с настоящими межфазовыми (межзерновыми) границами (рис. 2).

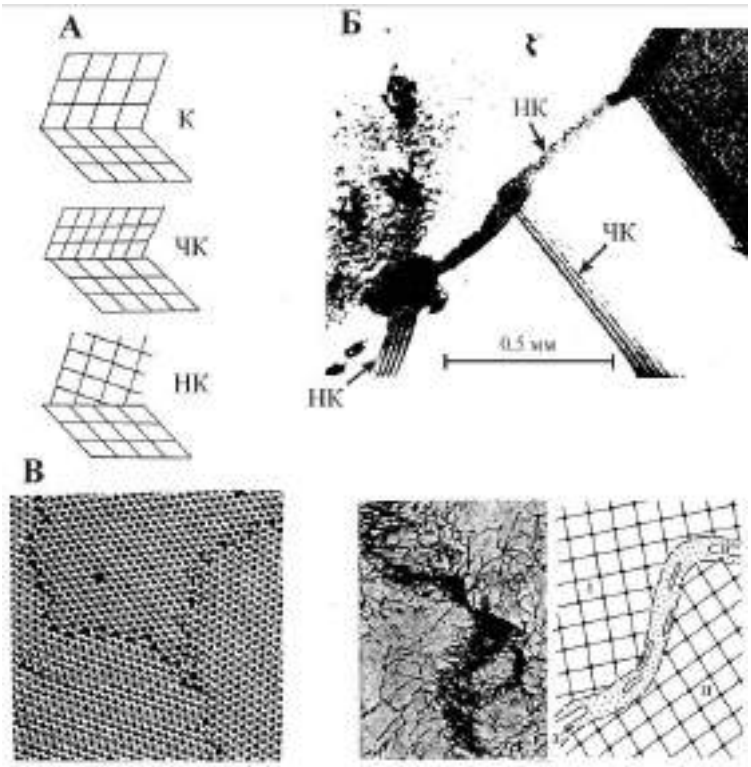


Рис. 2. Межзерновые (фазовые и субфазовые) границы между минералами. А – границы: когерентные (К), частично когерентные (ЧК), некогерентные (НК); Б – пример границ между индивидами (НК) и субиндивидами в двойнике (ЧК); В – некогерентные границы как место аккумуляции твердых, жидких и газообразных примесей

Как показывают многочисленные эксперименты, все отмеченные типы границ являются проводниками и локальными аккумуляторами ксеногенных химических веществ, но особенно активны в этом отношении некогерентные границы, которые, в сущности, представляют собой интерстициальные пространства, выступающие как локальные среды специфичного минералообразования.

Поверхность как особая функция телесности минеральных индивидов стала осознаваться минералогами достаточно давно. Многочисленные исследования показали, что в силу физических и химических отличий от внутреннего объема минерала поверхность индивидов не остается пассивной, проявляя себя как отдельная и весьма своеобразная среда минералообразования. Подтверждением этого могут служить результаты изучения алабандина из недавно открытого нового типа марганцевых рудных месторождений [11].

С помощью атомно-силовой микроскопии и раман-спектроскопии нами были исследованы кристаллографические и случайные поверхности алабандиновых кристаллов (рис. 3). В результате этого на гранях наряду с наноступенчатым рельефом и ориентированными в одном направлении холмиками роста были обнаружены участки, покрытые новообразованными пленками, состоящими из сложно агрегированных глобул мезонанометрового размера. По данным раман-спектроскопии в состав таких пленок входят гидроксиды марганца (пирохроит, манганит) в сочетании с самородной серой, что можно расценивать как признак формирования на поверхности алабандина наномикрогетероструктур. Все это мы объясняем гидролитическим разложением алабандина, при котором часть серы окислилась лишь до состояния S^o. Последнее является новым фактом, поскольку ранее считалось, что образующиеся на поверхности окисляющихся сульфидов гетероструктуры не содержат серы [12].

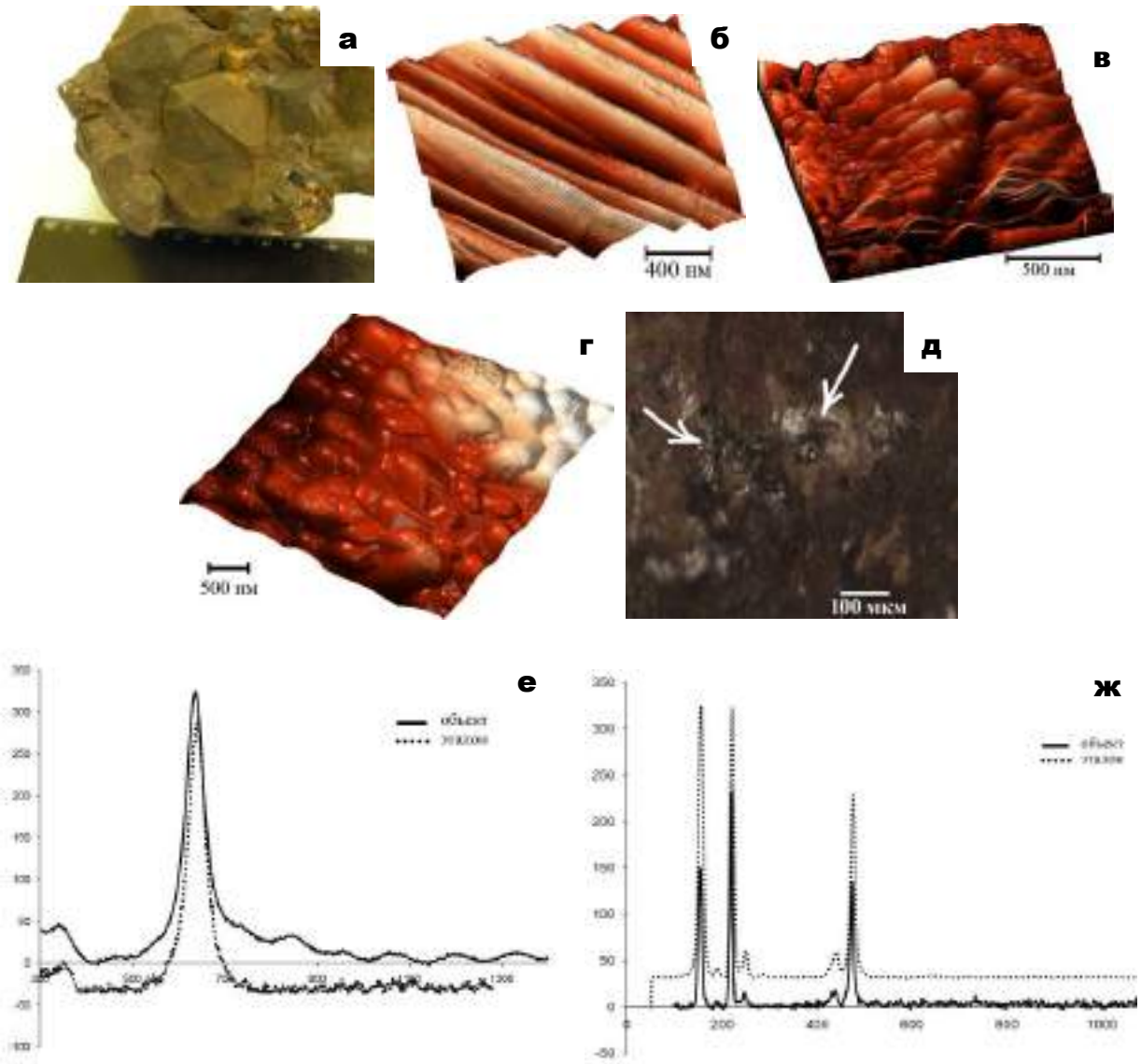


Рис. 3. Кристаллографические индивиды алабандина (а); АСМ-изображения наноступенек (б) и холмиков роста (в) на их поверхности, а также глобулярного строения пленок окисления (г); оптическое изображение образовавшихся на поверхности алабандина наномикроминералов д) и раман-спектры новообразованных пирохроита (е) и самородной серы (ж)

Таким образом, рассмотренный пример алабандина показывает, что поверхность минеральных индивидов действительно следует рассматривать как место, где происходят не только химические процессы (окисление-восстановление, сорбция-десорбция, ионные обмены), но и практически непрерывно идет минералообразование в микро-нанометровом дипапазоне размерности индивидов. Очевидно, что такие процессы не могут не влиять на поверхностные свойства макрочастиц, от которых непосредственно зависит и эффективность процедур переработки минерального сырья.

Внутреннее строение минеральных тел, как известно, является строго закономерным, что Д.П. Григорьевым было сформулировано в форме законов анатомии минеральных индивидов: 1) кристаллы состоят из пирамид нарастания граней, плоскостей перемещения ребер и линий перемещения вершин; 2) кристаллографически разные пирамиды, плоскости и линии перемещения нетождественны по своим химическим и физическим свойствам [13]. Изначально выявленный феномен был объяснен различиями в тонких особенностях роста соответствующих элементов анатомии. В настоящее время существует масса прямых и косвенных этому подтверждений, например, образование скелетных и антискелетных форм, зонально-секториальное распределение ксеноминеральных примесей и окраски в индивидах, выборочное осаждение на криталлографических гранях так называемых минеральных присыпок (рис. 4).

Позже стало понятно, что законам анатомии подчиняется распределение химических элементов даже на изотопном уровне [14, 15].

К сказанному следует добавить следующее. В реальных условиях в индивидах минералов реализуется не только истинная анатомия по Д.П. Григорьеву (с сохранением фазовой гомогенности), но и гораздо более грубая неоднородность, проявляющаяся в закономерной для всего индивида фазовой гетерогенности. Примерами такой анатомии могу служить кристаллы-«матрешки», внутри которых имеются фантомы (рис. 5), или индивиды кристаллографически мотивированных структур распада твердых растворов.

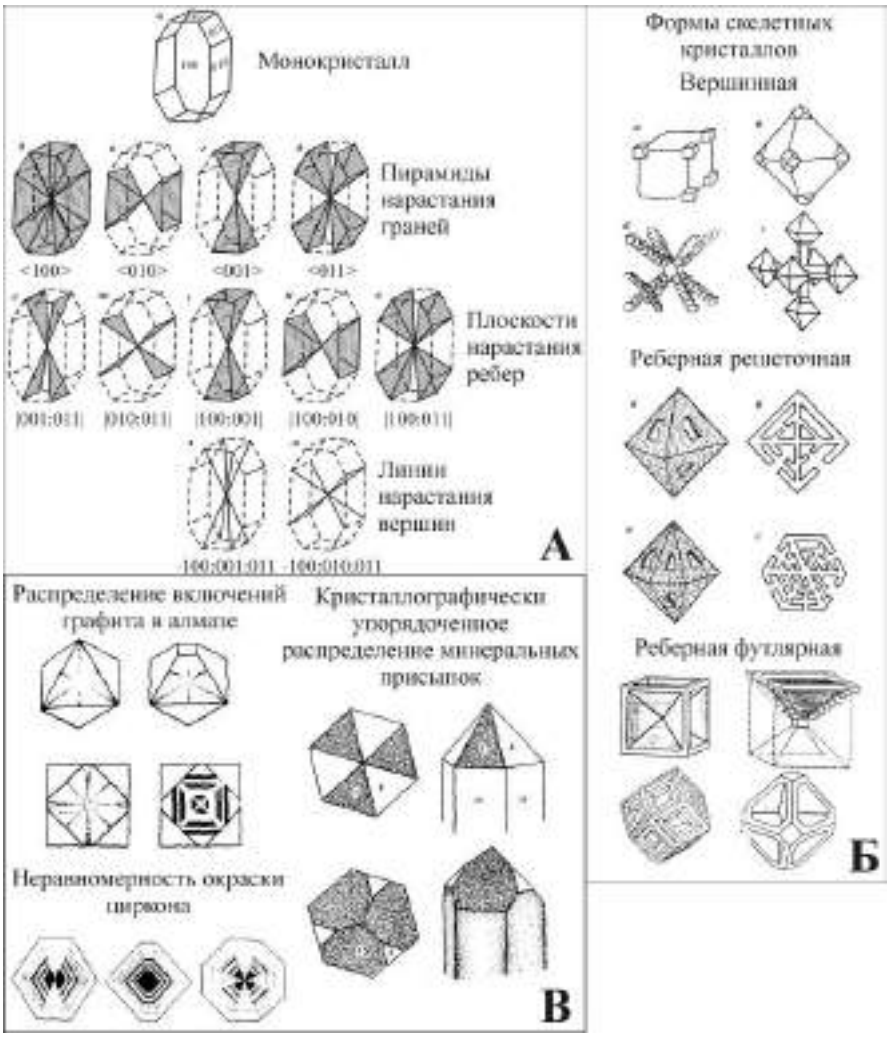
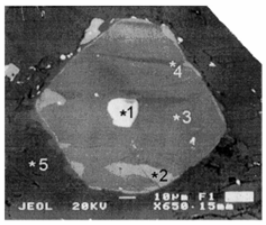
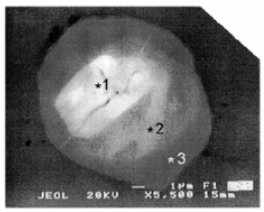


Рис. 4. Элементы анатомии (А) и их проявление в образовании разных скелетных форм индивидов (Б), а также в распределении включений, окраски и минеральных присыпок (В)



1. $(Ca_{0.19}Sr_{0.02}La_{0.31}Ce_{0.41}Nd_{0.05})_{0.98}Al_{2.89}[(PO_4)_{1.9}(SO_4)_{0.1}](OH)_{5.5}$ **Sr-Ca-флоренсит**
2. $(Ca_{0.41}Sr_{0.27}La_{0.04}Ce_{0.11}Nd_{0.05})_{0.88}Al_{2.93}[(PO_4)_{1.33}(SO_4)_{0.67}](OH)_{5.42}$ **REE-харттит**
3. $(Ca_{0.54}Sr_{0.28}Ce_{0.06}Nd_{0.03})_{0.91}Al_{2.97}[(PO_4)_{1.22}(SO_4)_{0.78}](OH)_{5.6}$ **REE-харттит**
4. $(Ca_{0.51}Sr_{0.33}Ce_{0.04}Nd_{0.01})_{0.89}Al_{2.97}[(PO_4)_{1.1}(SO_4)_{0.9}](OH)_{5.64}$ **REE-харттит**
5. $(Ca_{0.93}Sr_{0.05})_{0.98}Al_{2.83}[(PO_4)_{1.36}(SO_4)_{0.64}](OH)_{5.09}$ **Вудхаузеит**



1. $(Ca_{0.2}Sr_{0.13}La_{0.16}Ce_{0.32}Nd_{0.08})_{0.89}(Al_{2.68}Fe_{0.25})_{2.93}[(PO_4)_{1.66}(SO_4)_{0.27}](OH)_{5.61}$ **Sr-Ca-флоренсит**
2. $(Ca_{0.33}Sr_{0.48}Ce_{0.04}Nd_{0.03})_{0.88}(Al_{2.94}Fe_{0.02})_{2.96}[(PO_4)_{1.14}(SO_4)_{0.77}(SiO_4)_{0.09}](OH)_{5.75}$ **REE-харттит**
3. $(Ca_{0.5}Sr_{0.46}Ba_{0.03})_{0.99}(Al_{2.93}Fe_{0.05})_{2.98}[(PO_4)_{1.58}(SO_4)_{0.35}(SiO_4)_{0.07}](OH)_{5.2}$ **Харттит**

Рис. 5. Индивиды редкоземельных алюмофосфатов с фантомной анатомией, отражающейся в скачкообразном переходе от флоренсита к харттиту [16]

Кристалличность, т. е. решетчатый тип атомной структуры, является важнейшим отличием минералов от химических соединений. Суть этого отличия состоит в том, что для структуры минералов наиболее существенным является не химическая связь как таковая, а характер пространственного координирования отдельных атомов. Наиболее четко это выражено теорией Барлоу-Белова, известной как принцип плотнейших упаковок, до сих пор являющийся универсальным ключом к пониманию многообразных кристаллических структур. Известно также, что химические соединения, приобретая в особых условиях кристалличность, подчиняются после этого не химическим, а кристаллохимическим законам (рис. 6).

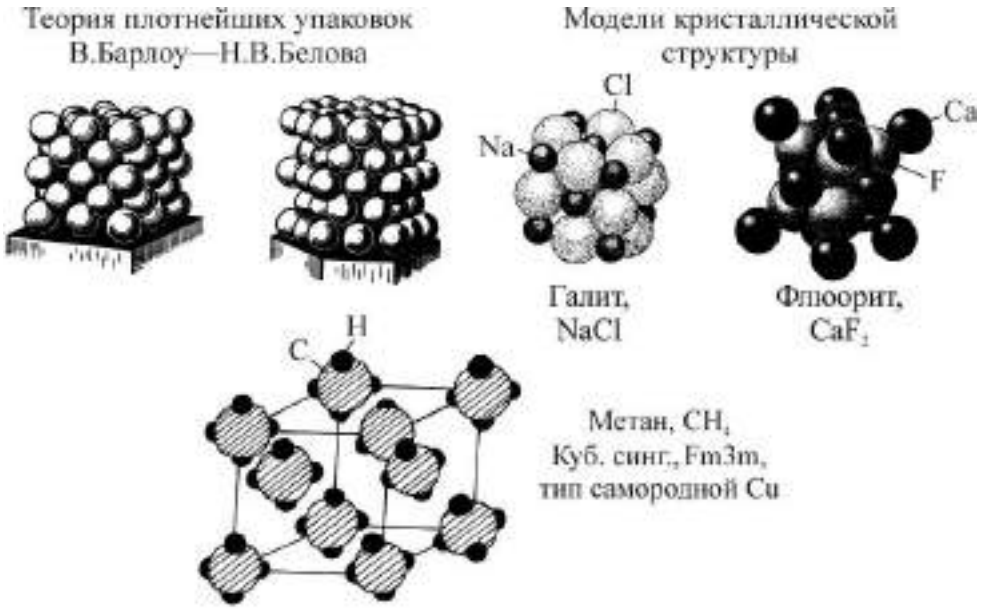


Рис. 6. Важнейший принцип образования кристаллической структуры и некоторые примеры моделей атомно- и молекулярно-решетчатого строения минералов

Важно подчеркнуть, что переход при толковании атомного строения минералов от химического принципа к кристаллохимическому всегда сопровождается изменением представлений о веществе. Наилучшим примером этого является история химической идеи о пресловутом каолинитовом ядре, якобы лежащем в основе структуры алюмосиликатов, выдвинутой и развиваемой на протяжении многих десятилетий В.И. Вернадским. При всей своей правдоподобности упомянутая идея не только способствовала ошибочной трактовке структуры соответствующих минералов, но и мешала правильно оценивать собственно химический состав самого каолинита (рис. 7).

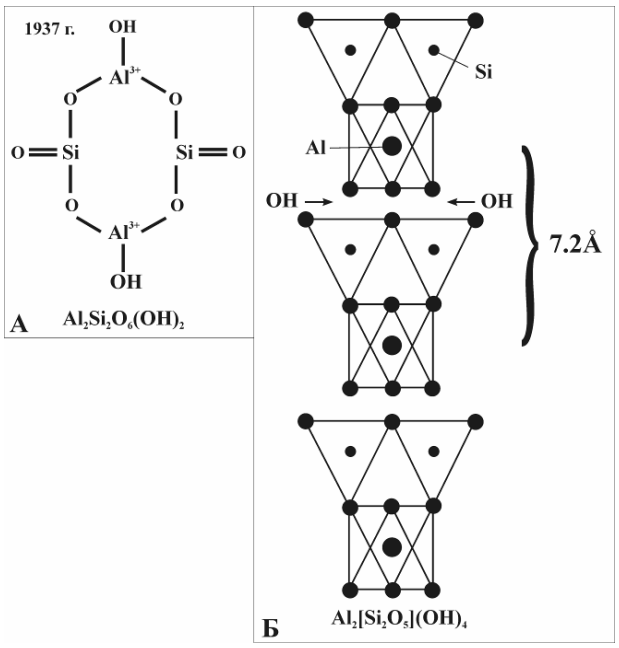


Рис. 7. Последний прижизненный вариант «каолинитового ядра» по В.И. Вернадскому (А) и модель реальной кристаллической структуры каолинита (Б)

Кристаллохимический принцип структуры, принципиально отличающий минералы от химических соединений, проявляется еще и в том, что в минералах, благодаря их кристалличности, образуются структурные дефекты, не предусмотренные никакими химическими теориями. При этом именно дефекты такого рода не только определяют важнейшие качества многих видов минерального сырья [17], но и являются наиболее надежным источником современных знаний о генезисе минералов [18, 19].

Акцентируя внимание на кристалличности минералов, нельзя игнорировать вопрос, а что принципиально нового в сравнении химическими реакциями дает для минералообразования кристаллическая структура? Ответ на этот вопрос лучше всего представить в виде конкретного примера. Как известно, в течение многих десятилетий в литологии существовала и продолжает существовать проблема генезиса доломита. Суть этой проблемы состоит в том, что в результате химического синтеза всегда получается механическая смесь простых солей $CaCO_3$ и $MgCO_3$, поскольку их взаимная растворимость незначительна [20, 21]. Однако в природе, тем не менее, широко распространены не «соли Линка», а именно доломит. Причиной такого парадокса является то, что двойной Ca-Mg карбонат – вещество кристаллическое, в котором химически плохо смешивающиеся ионы кальция и магния разведены по разным подрешеткам и потому практически не мешают друг другу (рис. 8).

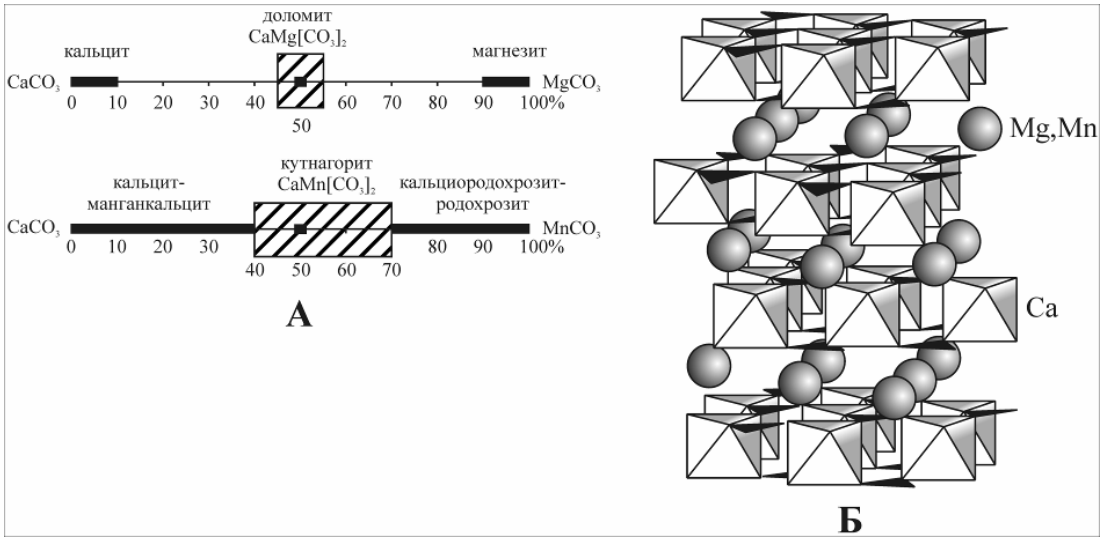


Рис. 8. Диапазоны химической растворимости монокарбонатов Ca, Mg, Mn (А) и кристаллохимическое объяснение причины образования в природе химически запрещенных двойных карбонатов (Б, приведена модель слоистой структуры двойных карбонатов по Н.В. Белову)

Следовательно, образование химически запрещенного доломита стало возможным только благодаря его кристалличности. Ровно таким же образом можно объяснить и образование в природе минерала кутнагорита $CaMn[CO_3]_2$. И в этом случае взаимная химическая растворимость соответствующих монокарбонатов не распространяется на область эквиатомных соотношений ионов кальция и марганца, но появлению кристаллического кутнагорита это нисколько не мешает.

Онтогеничность, т.е. историчность каждого конкретного индивида является свойством, особенно кардинально отличающим минералы от химических соединений. Очевидно, что именно это свойство и имел в виду Д.П. Григорьев, когда уподобил минерал организму, как бы проводя формальную его аналогию с биологическими объектами [22]. Именно Д.П. Григорьевым и его коллегами было впервые показано, что при известной сноровке во многих минеральных индивидах, переживших сложную историю зарождения, роста и изменений, можно сначала выявить соответствующие этим событиям детали морфологии и внутреннего строения, а потом по таким деталям синхронизировать упомянутые события в масштабе крупных геологических объектов [23].

В настоящее время весь объем минералогических знаний, безусловно, подтверждает справедливость подобного рода выводов. В качестве нового примера можно рассмотреть изученный нами монокристалл флоренсита из одного из уральских алмазоносных месторождений [24]. В продольном разрезе этого кристалла в режиме упруго-отраженных электронов легко выявляются последовательно сменявшие друг друга три фантома, а также оболочка и внешняя корка, обеспечившие окончательный облик индивида (рис. 9). Анализ показал, что после своего образования фантом № 1 подвергся существенному растворению. Позже произошла его регенерация и рост с образованием следующего во времени фантома № 2, который тоже подвергся частичному растворению и химическому изменению. После этого второй фантом претерпел регенерацию, сменившуюся ростом фантома № 3. Последний уже не растворялся, а лишь после некоторого перерыва в минералообразовании нарастился до окончательного ромбоэдрического габитуса. Обращает на себя внимание, что внешняя оболочка кристалла имеет тонкую ростовую зональность, не характерную для фантомов.

В ходе прерывисто-последовательного чередования актов роста и растворения изменялся и химический состав флоренсита. Внутренний фантом № 1 отличается максимальным содержанием Ca и Sr. Следующий по времени кристаллизации фантом № 2 обнаруживает меньшее содержание нередкоземельных элементов и более однородное внутреннее строение, еще совершеннее в этом отношении выглядит фантом № 3. С переходом к внешней оболочке в флоренсите вновь увеличилась концентрация Ca и Sr.

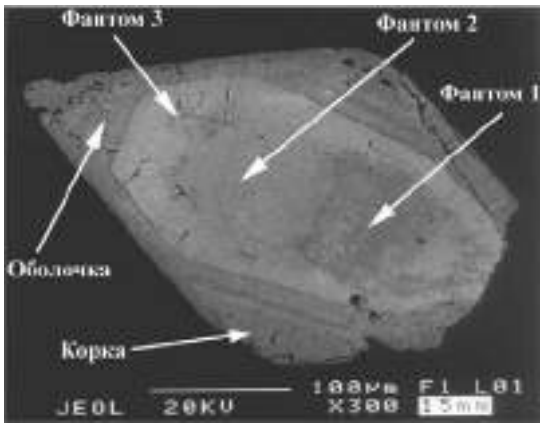


Рис. 9. Кристалл уральского флорен-сита, сохранивший в своей анатомии сложную историю зарождения, роста и периодического растворения. СЭМ-изображение в режиме упруго-отра-женных электронов

Таким образом, флоренсит, находящийся в уральских алмазоносных месторождениях, по длительности и сложности своей истории вряд ли сильно уступает и самому алмазу.

Размер минеральных индивидов как фактор переработки минерального сырья

Во времена В.И. Вернадского и А.Е. Ферсмана предполагалось, что вещество в горных породах и рудах находится в трех формах: 1) минеральной с размером индивидов более 100 мкм; 2) эндокриптной — в виде кластерной неструктурной примеси в минералах; 3) изоморфной — в виде примеси в минералах структурно-когерентных химических элементов. В настоящее время хорошо известно, что размерность частиц минерального вещества распространяется на 12 порядков, восемь из которых приходится на собственно минералы ($10…10^{-8}$ м), два последующие — на эндокриптные формы ($10^{-8}…10^{-10}$ м), а два оставшиеся ($10^{-10}…10^{-12}$ м) отвечают химическим элементам и элементарным частицам [25–27]. Из всего этого следует, что в действительности подавляющая часть элементов-примесей в горных породах и рудах имеют не химическую, а минералогическую природу, т. е. входят в состав собственных минералов с нано-микрометровой размерностью индивидов [28, 29].

Примеры подобных минерализаций весьма многочисленны и разнообразны. Наиболее изучены в этом отношении благороднометальные руды, в которых значительная часть платиноидов и золота сосредотачивается в сульфидах в форме дисперсной, трудно визуализируемой вкрапленности малоразмерных индивидов, которые технологически ведут себя, естественно, не как химический, а минеральный компонент (рис. 10).

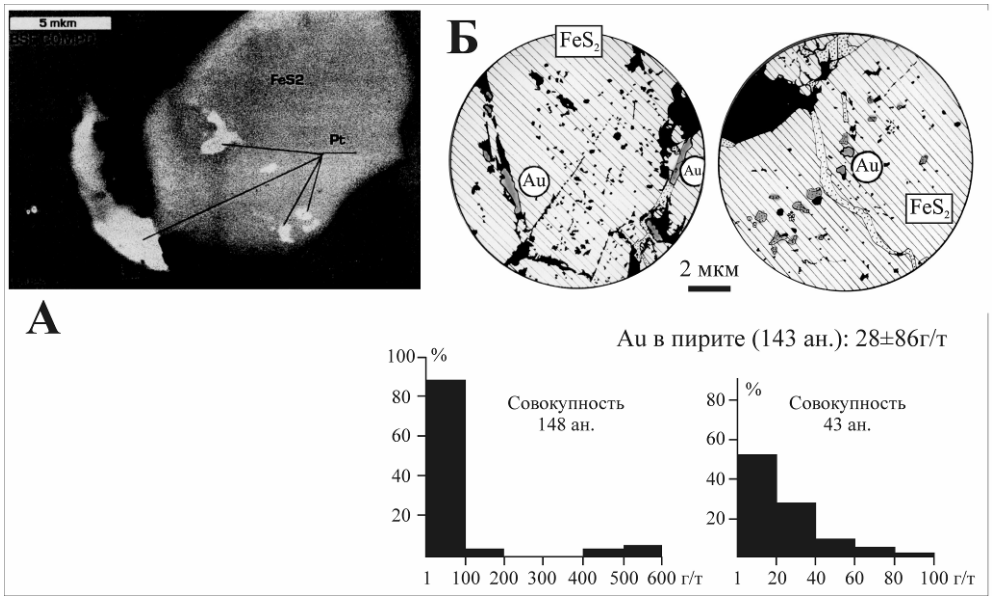


Рис. 10. Дисперсно-фазовая примесь в пирите: А – тетраферроплатины на месторождении Сухой Лог (по Н.П. Лаверову, В.В. Дистлеру и Г.Л. Митрофанову); Б – самородного золота на месторождении Талдыбулак Левобережный.

К не менее интересным результатам привели исследования алмазной фазы в карбонадо. В этом случае, используя особый метод препарирования и высокоразрешающую ПЭМ [30], нам удалось выявить в алмазных индивидах множество твердых включений размером в десятки–первые сотни нм, но при этом обладающих, судя по морфологии, всеми фундаментальными свойствами минералов (рис. 11). Можно также упомянуть и факт открытия сульфидно-индиево-марганцевого месторождения, благодаря обнаружению в нем множества именно наномикрометровых включений разнообразных индиевых сульфидов [31, 32].

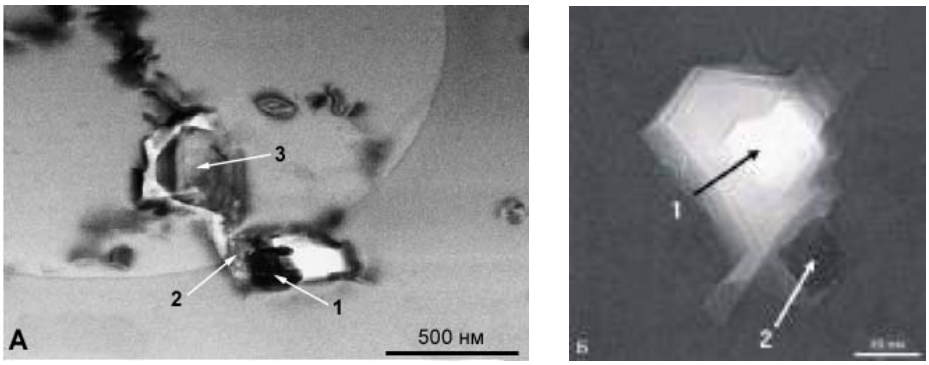


Рис. 11. Ксеноминеральные включения в алмазной фазе бразильских карбонадо. На А: 1 – апатит, 2 – барит + кальцит, 3 – кварц; на Б: 1 – самородный свинец. 2 – циркон. ПЭМ-изображения ультратонкого среза-пленки, полученного ФИБ-методом

Наконец, стоит напомнить, что в ряде случаев только наноминералогический уровень исследований позволяет выявить в минеральном сырье качества, способствующие получению высокотехнологичного и весьма ценного продукта [33, 34].

Как управлять микроминералогическим фактором?

С выходом на наномикрометровый уровень исследований минерального сырья обнаружилась неожиданная, но весьма существенная и для геотехнологий проблема. Оказалось, что кристаллохимическая номенклатура минералов малой размерности существенно не совпадает с таковой для минералов обычного размера. Как известно, среди последних резко преобладают кислородные соединения, халькогениды представлены существенно меньше, а галиды и простые вещества по встречаемости не достигают в совокупности и 10% [35]. Это хорошо коррелируется с распределением минералов и по основным структурным мотивам (рис. 12).

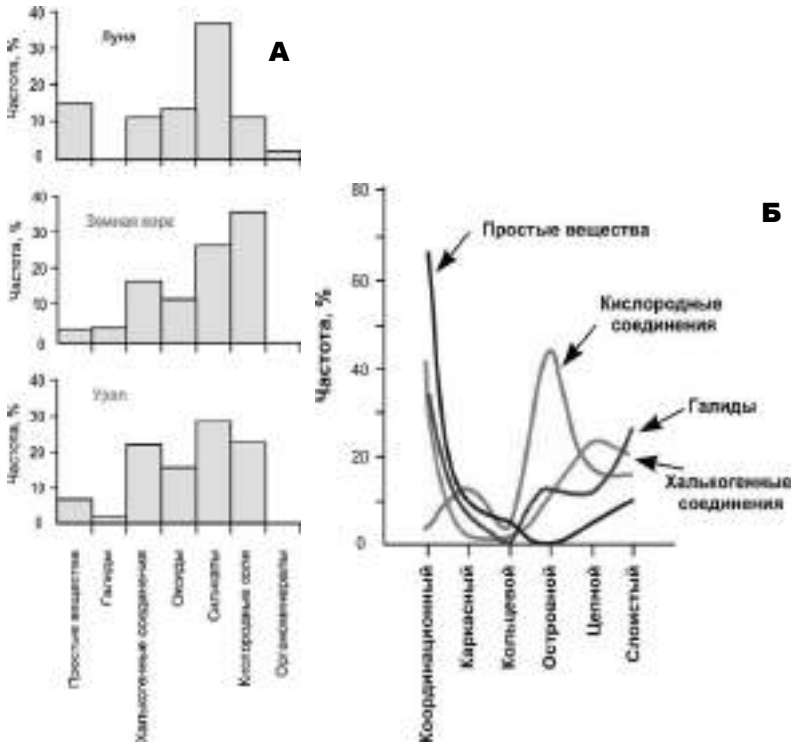


Рис. 12. Распределение минералов нормального размера по кристаллохимическим типам (А) и мотивам кристаллической структуры (Б)

Анализ естественных множеств микроминералов показал, что их распределение по кристаллохимическим типам и мотивам кристаллической структуры существенно иное. Так, на примере полиминеральных квалузитов Полярного Урала [36] было установлено, что среди индивидов менее 5 мкм резко преобладают простые вещества, на диапазон 5—50 мкм приходятся преимущественно зерна сульфидов и их аналогов, а в интервале 50—100 мкм минералы представлены в основном силикатами и кислородными солями (рис. 13а).

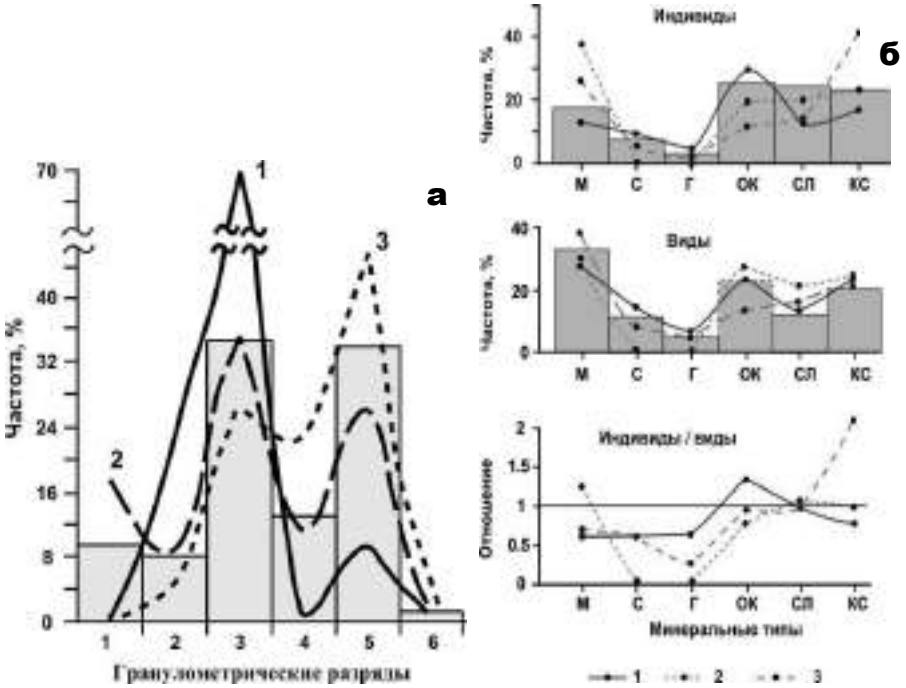


Рис. 13. Примеры распределений микроминералов по кристаллохимическим типам: а – квалузиты Полярного Урала; гранулометрические разряды: 1 — (0.1…0.49), 2 — (0.5…0.9), 3 - (1…4.9), 4 — (5…9.9), 5 - (10…49.9), 6 - (50…100); кристаллохимические типы: 1 - простые вещества, 2 - сульфиды, 3 - кислородные соединения; б - бразильские карбонадо; кристаллохимические типы: М - простые вещества, С - сульфиды, Г - галиды, ОК - окислы, СЛ - силикаты, КС - кислородные соли; алмазоносные площади: 1 - бассейн р. Макаубас, 2 - Шапада-Диамантина, 3 - Гарсас-Диамантина

К похожим результатам привело и исследование микроминеральных примесей в бразильских карбонадо [37]. В этом случае доля простых веществ, галидов и сульфидов также оказалась резко повышенной (рис. 13б).

Таким образом, получается, что в континууме микроминералов за счет кислородных соединений существенно возрастает сначала доля халькогенных соединений, а затем и простых веществ. Этот тренд явно противоречит упомянутой выше генеральной тенденции кристаллохимического развития подцарства минералов нормального размера, свидетельствуя, вероятно, о реализации в природе размерного фактора минерального видообразования. Последнее может иметь громадное значение для геотехнологов, поскольку дает возможность лучше прогнозировать свойства минерального сырья в отношении ценных микроэлементов.

Сырье или не сырье?

Обычно считается, что задача технологов состоит лишь в определении более или менее рентабельного способа переработки минерального сырья. Однако на практике бывают случаи, когда сначала следует убедиться, что мы вообще имеем дело именно с таковым сырьем, а не с его имитацией. И это тоже задача не химическая, а минералогическая.

Примером подобной коллизии может служить история с оценкой перспектив извлечения ванадия из антраксолита — природного твердобитумного вещества. Вывод о потенциально промышленной ванадиеносности антраксолита был сделан на основании факта обнаружения в нем многочисленных включений так называемой «ванадиевой фазы» и данных химического анализа о повышенном валовом содержании ванадия [38]. Однако проведенные впоследствии исследования показали [39], что в действительности в антраксолите имеют место не минеральные включения, а всего лишь нечетко ограниченные выделения металлуглеродистых композитов с атомным содержанием углерода от 85 до 95%, образовавшихся в ходе прогрессирующего разложения первичных органических соединений (рис. 14). Понятно, что в обозримой временной перспективе природные битумы с такого рода «фазами» вряд ли смогут стать действительным источником ванадия.

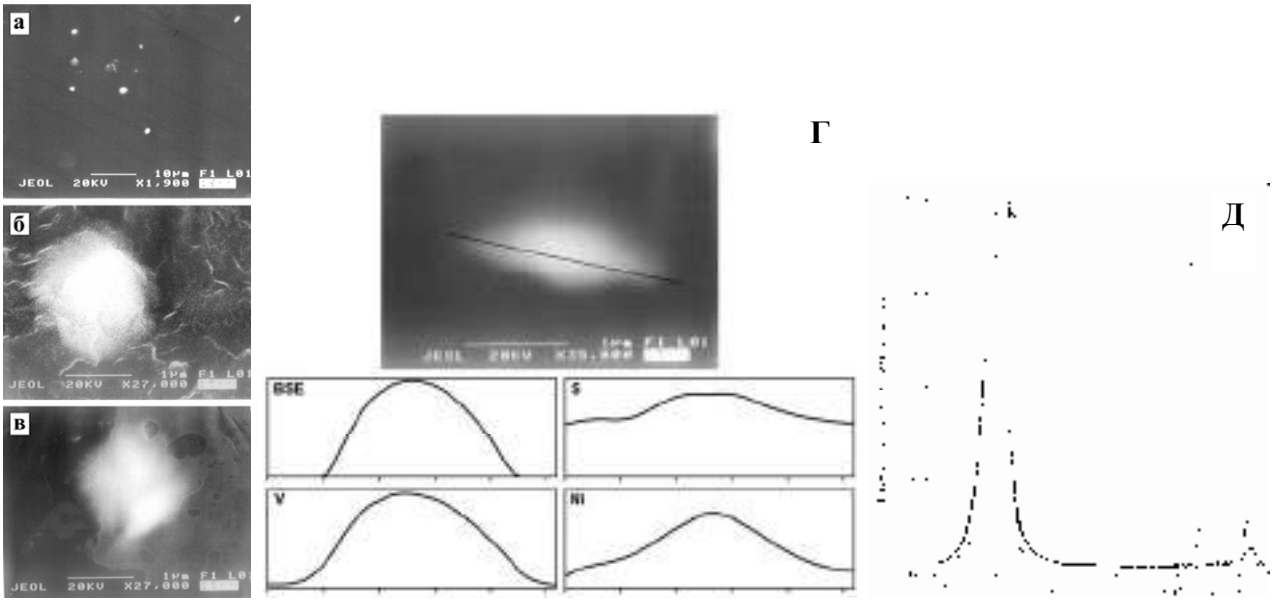


Рис. 14. Выделения «ванадиевой фазы» в новоземельском антраксолите (а–в), оценка по рентгеновскому спектру содержания в ней продуктивных элементов (г) и определение в ней содержания углерода по волновому рентгеновскому спектру (д: 1 – антраксолит, 2, 3 – ванадиевая фаза с различным содержанием «сульфидных» и «алюмосиликатных» примесей)

Актуальной проблемой для современных геотехнологов и экологов являются непрерывно накапливающиеся горные отходы - естественный источник химических токсикантов, масштаб и механизмы кругооборота которых в биосфере, а также формы их вторичной минеральной консервации изучены очень слабо. Не менее важно и то, что отходы горного производства, в среде которых практически непрерывно осуществляется перегруппировка вещества с образованием и концентрированием аутигенных минералов вплоть до образования геотехногенных рудных месторождений, могут оказаться серьезным источником возобновляемых минеральных ресурсов для будущих поколений. Изучать и оценивать такие объекты также лучше минералогическими методами. Примером может послужить наш опыт изучения многолетних отвалов, оставшихся после отработки на Урале Исовских золотоплатиновых россыпей.

Проведенные исследования показали, что первоначально сыпучие и рыхлые отходы довольно быстро подвергаются вторичной литификации с существенным модифицированием первичных и образованием множества новых рудных минералов, накапливающихся в своеобразных рудных конглобрекчиях [40]. Среди модифицированных и новообразованных минералов выявлено множество самородно-металлических,

халькогенных и оксидных фаз (рис. 15, 16), в том числе растворы Ni и Cr в железе, отвечающие *тениту*; Ir-Os смеси с примесью до 15-17 ат. % Pt и Fe; железо-платиновые растворы с содержанием тугоплавких платиноидов, как правило, до 10 ат. % и частицы хорошо окристаллизованных незначительной примесью Pd, по составу тяготеющие в *изоферроплатине*; многочисленные Au-Ag смесей (до электрума) с варьирующей примесью Hg от 5 (ртутьсодержащее золото) до 20 ат. %; частицы Hg-содержащего медистого золота, большей частью близкого по составу к *тетрааурикуприду* (AuCu); золото-свинцовые фазы, включая *хунчунит* [41, 42].

Важный резерв для грядущих поколений

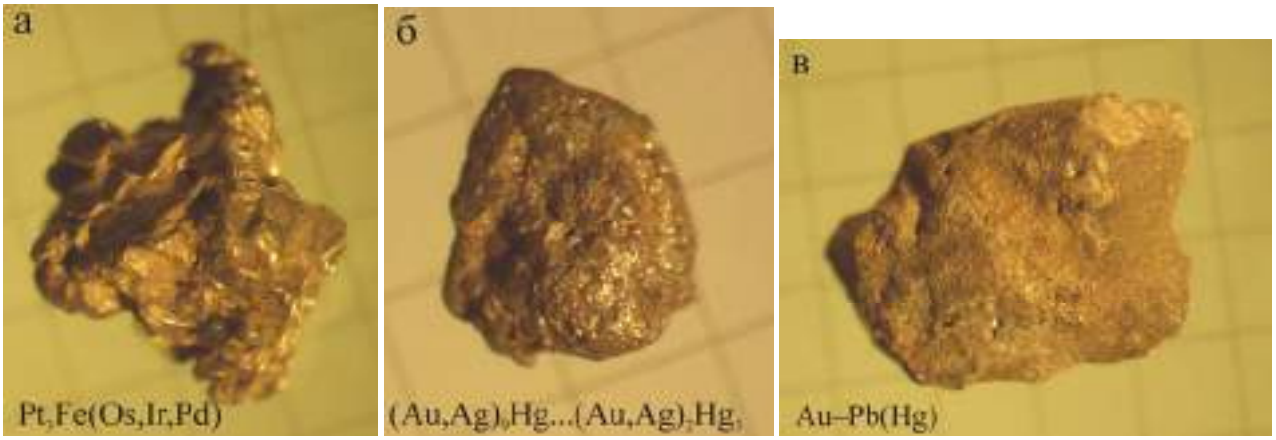


Рис. 15. Примеры частиц новообразованных в техногенных отходах минералов (а-в)

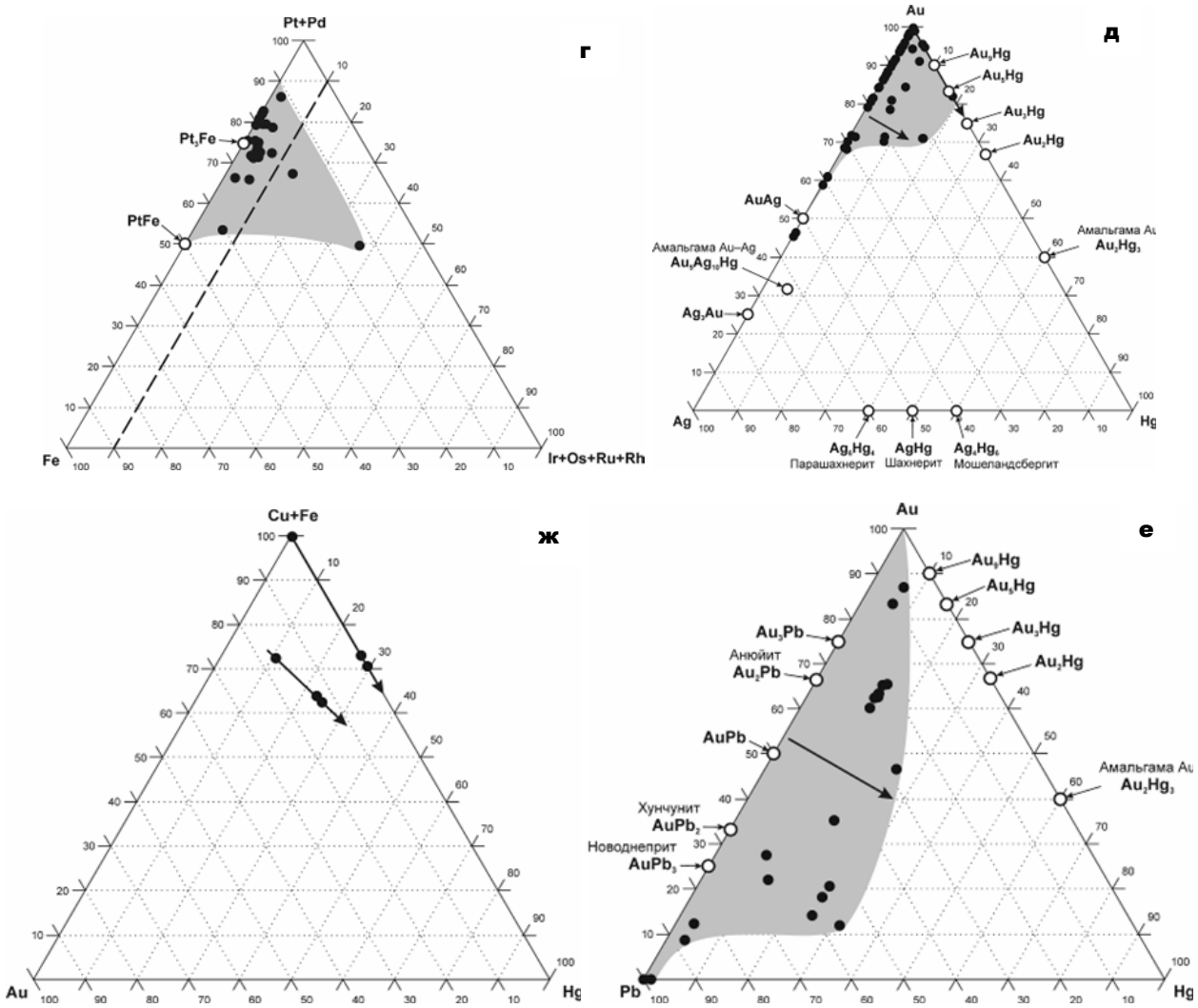


Рис. 16. Характеристика химизма некоторых аутигенных самороднометаллических (г-е) и сульфидных (ж) систем. Пунктирной линией отмечен предел обогащения тугоплавкими платиноидами природных железо-платиновых соединений

Таким образом, можно констатировать, что в результате минералого-геохимических преобразований отвальной толщи действительно возникла вторичная сульфидно-благороднометальная минерализация - признак формирующегося практически на наших глазах геотехногенного рудного месторождения.

Заключение

Рассмотренные нами примеры призваны доказать, что при всей важности химической и геохимической информации приоритетными для геотехнологов являются все же данные минералогических исследований. Именно поэтому неустанное повышение в условиях перманентной научно-технической революции уровня минералогической подготовки соответствующих кадров и есть важнейшее условие для успешной оценки и переработки минерального сырья. Другими словами: современная оценка минеральных месторождений - это минералогия плюс прогрессивная технологизация и приборизация всех наук о Земле.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Чантурия В.А.* Инновационные процессы в технологиях переработки труднообогатимого минерального сырья // Геология рудных месторождений. 2008. Т. 50. № 6. С. 558–568.
2. *Григорьев Д.П.* Основные проблемы минералогии. Сообщение 1-е: определение понятия минерал // Записки ВМО. 1943. Ч. 72. № 2. С. 108–115.
3. *Григорьев Д.П.* Что такое минерал? // Записки ВМО. 1961. Ч. 90. Вып. 4. С. 431–437.
4. *Григорьев Д.П.* Онтогения минералов. Львов: Изд-во Львовского ун-та, 1961.
5. *Григорьев Д. П., Жабин А. Г.* Онтогения минералов. Индивиды. М.: Изд-во Наука, 1975. 339 с.
6. *Григорьев Д.П.* Естественные объекты минералогии: минеральные индивиды и минеральные виды // Записки ВМО. 1975. Ч. 104. № 4. С. 512–514.
7. *Григорьев Д.П.* Рассуждения о минералогии. Сыктывкар: Геопринт, 1998. 88 с.
8. *Юшкин Н.П.* Теория и методы минералогии. Л.: Наука, 1977. 291 с.
9. *Силаев В.И.* Еще раз об ученых монахах, минералогии и пользе многообразия научных школ // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. 2-1. № 8. С. 37–42.
10. *Жабин А. Г.* Онтогения минералов. Агрегаты. М.: Изд-во Наука, 1979. 276 с.
11. *Кокин А.В., Силаев В.И., Киселева Д.В., Филиппов В.Н.* Новый потенциально промышленный сульфидно-индиево-марганцевый тип оруденения // Доклады РАН. 2010. Т. 430. № 3. С. 372–377.
12. *Катеринчук В.Н., Ковалюк М.З., Литвин О.С.* Поверхностные нанообразования при окислении слоистых кристаллов SnS_2 // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. 2007. № 3. С. 41–42.
13. *Григорьев Д.П.* О законах анатомии кристаллов // Кристаллография. 1971. Т. 16. № 6. С. 1226–1229.
14. Признаки неоднородности минералообразующей среды в свойствах кристаллов кальцита / *Петровский В.А., Силаев В.И., Бобров В.А. и др.* // Минералы и минеральные комплексы европейского Северо-Востока СССР. Сыктывкар: Изд-во Коми ВАН СССР, 1983. С. 71–78.
15. *Силаев В.И., Хазов А.Ф.* Изотопное диспропорционирование карбонатного углерода в процессах гипергенно-экзогенной перегруппировки вещества земной коры. Сыктывкар: Геопринт, 2003. 41 с.
16. *Силаев В.И., Филиппов В.Н., Сокерин М.Ю.* Твердые растворы вудхаузеит-сванбергит-флоренсит во вторичных кварцитах // Записки ВМО. 2001. № 1. С. 99–110.
17. *Булатов Ф.М.* Кристаллохимическая информативность мёссбауэровских исследований промышленного мусковита // Разведка и охрана недр. 2009. № 8. С. 22–26.
18. Распределение спектроскопически-активных центров в флюорите как отражение эволюции процессов рудообразования / *Лупашко Т.Н., Шурига Т.Н., Силаев В.И. и др.* // Минералогический журнал. 2007. Т. 29. № 3. С. 82–92.
19. *Лютоев В.П., Силаев В.И.* Типоморфизм парамагнитных центров в структуре кварца из уральского редкометалльного месторождения // Минералогический журнал. 2008. Т. 30. № 2. С. 64–74.
20. *Иоффе Л. И.* Об устойчивости природных магшнезиальных кальцитов // Доклады АН СССР. 1872. Т. 203. № 5. С. 1167–1169.
21. *Davidson P.M.* Ternary iron, magnesium, calcium carbonates: A thermodynamic model for dolomite as an ordered derivative of calcite-structure solutions // Amer. Mineral. 1994. V. 79. P. 332–339.
22. *Григорьев Д.П.* Минерал как организм // Проблемы генетической информации в минералогии: Материалы к Всесоюзному минералогическому семинару. Сыктывкар, 1978. С. 6–7.
23. *Григорьев Д.П., Буканов В.В., Маркова Г.А.* Синхронизация процессов кристаллизации по зональности кристаллов // Доклады АН СССР. 1969. Т. 185. № 5.
24. К проблеме атипичных и нетрадиционных минералов-спутников алмаза (на примере Урала)/ *Силаев В.И., Чайковский И.И., Харитонов Т.В. и др.* Сыктывкар: Геопинт, 2009. 65 с.
25. *Булах А.Г.* Микромир минералов: границы, объекты, явления // Записки ВМО. 1998. № 5. С. 124–134.
26. *Силаев В.И., Филиппов В.Н.* Микроминералы и микроминеральные парагенезисы в зонах вторичного гипергенно-инфильтрационного обогащения как новая филогеническая проблема // Микро- и нанодисперсные структуры минерального вещества. Сыктывкар: Геопринт, 1999. С. 82–94.
27. *Асхабов А.М.* Особенности современного этапа вторжения в «мир обойденных величин» // Минералогическая интервенция в микро- и наномир: Материалы Международного минералогического семинара. Сыктывкар: Геопринт, 2009. С. 9–10.

28. *Конеев Р.И., Туресебеков А.Х., Кушмурадов О.К.* Микроминералогия: от макроминералогии до наноминералогии // Минералогическое общество и минералогическая наука на пороге XXI века. СПб., 1999. С. 21–22.

29. Фактор размерности индивидов в минералогии / *Силаев В.И., Лютоев В.П., Чайковский И.И. и др.* // Минералогическая интервенция в микро- и наномир. Сыктывкар: Геопринт, 2009. С.67–72.

30. *Петровский В.А., Силаев В.И., Мартинс М., Карфункель Й., Сухарев А.Е.* Нанометровые минеральные включения в алмазной фазе карбонадо // Доклады академии наук. 2008. Т. 421, № 5. С. 658-661.

31. Алабандин с нанометровыми полисульфидными включениями как новый тип промышленного марганцевого оруденения / *Силаев В.И., Кокин А.В., Пискунова Н.Н. и др.* // Геоматериалы для высоких технологий, алмазы, благородные металлы, самоцветы Тимано-Североуральского региона: Материалы Всероссийского минералогического семинара с международным участием. Сыктывкар: Геопринт, 2010. С. 110–114.

32. *Силаев В.И., Кокин А.В., Пискунова Н. Н., Филиппов В.Н.* Рудное месторождение, открытое под микроскопом // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. 2010. № 9/1. С. 14–16

33. Фазовый состав и структурное состояние природных железооксидных пигментов / *Лютоев В.П., Кочергин А.В., Лысюк А.Ю. и др.* // Доклады АН. 2009. Т. 425. № 3. С. 372–377.

34. *Лютоев В. П., Лысюк А. Ю., Силаев В.И.* Микро-нанометричекие тайны природных пигментов // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. 2010. № 9/1. С. 18–20.

35. *Юшкин Н.П., Силаев В.И., Плоскова С.И.* Минералогический облик Урала (анализ минеральных кадастров) // К 70-летию академика В.А. Коротеева. Екатеринбург: УрО РАН, 2007.

36. *Силаев В.И.* Кобальтсодержащие квалузиты Полярного Урала. К проблеме минерально-геохимической дифференциации марганца в земной коре. Екатеринбург: УрО РАН, 2002. 132

37.*Силаев В.И., Петровский В.А., Сухарев А.Е., Мартинс М.* Новый вклад в минералогию карбонадо: резюме итогов исследований // Геология алмаза – настоящее и будущее. Воронеж: Изд-во Воронежского ун-та, 2005. С. 695–704.

38. *Безруков В.М., Винокуров И.Ю., Суханов А.А.* Антраксолиты Новой земли как ванадийсодержащее сырье // Углерод. Минералогия, геохимия, минералогия: Материалы Международной конференции. Сыктывкар: Геолпринт, 2003. С. 126–127.

39. *Силаев В.И., Ильченко В.О., Лютоев В.П. и др.* Аутигенная псевдоминерализация в антраксолите // Проблемы геологии и минералогии. Сыктывкар: Геопринт, 2006. С. 283–314.

40. *Хазов А.Ф., Наумов В.А.* Горные отвалы как среда образования техногенных // рудных месторождений (на примере исовских золотоплатиновых россыпей) // Минералогическая интервенция в микро- и наномир: Материалы Международного минералогического семинара. Сыктывкар: Геопринт, 2009. С. 506–507.

41. *Хазов А.Ф.* Модифицированные и аутигенные минералы в техногенных комплексах (на примере отвалов Исовского прииска) // Геоматериалы для высоких технологий, алмазы, благородные металлы, самоцветы Тимано-Североуральского региона: Материалы Всероссийского минералогического семинара с международным участием. Сыктывкар: Геопринт, 2010. С. 188–193.

42. *Хазов А.Ф.* Отходы горного производства — важный резерв минеральных ресурсов для будущих поколений // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2010. № 9/2. С. 18–20.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ МИНЕРАЛОГИЯ: НОВЫЕ ПОДХОДЫ И МЕТОДЫ К ПРОБЛЕМЕ РАСКРЫТИЯ МИНЕРАЛОВ

Котова О.Б.

Учреждение Российской академии наук Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

Современная технологическая минералогия объединяет все виды минералогических исследований, связанных с изучением зависимости технологических свойств минералов от их состава и строения, поведения минералов в технологических процессах, направленного изменения свойств минералов с целью их разделения, обогащения и создания новых материалов. **Основной целью** является создание научных и методических предпосылок расширения и укрепление отечественной минерально-сырьевой базы, рационального освоения минерального сырья, эффективного извлечения и комплексного использования всех минералов.

Сегодня к ресурсам земных недр причисляются не только разрабатываемые месторождения, но и объекты забалансового минерального сырья, отвалы вскрышных пород, шахтные терриконы, отходы переработки сырья (хвостохранилища и сливы промывочных обогатительных установок, отвалы металлургических шлаков), захоронения отходов и т.д. В этих условиях особую значимость приобретают новые методы и подходы переработки минерального сырья с использованием современных концепций технологической минералогии применительно к процессам вскрытия минеральных компонентов. В переработку вовлекаются упорные ультратонкодисперсные разновидности руд. Для модернизации и оптимизации схемы обогатимости минерального сырья на всех этапах (**м**инеральное сырье → методы исследования → интерпретация и систематизация информации о составе и строении руды → решаемые задачи: создание технологий обогащения и передела, получение концентратов соответствующего качества и товарных продуктов) используются результаты фундаментальных и прикладных исследований целого ряда междисциплинарных научных направлений [1].

Вопросы комплексного минералогического анализа тонкодисперсных руд в последнее время рассматриваются в качестве обязательного раздела исследований. Особое значение приобретает использование современных методов анализа и исследований, при этом следует подчеркнуть, что для каждого объекта необходима своя схема комплексирования методов исследования [2]. Например, структуру, вещественный состав и свойства глин эффективно необходимо изучать с помощью физической сорбции от температур жидкого азота и (или) хемосорбции до высоких температур, используя ИК-спектроскопию, дифференциальный термический анализ, ядерный магнитный резонанс 29 Si, 27 AI, просвечивающую электронную микроскопию. Применяются как современные аналитические методы - лазерная гранулометрия, сканирующая электронная микроскопия, рентгеновские методы, так и стандартные приемы – разные типы термогравиметрических анализов (DTA и TG), спектроскопические исследования (NIR и ATR), измерения удельной поверхности с помощью адсорбции-десорбции газов. К анализу результатов микроскопического исследования привлекаются возможности цифровых изображений. Достаточно популярным остаются оптическая микроскопия, газовая хроматография. Образцы изучаются с использованием синхротронного излучения в комбинации с электронной микроскопией (TEM и SEM). Современная аналитика - это направление, которое постоянно развивается и совершенствуется. Ученые получают возможность на новом более высоком уровне провести минералогические исследования при оценке качества полезных ископаемых.

Установлено, что максимальная эффективность горно-обогатительного комплекса достигается при выполнении обязательных условий по качеству руд, направляемых на обогащение. Современные аналитические изыскания особенно четко высвечивают проблемы вскрытия минерального сырья сложного как по вещественным характеристикам, так и по взаимоотношениям входящих минералов. Доля тонких минеральных частиц, сбрасываемых в настоящее время огромна: в конечном итоге от 20 до 50% ценных минералов теряется при обогащении многих руд. Можно выделить два основных направления исследований с целью решения этих проблем:

- механический способ (применение тонкого измельчения и поиск технических решений для раскрытия минеральных частиц-сростков и проблем переизмельчения);
- немеханический способ (для преодоления физической упорности геоматериалов и раскрытия тонковкрапленных минеральных систем в последнее время получили развитие немеханические способы энергетического воздействия, при этом реализация процесса селективной дезинтеграции проходит минуя проблему излишнего переизмельчения минералов).

В любом случае важна как величина вновь образованной в ходе рудоподготовки поверхности, так и полнота раскрытия отдельных рудообразующих минералов. Для более полной характеристики продукта измельчения конкретной руды необходимо учитывать: крупность частичек отдельных свободных минералов, а также сростков, характер срастания, характер поверхности свободных зерен и сростков, гранулометрический состав продукта измельчения и др. Интересно отметить, что с точки зрения раскрытия разные способы воздействия приводят к различным результатам, связанным с изменениями в структуре руд и отдельных минералов [3].

Активирование твердых веществ механической обработкой, когда измельчение в ударном, ударно-истирательном или истирательном режимах приводит к накоплению структурных дефектов, увеличению кривизны поверхности, фазовым превращениям и т.д. началось в промышленном масштабе в 1988 году в рамках государственной программы Госкомитета по науке и технике СССР ведущими научно-исследовательскими институтами страны и продолжается по сегодняшний день.

Механические воздействия приводят к многим физическим и химическим процессам, которые целесообразно рассматривать как проявляющиеся в период действия механических сил и некоторое время после снятия нагрузки и структурные преобразования, сохраняющиеся длительное время (месяцы, годы) и необратимые механохимические изменения.

Ряд структурно-химических изменений рассматривается как возможность совершенствования методов переработки минерального сырья. Например, в Институте геологии и минералогии СО РАН разработаны технологические решения максимального извлечения глинозема в раствор из Al-содержащего сырья без применения высоких температур и давления [4]. Показано, что механохимическая активация, осуществляемая в мельницах повышенной энергонапряженности, - эффективный метод повышения реакционной способности при растворимости различных классов Al-содержащих минералов. В Институте геологии Коми НЦ УрО РАН разработана методика разрушения по границам минеральных зерен в результате акустического воздействия, которая является эффективным способом раскрытия сростков и получения свободных агрегатов анальцима. В результате проведенных исследований предложена технологическая схема обогащения анальцимсодержащих пород, позволяющая получить концентрат с содержанием анальцима до 95%.

Для труднораскрываемых руд при сложной форме границ срастания и высокой энергии связи атомов на границе, механические способы разрушения не обеспечивают эффективного вскрытия минералов. В таких случаях улучшить раскрытие может обработка руды в различных физических полях – температурных, электромагнитных, радиационных (или их комбинации). Так повышенная эффективность температурного воздействия может наблюдаться при избирательном нагреве рудных минералов при обработке руды в высокочастотном электромагнитном поле. В результате этого развивающаяся по границам зерен интенсивная микротрещиноватость приводит к эффективному вскрытию минералов при измельчении.

С помощью высокочастотного электромагнитного поля можно изменять флотационные свойства минералов, избирательно воздействуя только на поверхность минеральных зерен за счет малой глубины проникновения электромагнитного поля в электропроводные рудные минералы.

Работы в этом направлении активно ведутся в ведущих институтах страны (Институт проблем комплексного освоения недр РАН, Институте горного дела СО РАН, Институте геологии Коми НЦ УрО РАН и др.), координируя свои исследования в рамках проводимых совместных совещаний. Большой интерес представляют методы, использующие плазменное состояние вещества. Так называемые импульсные технологии «Pulsed Power» входят сегодня в применяемые технологии горно-перерабатывающей промышленности. В Институте геологии Коми НЦ УрО РАН разрабатываются плазменные методы переработки минерального сырья (рис. 1). В частности, установлена возможность наноструктурной трансформации природных углеводородов под действием плазмы. Действие плазмы заключается в эффективном отделении атомных структур природных углеводородов с последующим быстрым рекомбинированием в наночастицы. Например, при воздействии лазерного излучения на нефть (Ярега, Республика Коми) наблюдается изменение электронной плотности поверхности алмазной подложки. Механизмы трансформации углеводородного сырья – могут стать основой решения многих технологических проблем, включая извлечение алмазов, покрытых нефтяной пленкой, которую можно не удалять, как это делают, а использовать для наращивания граней алмаза [5].

В продолжение этих исследований начаты работы по изучению движения частиц в условиях плазмы в электромагнитных полях. При рассмотрении взаимодействий слабых электромагнитных полей с плазмой влияние магнитного поля волны по сравнению с электрическим незначительно, и им можно пренебречь. В тоже время многие плазменные образования реализуются в присутствии относительно сильных статических магнитных полей. Поскольку магнитное поле оказывает влияние на движение заряженных частиц, присутствие постоянных магнитных полей относительно высокой интенсивности может не только значительно изменить свойства плазмы, но и управлять процессами. В зависимости от задачи применяется либо только магнитное поле, либо скрещенные электрическое и магнитное поля, либо последовательно расположенные электрическое и магнитное поля различной конфигурации. Во всех этих случаях поля выполняют функции линз и призм, формирующих определенные траектории ионов вещества.

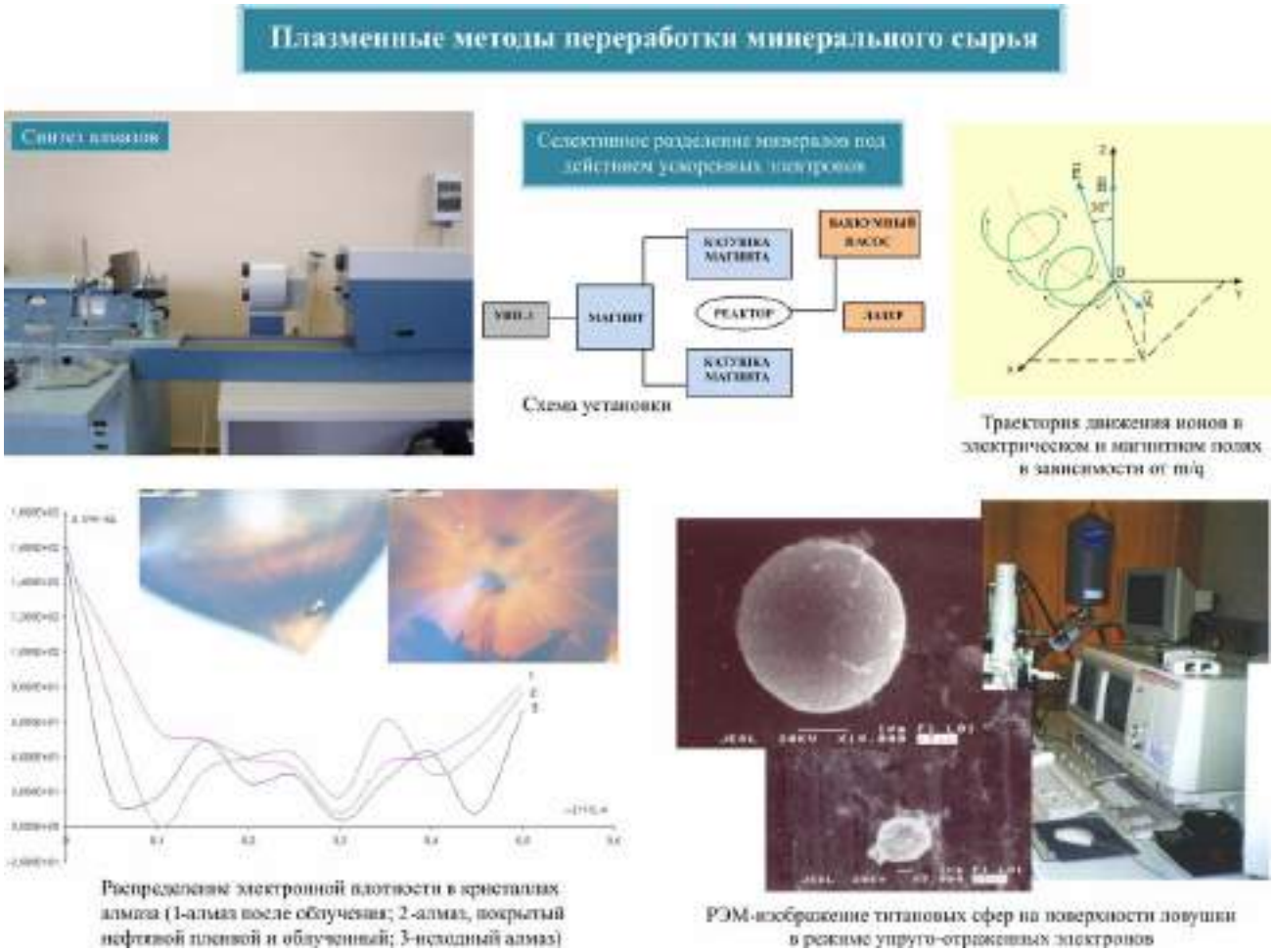


Рис. 1. Плазменные методы переработки минерального сырья

Особенно следует отметить **роль поверхности и границ при решении проблем раскрытия минералов**. Взаимный контакт зерен по границе срастания минералов приводит к перераспределению электронов и переносу их через границу, возникновению контактной разности потенциалов и электрических полей, образованию валентных связей. Контактные явления на межфазной границе определяются электропроводностью минералов, их диэлектрической проницаемостью и сродством к электрону, работой выхода электронов, типом проводимости, концентрацией носителей зарядов, шириной запрещенной зоны. При

переходе к наноразмерным частицам необходимо учитывать особенность физических и химических свойств на межфазных границах, включая квантовые эффекты.

Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН № 14 (проект 09-П-5-1006).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Котова О.Б.* Технологическая минералогия – основа комплексного использования сырьевого потенциала Европейского Северо-Востока // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. Сыктывкар: Геопринт, 2010. № 9. Вып. 2. С. 36–38.

2. *Котова О.Б., Ожогина Е.Г., Рогожин А.А.* Количественные минералогические методы оценки технологических свойств минерального сырья. Современная минералогия: от теории к практике. Материалы XI Съезда Российского минералогического общества. Спб., 2010. С. 338-340.

3. *Котова О.Б., Ожогина Е.Г., Кондратьев С.А., Ростовцев В.И.* Современные направления по переработке труднообогатимого минерального сырья // Фундаментальные проблемы формирования техногенной геосреды: труды конференции с участием иностранных ученых в 3-х томах. Т I. Прикладная геомеханика. Обогащение полезных ископаемых, экология. Новосибирск: Институт горного дела СО РАН, 2010. С. 204–208.

4. *Юсупов Т.С., Шумская Л.Г.* Новая концепция производства алюминия и его соединений из нетрадиционного алюмосиликатного сырья // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2009. № 2. С. 96–100.

5. *Котова О.Б.* Современная технологическая минералогия и аспекты геоматериаловедения // Геоматериалы для высоких технологий, алмазы, благородные металлы, самоцветы Тимано-Североуральского региона: Материалы Всероссийского минералогического семинара с международным участием. Сыктывкар: Геопринт, 2010. С. 193–194.

СВОЙСТВА И НАНОМИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ОЦЕНКИ ПРИРОДНЫХ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПИГМЕНТОВ

Лютоев В.П.[1], Грановская Н.В.[2], Силаев В.И.[1], Кочергин А.В.[2], Лысюк А.Ю.[1]

[1] Учреждение Российской акдемии наук Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; silaev@geo.komisc.ru, vlutoev@geo.komisc.ru

[2] Южный Федеральный университет, Ростов-на-Дону; grannv@mail.ru

В настоящее время лидером потребления лакокрасочной материалов (ЛКМ) являются США, где на душу населения приходится 23 кг в год. В очень перспективном в этом отношении Азиатском регионе тот же показатель не превышает 2.7 кг. Значительную часть упомянутого потребления составляет продукция, производимая из природных пигментов, мировая добыча которых оценивается в 500 тыс. тонн в год (около 40% этого составляют железоокисные пигменты). Лидирующие страны-продуценты природных пигментов – Индия, Испания, Украина, США, Франция, Австрия. Основной объем добычи природных руд приходится на красные железоокисные пигменты из зон окисления железистых кварцитов и сидеритов (350–400 тыс. т) и желтые железоокисные охры (около 100 тыс. т). В более ограниченных количествах производятся железоокисные пигменты коричневого цвета. ЛКМ, полученные за счет природных пигментов обладают значительными преимуществами перед аналогичными синтетическими материалами, а именно, безвредностью, устойчивостью к действию атмосферы, света и щелочей, антикоррозионными свойствами, экологической безопасностью и относительной дешивизной производства. Предполагается [1], что в ближайшие годы потребление ЛКМ, производимых из природных пигментов, будет расти на 8–10% в год, особенно в азиатском регионе.

В России современное подушевое потребление ЛКМ приближается к среднеевропейскому, но обеспечивается в основном за счет синтетических материалов китайского и украинского производства. Природных железоокисных пигментов, из которых на пигменты российского происхождения приходиться не более 10%, отечественные предприятия лакокрасочной и строительной отраслей перерабатывают год порядка 60 тыс. т, что составляет примерно 0.4 кг на человека. При этом учтенные запасы природных пигментов у нас уже достигают семи млн. тонн, составляя более 45 кг на душу населения. Серьезным препятствием на пути реализации такого потенциала является относительно низкое качество российского природного сырья. Очевидно, что компенсировать такого рода объективный недостаток отечественной сырьевой базы природных пигментов можно только резко повысив уровень их минералогических исследований.

Опыт показывает, что из-за ультрадисперсности и плохой окристаллизованности вещества природных пигментов их изучение возможно лишь с применением высоких научных технологий, в частности, высокоразрешающей электронной и атомно-силовой микроскопии, а также мёссбауэровской спектроскопии ^{57}Fe, чувствительной к локальному атомному окружению ионов железа [2–4]. Хорошо известно, что вариации

размерных и фазово-структурных характеристик тонкодисперсных оксигидроксидов железа приводят к неоднородному уширению полос в мёссбауэровских спектрах как следствию суперпозиции спектров ионов с квазинепрерывными распределениями сверхтонкого и квадрупольного параметров ядерного зонда. Очевидно, что восстановленные по экспериментальным спектрам частные распределения вполне могут послужить эффективной характеристикой структурного состояния исследуемого тонкодисперсного вещества даже в случае весьма низкой степени его кристалличности [5, 6]. В дополнение к этому применение высокоразрешающей зондовой и просвечивающей электронной микроскопии позволяет производить прямые наблюдения индивидов вплоть до наноразмерных масштабов и верифицировать усредненные спектроскопические характеристики дисперсного минерального вещества.

Нами с применением широкого круга методов структурно-кристаллохимической и морфологической диагностики вещества было проведено минералогическое изучение железооксидных пигментных руд одного из наиболее типичных железорудных месторождений Зигазино-Комаровского рудного района на Южном Урале, который в настоящее время рассматривается как основной в Российской Федерации источник пигментного сырья коричневого и желтого спектра [7–9]. Район располагается в центральной части Башкирского мегантиклинория, характеризуясь широким развитием коры выветривания на терригенно-карбонатных отложениях среднего рифея [10, 11]. Образованная за счет терригенных пород кора выветривания характеризуются белоцветностью или пестроцветностью, кварц-каолинит-гидрослюдистым составом, отсутствием вертикальной зональности, тесной связью своего состава с литологией материнских пород. Это так называемые беляки. Кора выветривания на железистых карбонатолитах (доломитолитах, анкеритолитах, сидеритолитах) катаскинской подсвиты авзянской свиты и туканской подсвиты зигазино-комаровской свиты достигла гораздо большей зрелости, представляя собой пластообразные тела плотных и рыхлых почти нацело оксигидроксидных руд железа (рис. 1).

Рис. 1. Карьер на Туканском железорудном месторождении (а) и типичный выход апокарбонатолитовых охристых руд и беляков (б)

Исследования пигментных руд осуществлялись на материале эталонных лабораторно-технологических проб, отобранных в горных выработках на Туканском, Комаровском, Западно-Майгашлинском месторождениях [7]. По технологическим показателям тонкодисперсные пигментные руды подразделяются на турьиты (карандашевые руды), коричневые охры и желтые охры. Помимо пигментных руд здесь также развиты каменистые (плотные) бурые железняки, не обладающие пигментными свойствами (табл. 1). По валовому химическому составу все эти образования между собой весьма близки (табл. 2), отвечая уровню богатых и весьма богатых пигментных руд. По своим литохимическим свойствам они отвечают супержелезистым эвгидролизатам. Из соответствующей диаграммы (рис. 2) следует, что, судя по сильной прямой корреляции между гидролизатным и железным модулями, все исследуемые пигментные руды, а также и беляки представляют собой гипергенные продукты. При расчете коэффициента упомянутой корреляции мы не использовали данные о составе двух образцов – турьита и желтой охры, точки которых на ГМ–ЖМ диаграмме (№ 1, 5) сильно отклонились от линии регрессии из-за аномально высокого значения железного модуля. Последнее, очевидно, обусловлено не генетическими причинами, а лишь большей железистостью исходных карбонатов, подвергшихся гидролитическому разложению в тех же гипергенных условиях.

По результатам технологических испытаний были отобраны представительные пробы для минералогических исследований, включавших рентгеноструктурный анализ (дифрактометр Shimadzu XRD-6000), аналитическую СЭМ (микроскоп JSM-6400), атомно-силовую микроскопию (микроскоп ARIS 3500), ПЭМ (микроскоп Tesla BS-500), инфракрасную (ИнфраЛюм ФТ-2) и мессбауэровскую (спектрометр MS-1104Em) спектроскопию. ЯГР-спектры от ^{57}Fe в исследуемых пигментах были получены при комнатной температуре. Изомерный сдвиг определялся относительно α-Fe. При обработке спектров использовалась

процедура построения и анализа функций распределения сверхтонких параметров с использованием программного обеспечения Института геологии и геохимии УрО РАН.

Данные сканирующей электронной микроскопии показывают, что железистые фазы в охристых рудах в основном представлены рыхло агрегированными глобуловидными частицами микронного и мезонанометрового размера (рис. 3). Для некоторых из них выявляются отчетливые признаки огранения в результате преобразования сферической поверхности в комбинацию плоских площадок, стыкующихся с образованием ребер и соответствующих телесных углов. Обнаружено, что даже самые мелкие частицы, выявляемые в СЭМ, не являются фазово-гомогенными, подразделяясь на мезонанометровые преимущественно сферические фрагменты.

Таблица 1. Общая характеристика исследованных типов природных пигментных руд

Объекты исследований	Геологические свойства	Литологическая характеристика и особенности внутреннего строения
Турьиты (карандашевые руды)	Субсогласные линзовидно-пластовые тела толщиной 0.3–4 м, залегающие в черных аргиллитах, алевролитах и сидеролитах. Переходы к боковым породам постепенные. По отношению к коричневым охрам являются близко одновременными, а по отношению к желтым охрам – более ранними	Пористые аргиллитоподобные тонко-микрополосчатые образования черного, темно-серого и сиреневато-серого цвета. На некоторых участках приобретают рыхлый, землистый облик. По содержанию марганца подразделяются на группы немарганцовистых и марганцовистых (MnO соответственно 0.7–1.3 и 3.6–6.2 мас. %)
Коричневые охры	Пласто- и жилообразные тела в коре выветривания на железистых карбонатолитах	Аргиллитоподобные полосчатые образования, сложенные тонконкодисперсной массой шоколадно-коричневого или желтовато-коричневого цвета. Пигмент представлен глобулами оксигидроксидов железа размером 0.2–1.5 мкм, частично с признаками огранения, рыхло агрегированными в своеобразные звездчатые сростки размером до 40 мкм. Минеральные примеси: зерна кварца, пластинки и частицы иллита, шамозита, гиббсита, возможно, галлуазита размером 2–10 мкм. Плотность варьируется в пределах 0.9–1.2 кг/м^3
Желтые охры	Пластообразные тела, прослойки и гнезда в турьитах и коричневых охрах	Аргиллитоподобные тонкодисперсные образования желтого, темно-желтого или коричневато-желтого цвета с характерным зеленоватым оттенком. Сложены агрегированными глобулообразными частицами оксигидроксидов железа размером 0.1–1.5 мкм. Размер агрегатов достигает 10 мкм. Минеральные примеси: пластинки иллита размером от 1 до 10 мкм, плохо окристаллизованный каолинит, шамозит, гиббсит, возможно, галлуазит
Бурые железняки	Развиваются по турьитам и смешанным турьит-охристым рудам.	Массивные образования с кавернозными, брекчиевыми текстурами. Сложены агрегатом крупных кристаллов гидрогётита с образованием радиально-лучистой или мостовой структуры. Содержат примесь кварца и обломки беляков. Содержания Fe_2O_3 и FeO варьируют в пределах соответственно 60–84 и 0.5–1.4 мас. %. Некоторые участки обогащены MnO до 6–12%. Помимо гидрогётита установлена примесь гидрогематита. Имеют пустоты, заполненные охристым материалом
Беляки желтые и малиновые	Наблюдаются в лежачих боках залежей охристых руд. Представляют собой выветрелые алюмосиликатные породы с незначительным вторичным оксидным ожелезнением. Распределение вторичной окраски согласуется с первичной полосчатостью протолитов	Плотные тонко-полосчатые породы желтого и малинового цвета. Сложены агрегатом субизометричных, большей частью угловатых частиц размером 1–10 мкм. Встречаются пакеты пластинчато-таблитчатых форм размером соответственно до 3–4 и 0.5 мкм, обычно характерных для каолинита. Глобуловидные частицы окси-гидроксидов железа встречаются редко

Таблица 2. Химический состав (мас. %) и важнейшие литохимические модули природных пигментов

Компоненты	Турьиты		Охры коричневые		Охры желтые и желтовато-серые						Беляки	
	141001	Р3/5	1/1	110103	Р3/12	140407	101	140211	140211	110102	28/2	031902
SiO_2	4.8	7.0	9.6	6.3	5.8	13.4	20.1	5.0	4.2	6.0	72.2	48.0
TiO_2	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	0.5	2.3
Al_2O_3	1.0	2.9	5.0	3.3	0.8	4.7	7.0	1.9	1.9	3.0	12.6	32.8
Fe_2O_3общ	93.3	83.9	85.1	84.2	93.2	79.9	70.2	92.7	93.7	85.0	10.9	16.2
Y_2O_3	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	0.04	Не обн.
MnO	0.9	5.2	0.4	6.0	0.2	0.9	0.5	0.3	0.2	6.0	Не обн.	«
NiO	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	0.02	«
ZnO	«	«	«	«	«	0.02	«	«	«	«	0.03	«
CaO	То же	0.8	«	0.1	«	0.1	«	«	«	«	То же	0.1
K_2O	0.06	0.2	«	0.05	«	0.9	1.6	0.1	«	«	3.6	0.5
Rb_2O	Не обн.	Не обн.	«	Не обн.	«	Не обн.	Не обн.	Не обн.	«	«	0.02	Не обн.
P_2O_5	«	«	«	«	«	«	0.6	«	«	«	Не обн.	«
Модули												
Гидролизатный (TiO_2+Al_2O_3+Fe_2O_3+MnO)/SiO_2	19.83	13.06	9.43	14.84	16.24	6.38	3.87	18.98	22.81	15.67	0.33	1.07
Алюминиевый Al_2O_3/SiO_2	0.21	0.41	0.52	0.52	0.14	0.35	0.35	0.38	0.45	0.50	0.17	0.68
Железный (Fe_2O_3+MnO)/(TiO_2+Al_2O_3)	94.2	30.72	17.1	27.33	116.76	17.19	10.1	48.95	49.42	30.33	0.83	0.46
Марганцевый Mn/Fe	0.01	0.07	0.005	0.08	0.002	0.01	0.01	0.003	0.002	0.08	0	0

Примечание. Результаты рентгенофлюорисцентного анализа, приведенные к 100%.

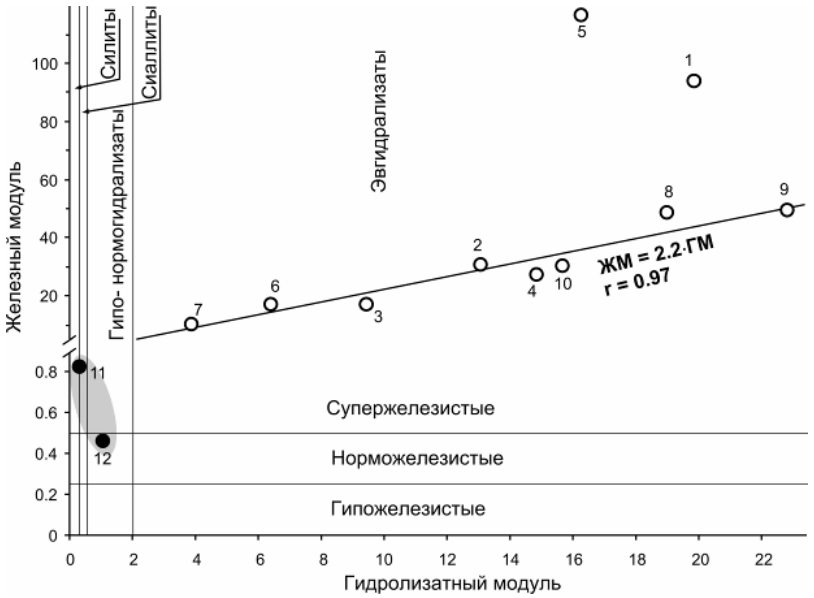


Рис. 2. Химизм исследованных природных пигментов в координатах значений гидролизатного и железного модулей. Использована литохимическая систематика по Я.Э. Юдовичу и М.П. Кетрис. 1, 2 – турьиты; 3, 4 – охры коричневые; 5–10 – охры желтые; 11, 12 – беляки

При больших разрешениях в атомно-силовом микроскопе обнаруживается (рис. 4), что в коричневых охрах преобладают округлые, иногда с признаками угловатости и приплюснуто-эллипсоидальные частицы оксигидроксидов железа размером 250–450 нм (мода при 300–350 нм). Прочность агрегации этих частиц относительно небольшая. Для желтых охр характерны более совершенные по форме глобулы размером 100–200

нм, но при этом изредка встречаются частицы менее 70 нм и достигающие 600 нм. Агрегация глобул в желтых охрах более прочная, форма агрегатов варьируется от комковатой до вытянутой сигаровидной.

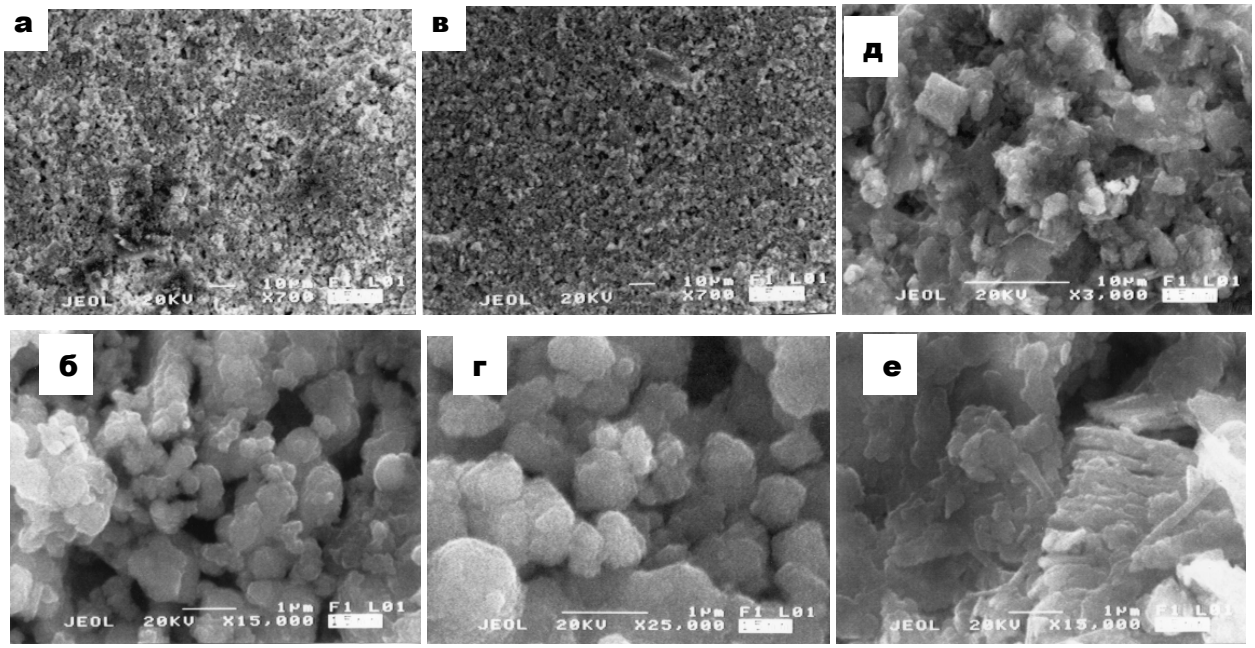


Рис. 3. Микростроение охр коричневых (а, б), охр желтых (в, г) и беляков (д, е). СЭМ-изображения в режиме вторичных электронов

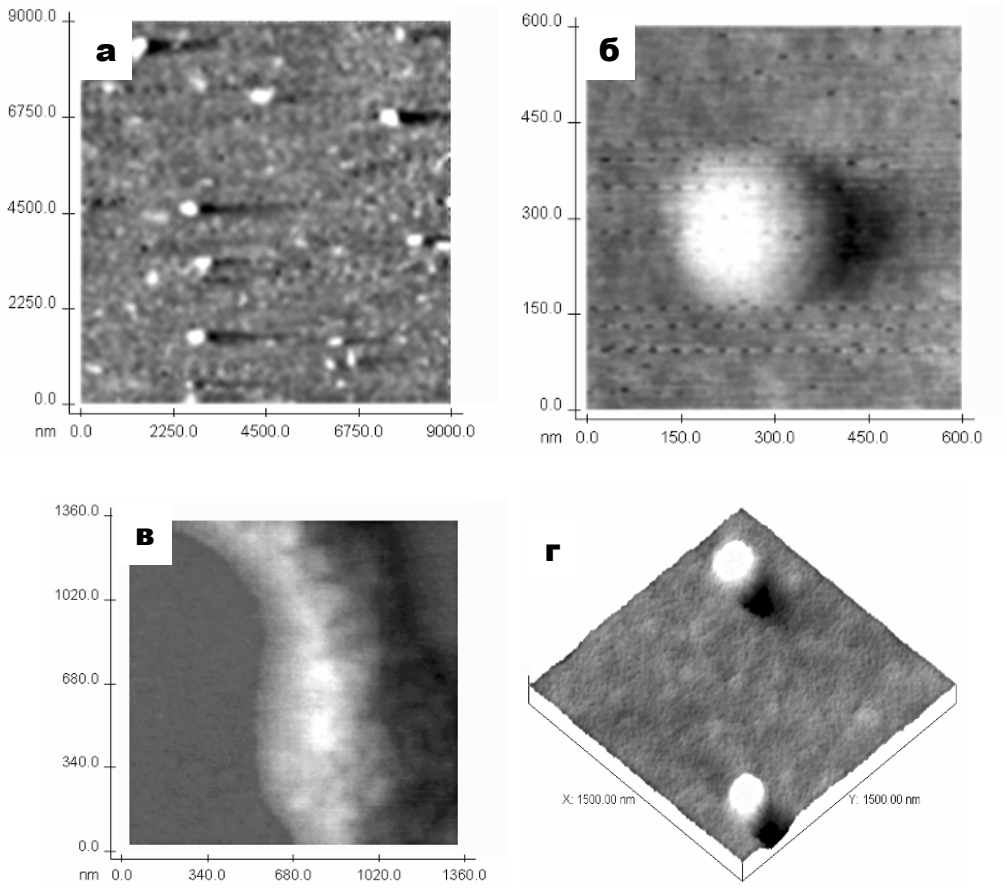


Рис. 4. Размеры, форма и характер агрегации железо-оксидных глобул в коричневых (а, б) и желтых (в, г) охрах. АСМ-изображения, размеры показаны в нм

Важная информация была получена с применением просвечивающей электронной микроскопии. Исследования показали, что в мезонанометровом диапазоне значительная часть частиц оксигидроксидов железа характеризуется вполне узнаваемыми кристаллографическими формами. Особенно часто такие индивиды наблюдаются в виде отростков от относительно крупных частиц неправильной или изометричной формы. По габитусу их можно подразделить на 1) призматические (рис. 5, а, б); 2) таблитчатые и чешуйчатые с преимущественным развитием пинакоидальных граней (рис. 5, в–д); 3) игольчатые, образованные гранями ромбических призм и дипирамиды (рис. 5, д, е).

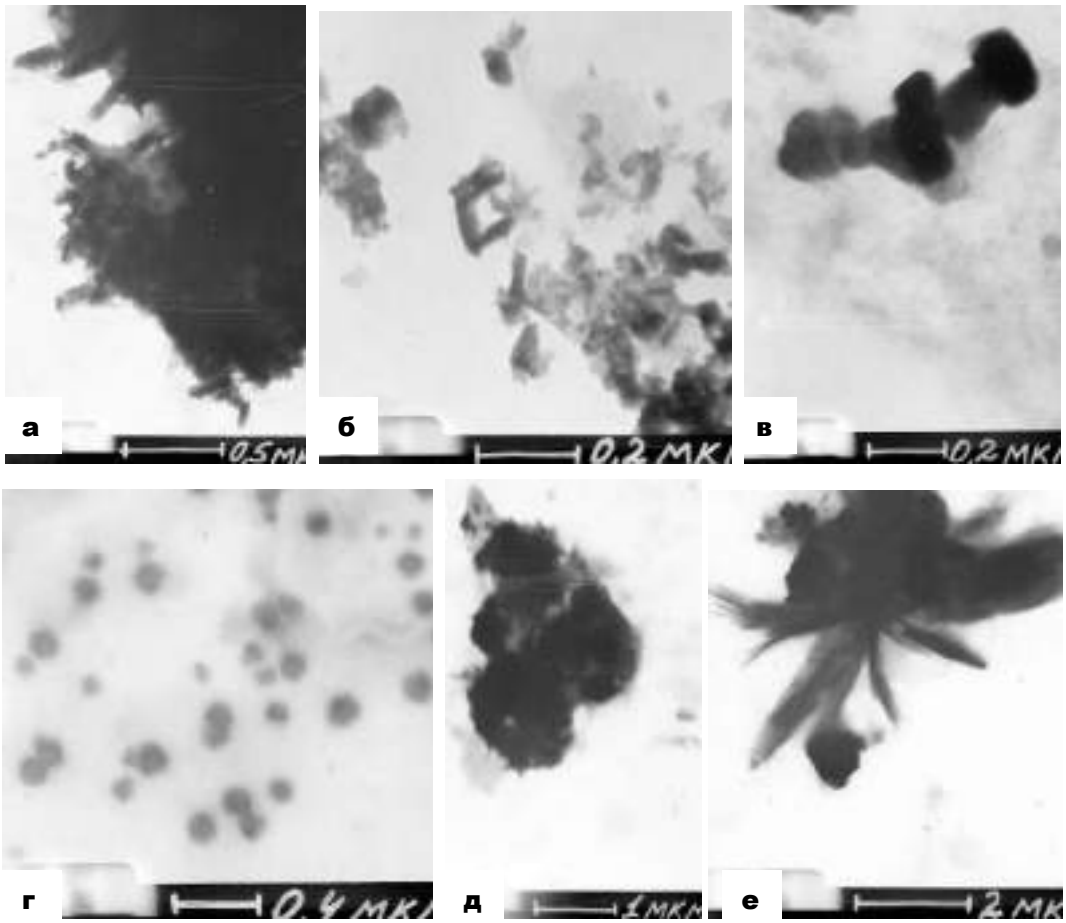


Рис. 5. ПЭМ-изображения ограненных мезонанометровых индивидов оксигидроксидов железа в природных пигментах – турьите (а), коричневых (б, в) и желтых (г–е) охрах

Фазовый состав железооксидных пигментов был исследован на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 (излучения CuK_{α}, напряжение 30 kV, сила тока 20 mA) с использованием высушенных образцов в их исходном состоянии, а также после насыщения глицерином и обработки в однонормальной HCl на водяной бане. Полученные результаты показали, что обработка пигментов глицерином из-за высокого в них содержания оксигидроксидов железа не вызвала изменения дифракционной картины. Травление же в соляной кислоте привело к практически полному исчезновению оксигидроксидов, в нерастворимом остатке пигментов были обнаружены только кварц и слоистые алюмосиликаты.

Полученные от исходных образцов природных пигментов рентгеновские дифрактограммы характеризуются диффузностью и очень высоким фоном, что выражается горбообразной формой соответствующих графиков (рис. 6). Это свидетельствует о плохой окристаллизованности («полуаморфности») железистых оксигидроксидных фаз. Рефлексы минералов-примесей на таких дифрактограммах затушевываются и практически не видны. Лишь после обработки тех же образцов кислотой рефлексы от кварца и слоистых алюмосиликатов на дифрактограммах становятся очевидными.

Согласно данным СЭМ, ПЭМ и рентгеновской дифрактометрии, во всех исследованных нами образцах основной железосодержащей фазой являются гётит и гидрогётит. В некоторых случаях обнаруживается небольшая примесь структурно несовершенного гематита. Кроме этого, в пигментах надежно диагностированы кварц, диоктаэдрическая гидрослюда (иллит), шамозит, плохо окристаллизованный каолинит, иногда бертьерин, а также бёмит или гиббсит. Соотношение между гидрослюдой и каолинитом обратно пропорциональное. Следует подчеркнуть, что беляки по своему фазовому составу довольно близки к пигментным рудам, отличаясь от них только отсутствием бёмита и гораздо меньшим содержанием оксигидроксидов железа. Химический состав основных минералов исследуемых пигментов охарактеризован в табл. 3.

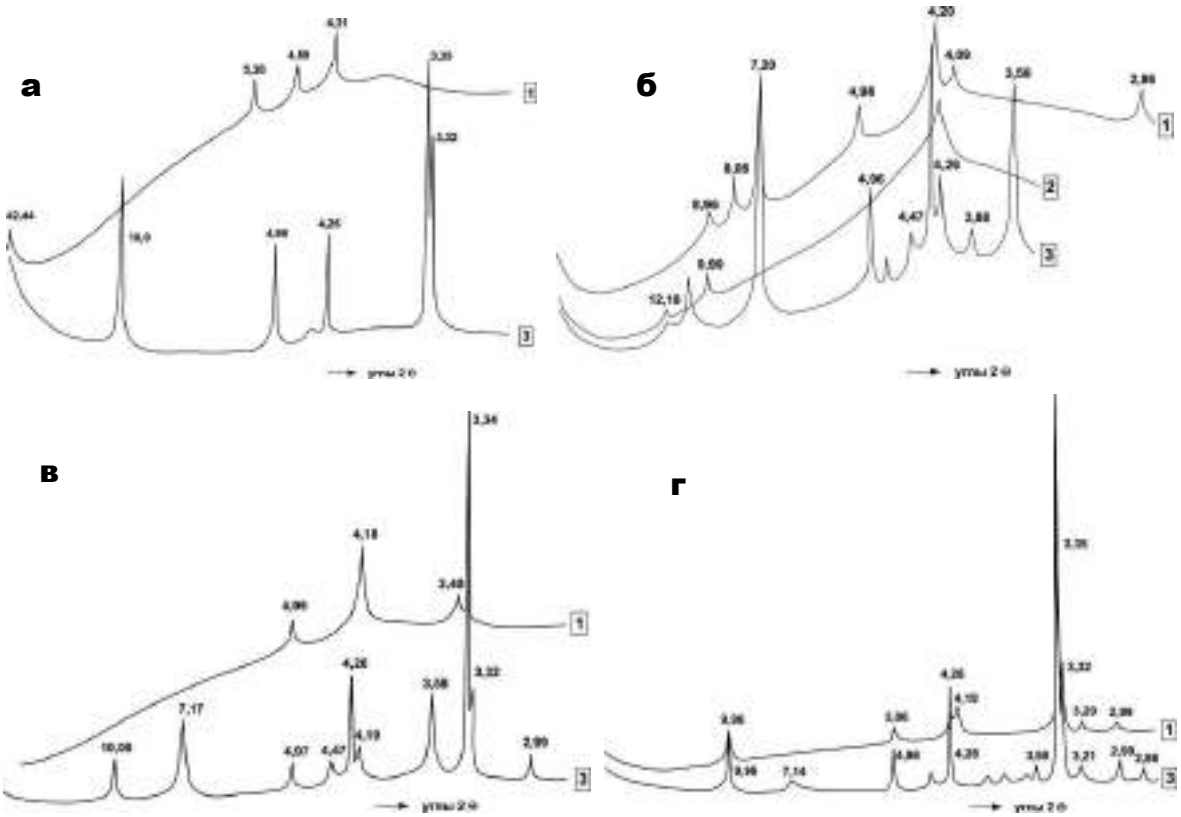


Рис. 6. Рентгеновские дифрактограммы турьитов (а), коричневых (б) и желтых (в) охр, беляков (г): 1 – исходные пробы, 2 – после насыщения глицерином, 3 – после травления в HCl.

Выявленные особенности минерального состава и природных пигментов хорошо подтверждаются данными ИК-спектроскопии. В полученных спектрах поглощения (рис. 7) собственно фазе гётита-гидрогётита отвечают интенсивные полосы валентных (3130 см$^{-1}$) и деформационных (дублет 900 и 800 см$^{-1}$) колебаний связей Fe–OH, а также слабые полосы в диапазоне 670–410 см$^{-1}$, приписываемые деформационным и валентным колебаниям связей Fe–O–Fe. Положение и форма низкочастотных полос поглощения несколько отличаются от приводимых в литературе для гётита [12], что можно объяснить наложением на них полос поглощения от других минеральных фаз. К таковым, судя по ИК-спектрам, относится, прежде всего, кварц с всегда хорошо проявленной системой основных полос ИК-поглощения. Кроме того, вклад в полученные нами ИК-спектры вносят, вероятно, слоистые алюмосиликаты, присутствие которых в исследуемых образцах подтверждается слабой полосой при 1030 см$^{-1}$, и оксиды марганца, представленные, возможно, гаусманнитом. Следует добавить, что в ИК-спектрах всех проанализированных проб зарегистрированы интенсивные полосы валентных и деформационных колебаний молекул воды при 3430 и 1635 см$^{-1}$.

Судя по полученным спектрам, полосы ИК-поглощения гётита-гидрогётита в охрах заметно варьируются по степени уширения, что наиболее отчетливо прослеживается по дублету деформационных колебаний Fe–OH в области 900–800 см$^{-1}$. Это, очевидно, обусловлено колебанием степени кристаллической упорядоченности соответствующего минерала, для количественной оценки которой нами по аналогии с методом И.И. Плюсниной [13] был вычислен индекс ИК-кристалличности гидрогётита по формуле $K_{ИК} = 10 \cdot a/b$, где a и b – интенсивности полос в дублете 800–900 см$^{-}$1 (рис. 7) в пересчете на оптическую плотность образцов. При этом более высокие значения $K_{ИК}$ соответствуют более высокой степени кристалличности оцениваемого минерала. Полученные данные (табл. 4) свидетельствуют о том, что оксигидроксиды железа в желтых охрах характеризуются несколько большей кристаллической упорядоченностью, чем коричневых охрах.

Результаты исследования распределения магнитных полей на ядрах железа мы представляем в форме соответствующих ЯГР-спектров и в виде гистограмм распределения магнитной сверхтонкой структуры (H_{hf}), полученных методом фиттинга экспериментальных спектров при условии постоянства изомерного сдвига и квадрупольного расщепления. Как известно, такой метод восстановления распределения сверхтонких параметров мессбауэровских спектров достаточно хорошо отработан на полидисперсных аморфноподобных веществах, в том числе и на плохо окристаллизованных оксигидроксидах железа [14–16]. В совершенно аморфных веществах изменение параметров электрических и магнитных полей происходит непрерывно по атомной сетке, что приводит к непрерывному распределению мессбауэровских параметров в спектрах. В плохо окристаллизованных веществах, к которым относятся и исследуемые нами охры, эффективное распределение

параметров полей обусловлено как вариациями по атомной сетке, так и статистически усредненными скачкообразными изменениями в индивидах, различающихся составом, структурой и размером.

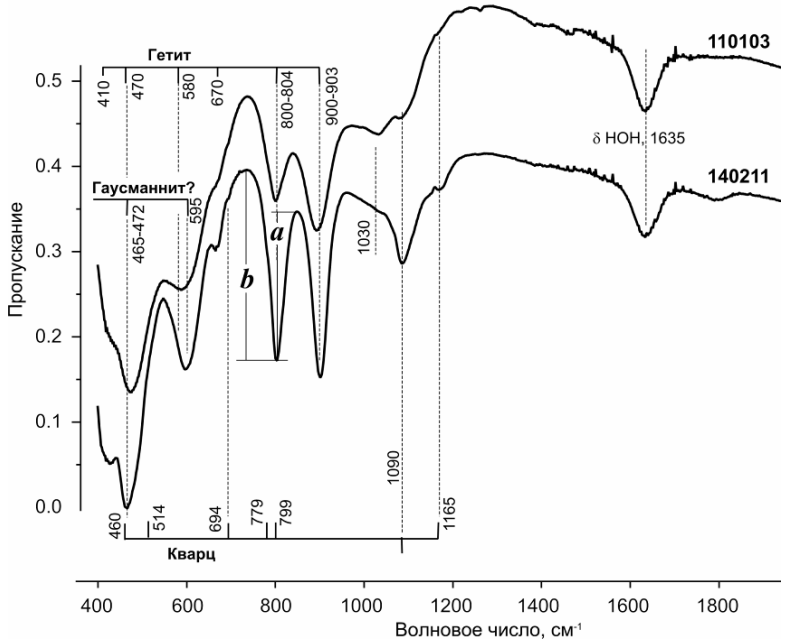


Рис. 7. Типичные спектры ИК-поглощения коричневой (обр. 110103) и желтой (обр. 140211) охр: а, б – интенсивности полос, использованные для определения индекса кристалличности гидрогётита

Таблица 3. Химический состав (мас. %) пигментообразующих минералов по данным рентгеноспектрального микрозондового анализа

	Fe_2O_3	MnO	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	MgO	CaO	BaO	K_2O	P_2O_5	SO_3	Cl	Примечание
Турьит	64.67	5.86	1.95	Не обн.	1.77	1.14	0.72	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Неправильная частицы
	62.02	5.63	4.21	«	3.38	Не обн.	0.77	«	0.3	«	«	«	«
	71.27	3.57	0.78	«	Не обн.	«	0.51	«	Не обн.	«	«	«	«
	66.87	7.28	0.5	«	«	«	0.87	«	«	«	«	«	«
	62.3	5.26	4.61	«	3.24	0.94	0.95	«	0.5	«	«	«	«
	64.2	0.88	1.14	«	0.84	Не обн.	0.31	«	Не обн.	«	«	«	По площади 0.5 мм^2
	72.21	0.54	2.8	«	1.68	«	Не обн.	«	«	«	«	«	Неправильная частица
	71.02	0.65	1.26	«	Не обн.	«	«	«	«	«	«	«	«
	69.97	0.42	0.76	«	«	«	0.19	«	«	«	«	«	«
	60.0	0.81	27.2	«	0.82	«	Не обн.	«	«	«	«	«	«
Охра коричневая	61.26	0.39	7.6	«	4.37	«	Не обн.	«	0.51	«	0.58	1.74	Кристалломорф-ная частица
	66.96	0.43	3.49	«	2.15	«	0.19	«	0.39	«	0.71	1.67	Неправильнае частица
	65.58	Не обн.	3.72	«	4.55	«	0.24	«	Не обн.	0.77	1.11	1.52	Агрегированные неправильные формы
	63.25	0.46	4.67	«	6.18	2.73	0.49	«	0.19	0.7	1.98	2.27	«
	56.23	4.38	2.74	«	1.67	Не обн.	Не обн.	«	«	Не обн.	Не обн.	Не обн.	По площади 0.5 мм^2
	35.72	3.11	2.67	«	1.64	«	«	«	«	«	«	«	Пенообразный участок
	58.09	3.73	4.8	«	3.45	0.92	«	«	«	«	«	«	Глобуловидная частица
	59.04	5.11	5.26	«	3.63	Не обн.	«	«	«	«	«	«	«
	10.01	0.53	37.29	«	29.25	5.45	0.7	0.43	2.85	«	«	«	Гидрослюда

	Fe_2O_3	MnO	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	MgO	CaO	BaO	K_2O	P_2O_5	SO_3	Cl	Примечание
	9.97	0.61	49.11	«	37.8	6.04	0.72	0.53	2.84	«	«	«	То же
Охра желтая	50.7	Не обн.	1.24	«	0.69	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	«	«	«	Неправильные частицы
	56.72	0.44	1.57	1.03	Не обн.	«	«	«	«	«	«	«	«
	50.97	0.41	10.04	Не обн.	3.55	«	«	«	1.15	«	«	«	По площади 0.5 мм^2
	33.73	0.29	22.77	«	9.04	1.56	«	«	3.28	«	«	«	Гидрослюда
	21.71	Не обн.	37.91	«	19.7	2.87	«	«	5.6	«	«	«	«
	58.37	0.52	6.41	«	2.26	Не обн.	«	«	1.12	«	«	«	Лимонит
	64.0	Не обн.	2.22	«	0.64	«	«	«	0.17	«	«	«	По площади 0.5 мм^2
	66.55	«	2.91	0.89	Не обн.	«	«	«	Не обн.	«	«	«	Глобуловидная частица
	19.89	«	77.04	Не обн.	«	«	«	«	«	«	«	«	Кварц ожелезненный
	55.38	0.75	8.06	«	3.14	«	0.28	«	0.66	«	«	«	По площади 0.5 мм^2
	61.17	0.78	13.83	«	4.55	0.91	Не обн.	«	0.61	«	«	«	Глобуловидная частица
	65.2	0.65	6.94	«	3.53	Не обн.	«	«	0.35	«	0.42	То же	«
	27.93	0.34	55.09	«	3.47	«	«	«	0.76	«	Не обн.	«	Гидрослюда
	50.58	0.56	22.17	«	10.34	1.63	«	«	2.07	«	«	«	«
	69.8	0.44	4.7	«	2.26	Не обн.	«	«	0.24	«	«	«	По площади 0.5 мм^2
	72.1	0.81	5.03	«	4.87	«	«	«	0.2	«	«	«	Глобуловидная частица
	73.61	0.64	3.9	«	3.97	«	«	«	0.2	«	«	«	«
	50.97	0.57	21.09	«	14.5	4.27	«	«	1.95	«	«	«	Гидрослюда
	10.65	Не обн.	44.95	«	37.65	Не обн.	«	«	0.5	«	«	«	Каолинит
Беляк	5.51	Не обн.	49.52	0.24	27.12	4.97	Не обн.	«	Не обн.	«	«	«	Гидрослюда
	8.08	«	43.59	Не обн.	25.55	3.01	«	«	7.81	«	«	«	«
	14.51	«	41.13	«	23.26	3.33	«	«	5.91	«	«	«	«
	0.97	«	21.29	«	5.95	1.21	«	«	1.41	«	«	«	«
	0.33	«	18.7	10.55	Не обн.	1.95	«	«	2.13	«	«	«	«
	10.11	Не обн.	25.13	«	21.26	Не обн.	Не обн.	«	0.37	«	«	«	По площади 0.5 мм^2
	3.62	«	48.71	0.24	41.27	«	«	«	Не обн.	«	«	«	Каолинит
	36.38	1.62	23.12	1.92	22.99	«	«	«	«	0.46	«	«	«
	37.36	Не обн.	10.99	19.06	14.16	«	0.24	«	«	0.69	«	«	Смесь каолинита с оксидами железа

Примечание. Дефицит суммы обусловлен присутствием воды, не определяемой рентгеноспектральным методом

Таблица 4. Индексы кристалличности гетита в охрах по данным ИКС

Тип пигмента	Образец	$К_{ИКС}$
Охры коричневые	110103	4.9
	1/1	6.4
	Среднее	5.7±1.0
Охры желтые	101	8.6
	140211	8.2
	140407	7.9
	р3/12	9.0
	Среднее	8.4±0.5

Мессбауэровские спектры *желтых охр* показывают отчетливую секстетную сверхтонкую структуру, обусловленную Зеемановским расщеплением энергетических уровней ядер железа внутренними магнитными полями (рис. 8). Параметры секстетов (табл. 5) соответствуют эффективному значению напряженности

магнитного поля на ядрах ^{57}Fe H_{hf} = 380 кЭ для кристаллической магнитной фазы гётита (m). В полученных от желтых охр спектрах хорошо заметна асимметрия компонентов секстета с затянутыми к центру спектра хвостами, обусловленная наличием в охрах железооксидных частиц с пониженными значениями H_{hf}. На графике функции распределения магнитной сверхтонкой структуры главный узкий компонент занимает около трети общей площади, свидетельствуя в целом об относительно высокой степени окристаллизованности гётита (m). Асимметричный широкий компонент спектра отражает присутствие в желтых охрах примеси сильно диспергированного и полуаморфного гидрогётита (m), для которого характерны пониженные и сильно варьирующие параметры H_{hf}. В целом, на долю гётита и гидрогётита в рассматриваемых пигментных рудах приходится около 96% железа. Кроме секстетных компонентов, в мёссбауэровских спектрах желтых охр выявляется малоинтенсивный дублет, который можно отнести к наноразмерным фазам гётита-гидрогётита(s), находящегося в суперпарамагнитном состоянии. Как известно, такое состояние реализуется при комнатной температуре только для частиц железистых гидроксидов размером не более 20 нм [16]. В нашем случае на долю таких минералов в желтых охрах приходится не более 4% валового железа.

Мёссбауэровские спектры *коричневых охр* в основном соответствуют плохо окристаллизованному мелко- и ультрадисперсному гётиту-гидрогётиту (рис. 8). Для этого минерала характерны широкое варьирование параметров ЯГР-спектров и пониженное значение H_{hf}, что обуславливается, как известно, либо присутствием изоморфных примесей в гётите, либо высокой степенью фазовой дисперсности. Для рассматриваемого случая более вероятно последнее. На соответствующем графике значений H_{hf} наблюдаются две широкие моды и узкий экстремум с максимумом при 20 кЭ. Этот график в отличие от такового для желтых охр не включает область, типичную для полнокристаллического гётита(m). Следовательно, железооксидная фаза в коричневых охрах может быть определена как ультрадисперсный вплоть до нанометрового диапазона размеров индивидов плохо окристаллизованный гётит или гидрогётит. На долю такого минерала здесь приходится около 95 % валового железа. Остальное находится в составе наноразмерной суперпарамагнитной фазы гётита-гидрогётита (табл. 5).

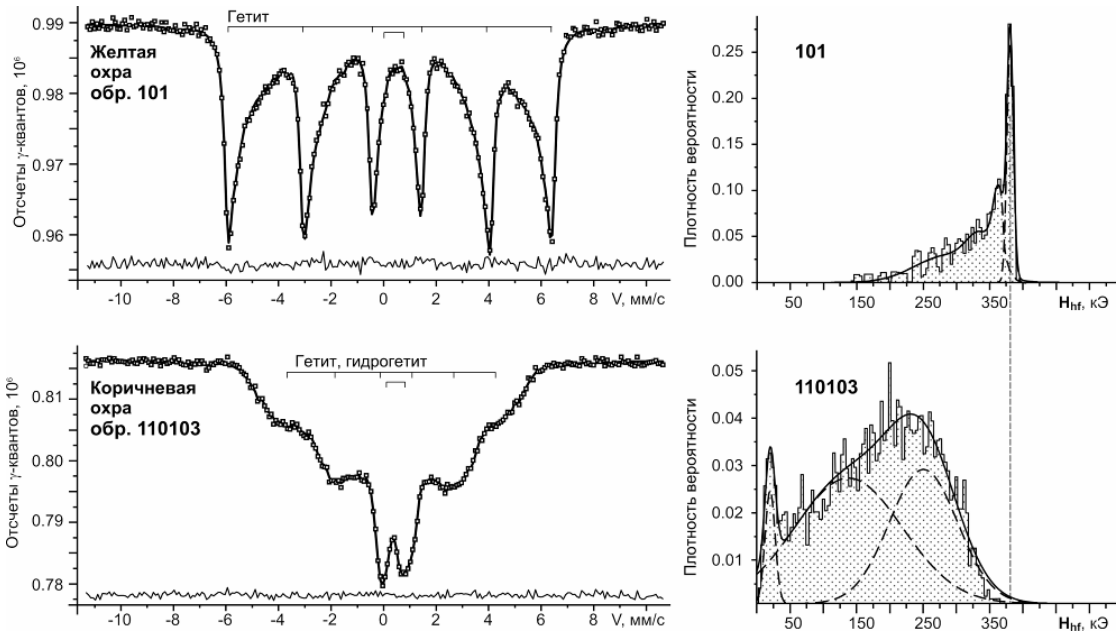


Рис. 8. Мёсбауэровские спектры (слева) и восстановленные распределения параметра магнитной сверхтонкой структуры – H_{hf} (справа), полученные от желтой и коричневой охр

Таким образом, по данным мёссбауэровской спектроскопии желтые охры могут быть определены как пигменты с несколько менее дисперсной и более окристаллизованной фазой гётита-гидрогётита, чем коричневые охры.

Турьиты демонстрируют мёссбауэровские спектры, переходные между выше охарактеризованными спектрами. В рассматриваемом случае (рис. 9), степень уширения полос в секстете гораздо выше, чем в спектрах желтых охр, но существенно ниже, чем в спектрах коричневых охр. График функции восстановленного распределения параметра магнитной сверхтонкой структуры асимметричен и не захватывает области полнокристаллического гётита с H_{hf} около 380 кЭ. Наиболее окристаллизованные крупные частички, присутствующие в турьитах, дают пониженное до 344 кЭ значение сверхтонких магнитных полей. Содержание таких частиц оценивается в 24 % (табл. 5). Остальной материал в этих пигментах, как и в коричневых охрах, представлен ультрадисперсным гётитом-гидрогётитом. Таким образом, по своим спектроскопическим свойствам, а, следовательно, по размеру индивидов и степени кристалличности оксидов железа турьиты являются промежуточными между коричневыми и желтыми охрами.

Бурые железняки, развивающиеся по турьитам и смешанным турьито-охристым рудам, характеризуются по сравнению с турьитами более низкой долей ультрадисперсного материала, приближаясь по

этому свойству к желтым охрам. Судя по ЯГР-спектрам (рис. 9), в бурых железняках имеются следы дисперсной фазы гематита с величиной H_{hf} более 500 кЭ, на которую приходится не более 4% общего содержания железа (табл. 5).

Таблица 5. Параметры мёссбауэровских спектров ^{57}Fe в природных железооксидных пигментах

Образец	Фазы	IS, мм/с	QS, мм/с	$H_{ср}$, кЭ	σ, кЭ	Вклад, %
р3/5 Турьит	Гётит(m)	0.32	–0.27	344	52	24
	Гётит(m)	0.32	–0.27	280	93	40
	Гётит(m)	0.32	–0.27	164	160	30
	Гидрогётит(s)	0.34	0.56	–	–	6
110103 Охра коричневая	Гётит(m)	0.30	–0.25	250	100	36
	Гётит(m)	0.30	–0.25	140	160	54
	Гидрогётит(m)	0.30	–0.25	20	15	5
	Гидрогётит(s)	0.32	0.74	–	–	5
101 Охра желтая	Гётит(m)	0.31	–0.26	380	10	29
	Гидрогётит(m)	0.31	–0.26	340	80	67.5
	Гидрогётит(s)	0.40	0.71	–	–	3.5
140211 Охра желтая	Гётит(m)	0.33	–0.27	380	20	32
	Гётит(m)	0.31	–0.26	350	40	30
	Гётит(m)	0.31	–0.26	300	100	38
	Гидрогётит(s)	0.4	0.7	–	–	<3
42 Бурый железняк	Гётит(m)	0.32	–0.27	330	42	20
	Гётит(m)	0.32	–0.27	290	70	32
	Гётит(m)	0.32	–0.27	200	130	45
	Гидрогётит(s)	0.34	0.56	–	–	3
32 Бурый железняк	Гематит (m)	0.32	–0.21	500	35	4
	Гётит (m)	0.32	–0.27	360	30	22
	Гётит (m)	0.32	–0.27	320	66	34
	Гётит (m)	0.32	–0.27	230	50	34
	Гидрогётит(s)	0.34	0.56	–	–	6
031902 Беляк	Гематит (m)	0.32	–0.21	496	12	40
	Гидрогётит(s)	0.30	0.72	–	–	16
	Слюды?	0.30	0.47	–	–	44

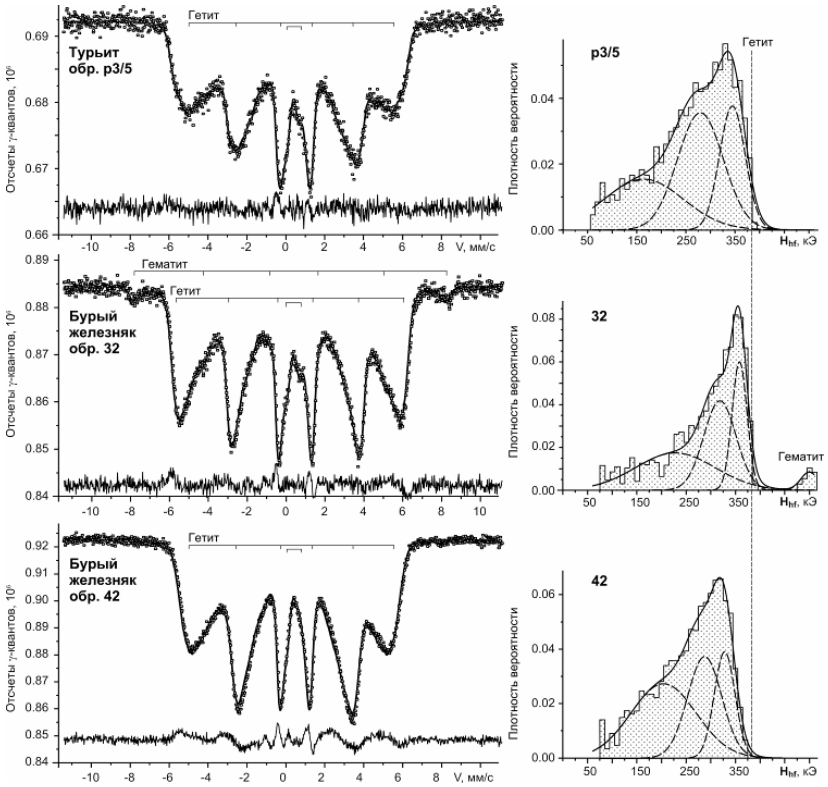


Рис. 9. Мёсбауэровские спектры (слева) и восстановленные распределения параметра магнитной сверхтонкой структуры секстетов (справа), полученные от турьитов и бурых железняков

Отличительной особенностью мессбауэровских спектров, полученных от *беляков* (рис. 10), является сочетание интенсивного дублета с секстетной структурой от ионов железа в гематите. В нашем случае компоненты секстета несколько уширены вследствие отклонения параметра H_{hf} от значения, соответствующего полнокристаллической фазе гематита (H_{hf} = 518 кЭ, [16]). В целом на такой гематит в изученных нами беляках приходится около 40% железа. В составе дублета можно видеть, по крайней мере, два компонента. Первый из них, относительно малоинтенсивный, имеет параметры, аналогичные параметрам дублетов в выше рассмотренных ЯГР-спектрах. Очевидно, что этот компонент и в беляках обусловлен ультрадисперсной суперпарамагнитной фазой гётита-гидрогётита (s). Второй, более интенсивный компонент дублета, для которого характерно значительно меньшее квадрупольное расщепление QS, отвечает ионам железа в слюдистых минералах. Доля такого железа в исследованных образцах беляков достигала 50%.

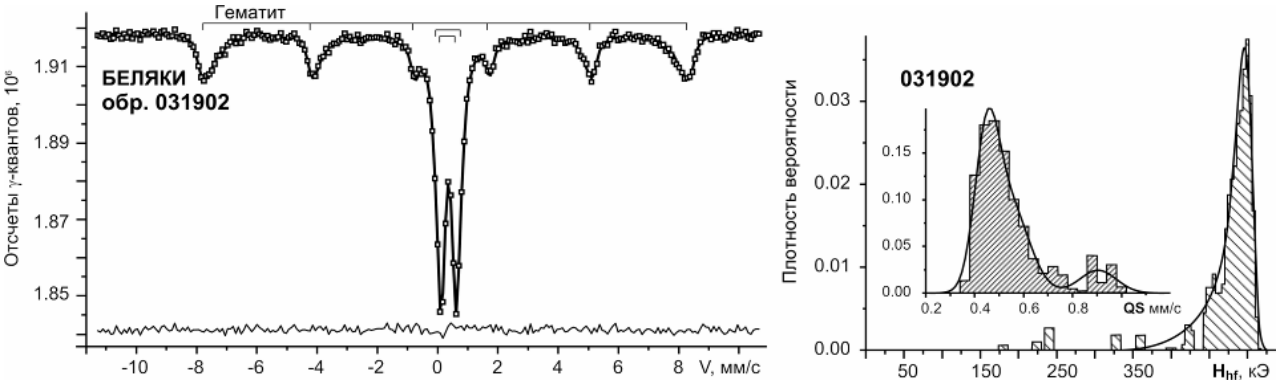


Рис. 10. Мёсбауэровский спектр (слева) и восстановленные распределения параметра магнитной сверхтонкой структуры – H_{hf} для секстетов (справа левее) и квадрупольного расщепления для дублетов – QS (справа правее) для беляков

Влияние обжига пигментных руд на их мёссбауэровскиие спектры было исследовано нами на примере желтых охр (рис. 11). Согласно полученным данным, в процессе нагревания происходит трансформация гётита и гидрогётита в гематит, степень завершенности которой, вероятно, прямо зависит от времени термического воздействия. В нашем случае при термическом модифицировании желтых охр в гематит перешло около 64% железа и пропорция между гематитовой и гётитовой фазам составила примерно 1.6.

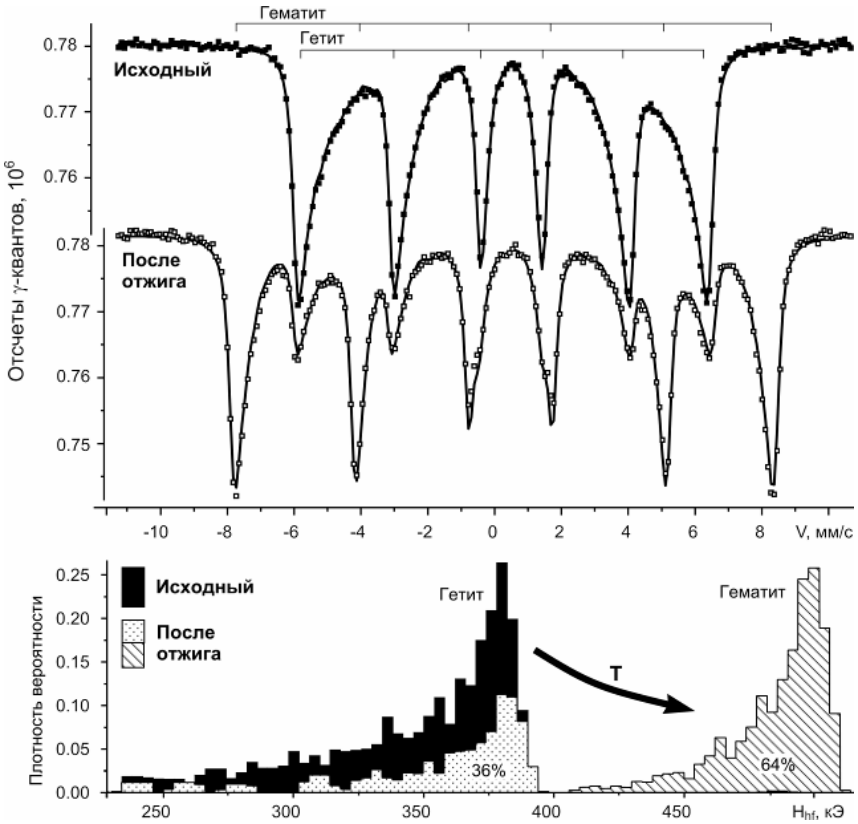


Рис. 11. Влияние обжига на мёссбауэровский спектр желтой охры

Заключение. Результаты комплексных минералогических исследований свидетельствуют о том, что природные железооксидные пигменты в Зигазино-Комаровском рудном районе на Южном Урале представляют собой закономерно-последовательную серию продуктов гидролитического разложения карбонатно-железистых протолитов. Судя по фазовому составу и физико-химическим свойствам оксигидроксидов железа, образование упомянутых руд происходило в последовательности: коричневые охры → турьиты → желтые охры → бурые железняки. Беляки являются побочным продуктом, образованном в коре выветривания за счет относительно маложелезистых карц-алюмосиликатных пород.

Важнейшие особенности пигментных руд обусловлены мезонанометровой дисперсностью, преимущественно глобулярной морфологией индивидов и низкой степенью кристалличности слагающих их железистых оксигидроксидных фаз. Можно с уверенностью предполагать, что увеличение размеров индивидов и степени кристаллического совершенства упомянутых фаз ведет к массовому преобразованию сферических форм полуаморфных оксигидроксидов в кристаллы FeOOH. Это приводит сначала к некоторому улучшению основных пигментных свойств (кроющей способности, интенсивности окрашивания), а в дальнейшем по мере кристаллического усовершенствования, укрупнения и агрегации индивидов гётита оборачивается превращением ценного пигментного сырья в рядовые бурожелезняковые руды.

Исходя из полученных данных, мы приходим к выводу, что качество природного пигментного сырья и получаемых из него ЛКМ зависят от следующих факторов:

1. Дисперсности индивидов оксигидроксидных фаз. В идеальном пигменте большинство индивидов должно находится в диапазоне 100–200 нм, предел – 600 нм. При увеличении размера большинства индивидов до 1 мкм и более наступает резкое ухудшение качества пигментов.

2. Степени огранения частиц – у более качественных пигментов резко преобладает глобулярная морфология железооксидных индивидов.

3. Степени кристалличности оксигидроксидов железа, с увеличением которой качество пигментов быстро падает.

4. Степени магнитного упорядочения красящего железооксидного вещества, обратно коррелирующейся с качеством пигментного сырья.

Авторы выражают свою глубокую благодарность Е.А. Голубеву, М.В. Горбунову, М.Ф. Самотолковой, Ю.С. Симаковой и В.Н. Филиппову за сотрудничество и помощь в исследованиях.

Работа поддержана интеграционным проектом 09-И-45-3002 программ научных исследований УрО РАН и грантом президента РФ для поддержки ведущих научных школ НШ-7198.2010.5.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Арютина В.В., Егорова Н.Г., Беляев Е.В.* Перспективыосвоения и расширения МСБ природных пигментов ЮФО // Разведка и охрана недр. 2009. № 8. С. 17–22.

2. *Силаев В.И., Зарипова Л.Д., Назарова Г.С.* Закономерности ожелезнения продуктов зрелого гипергенеза по данным мёссбауэровской спектроскопии // Геология европейского севера России. Сб. 4. Сыктывкар, 1999. С. 88–101.

3. *Mørup S., Ostenfeld C.W.* On the Use of Mössbauer Spectroscopy for Characterisation of Iron Oxides and Oxyhydroxides in Soils // Hyperfine Interactions. 2002. V. 136. P. 125–131.

4. Супермагнитные нанокластеры g-Fe_2O_3 в силикатных матрицах / *Максимов Ю.В., Суздалев И.П., Икорский В.Н. и др.* // Неорганические материалы. 2006. Т. 42. № 4. С. 430–433.

5. *Berry F.J., Helgason Ö.* Mössbauer spectroscopic properties of tin-doped iron oxides // Hyperfine Interactions. 2000. V. 126. P. 269–275.

6. *Николаев В.И., Русаков В.С.* Мессбауэровские исследования ферритов. М.: Изд-во МГУ, 1985. 224с.

7. *Грановская Н.В., Кочергин А.В., Шефер В.А.* Новые минеральные пигменты // Лакокрасочные материалы. 1997. № 7–8. С. 24–26.

8. *Грановская Н.В., Кочергин А.В, Шефер В.А.* Природные пигменты для объемного окрашивания // Строительные материалы. 1998. № 6. С. 29–30.

9. *Кочергин А.В., Грановская Н. В., Шефер В.А., Чернов А.Л.* Природные пигменты и наполнители Башкортостаана – состояние МСБ и перспективы освоения // Отечественная геология. 2000. № 3. С. 3–7.

10. *Кочергин А.В.* К проблеме генезиса плотных и дисперсных оксигидроксидных руд железа Зингазино-Комаровского рудного поля // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении: Труды Научных чтений памяти П. Н. Чирвинского. Вып. 11. Пермь: Изд-во Пермского ун-та, 2008. С. 230–237.

11. *Кочергин А.В.* Взаимоотношения и последовательность образования железоокисных пигментных руд ЗКРР // Руды и металлы. 2008. № 6. С. 55–61.

12. *Плюснина И.И.* Инфракрасные спектры минералов. М. Изд-во МГУ, 1976. 175 с.

13. *Плюснина И.И.* Модификационные превращения и кристалличность кварца и халцедона // ДАН СССР. 1978. Т. 240. № 4.

14. *Alberto H.V. et al.* Analysis of Mossbauer spectra of silicate glasses using a two-dimensional Gaussian distribution of hyperfine parameters // J. Non-Cryst. Solids. 1996. V. 194. P. 48–57.

15. *Grave E. D. et al.* An 57Fe Mossbauer Effect Study of Poorly Crystalline □-FeOOH // Phys. Chem. Minerrals. 1986. V. 13. P. 61–67.
16. *Murad E.* Clays and clay minerals: What can Mossbauer spectroscopy do to help understand them? // Hyperfine Interactions. 1998. V. 117. P. 39–70.

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ТРУДНООБОГАТИМЫХ ЖЕЛЕЗИСТО-МАРГАНЦЕВЫХ ОХР СРЕДНЕГО ТИМАНА

Лебедев В.А.[1], Яшинькина А.А[2], Землянский В.Н.[2], Довжикова Е.Л.[2]

[1] ООО «Геолог-1», Ухта
[2] Ухтинский государственный технический университет, Ухта; zav_miggg@ugtu.net

Первые сведения о возможных промышленных кондициях марганцевых руд с обоснованием теории гипергенного накопления марганца в латеритных разрезах на разведываемых месторождениях Ворыквинской группы связано с массовыми поисками, оценкой и разведкой на Среднем Тимане бокситов девонской латеритной формации с разнообразным комплексом лабораторно-аналитических работ.

В геоморфологическом плане она приурочена к заболоченной, слабо наклоненной к северо-востоку закарстованной равнине с абсолютными отметками 273-320 м, примыкающей по тектоническому уступу к крупному на Тимане выступу фундамента – Четласскому Камню с абсолютными отметками для Тиманского Кряжа 456-471 м [1].

В геологическом строении района участвуют породы средне-рифейского комплекса, образования девонской формации коры выветривания и палеозойские терригенные, вулканогенно-осадочные и карбонатные отложения платформенного чехла, а на площади работ - предположительно и палеоген-неогеновые отложения, повсеместно перекрытые четвертичными осадками. Рифейские и палеозойские толщи пронизаны разновозрастными основными - ультраосновными магматическими образованиями и сопутствующими щелочными метасоматитами (рис. 1).

Рифейский комплекс пород представлен на площади работ метаморфизованными отложениями двух контрастных в литологическом отношении серий: среднерифейской четласской и верхнерифейской быстринской. Они включают:

- - кварциты и кварцито-песчаники четласской серии (R_2ct);
- - глинистые и карбонатно-глинистые породы ворыквинской свиты (R_3vr);
- - карбонатные и глинисто-карбонатные породы ворыквинской и павьюгской свит (R_3vr-pv);
- - филлитовидные, прослоями углистые, слабо известковистые сланцы паунской свиты (R_3pn).

По условиям формирования и локализации переотложенные марганценосные разности относятся к инфильтрационно-карстовым и характеризуются неоднократной мобилизацией и переотложением гидроксидов марганца, железа.

Породы быстринской серии представлены кристаллическими мраморизованными доломитами, нередко полосчатыми, за счет неравномерной примеси глинистых минералов. Гематит встречается также в виде хорошо ограненных кристаллов размером до 0,8 мм, непрозрачной или полупрозрачной красновато-вишневой окраски, лимонитизированной примеси. Наблюдаются скелетные формы кристаллов гематита в доломите (рис. 2).

Измененный, обохренный доломит имеет коричневый цвет в проходящем свете, кавернозную текстуру, с отдельными обособлениями, сложенными минералами марганца размером до нескольких мм (рис. 3).

Отдельное обособление представлено крупнокристаллическим чистым кальцитом, светло-зеленым пластинчатым или радиально-лучистым хлоритом с низкими аномально-синеватыми цветами интерференции. Охристые глины сложены мелкими (менее 0,1 мм) неправильно округлыми обособлениями непрозрачных минералов марганца, сцементированных чешуйчатым агрегатом глинистых минералов, бурых в проходящем свете (рис. 4).

Оксиды и гидроксиды железа представлены минеральными формами, среди которых резко преобладают лимонит, гетит и гематит, как наиболее устойчивые в продуктах коры выветривания. Они образуются на ранних (окислительных) стадиях выветривания и благодаря своим сильным хромоформным свойствам быстро окрашивают выветривающиеся породы в характерные буро-ржавые, красные, вишневые тона. В окислительной обстановке, в зависимости от влажности и температуры среды, гидроксиды железа способны переходить из более водонасыщенного состояния (гидрогетит, лимонит) в свободные устойчивые окислы (гематит), которые часто накапливаются в верхних зонах коры выветривания. Такие сильно железистые панцири (кирасы) с содержанием Fe_2O_3 до 58-65% достигают значительной мощности (3,5-5,0 м) и бронируют профили выветривания от последующей эрозии в современных тропиках. Кирасированные разрезы (42-63% валового железа) локально сохраняются и на Среднем Тимане при рядовых содержаниях железа в бокситах от 18-20 до 32-35% и средних по подсчетным блокам глиноземных руд на месторождениях Ворыквинской группы на уровне 26-28%. Помимо сплошной объемной окраски выветрелых пород, минералы железа дают собственные скопления и выделения разной формы, размеров и строения: от полных псевдоморфоз по

первичным железистым минералам (пириту, магнетиту, ильмениту) до натечных агрегатов, дисперсных корок в порах и пустотах микропрожилков. Стяжения лимонита, гидрогетита, гетита достигают 5-7 см в диаметре, имеют тонкозональное строение и часто перекрыты устойчивой гематитовой корочкой, с поверхности предохраняющей их от разрушения [2, 3].

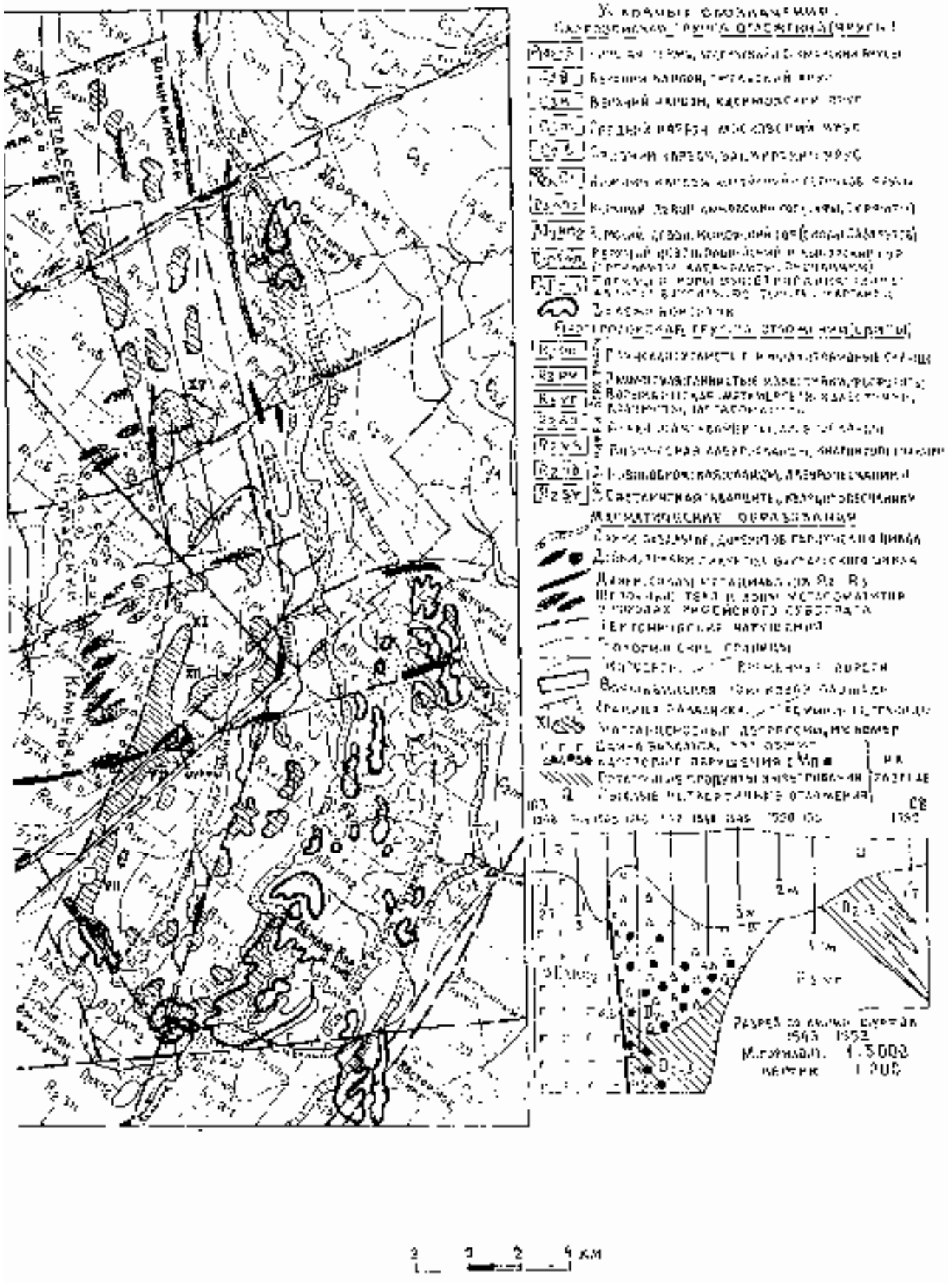


Рис. 1. Обзорная геологическая карта Ворыквинского рудного узла и марганценосных депрессий Среднего Тимана. Масштаб 1:200 000

Гематит, несмотря на широкое распространение в отдельных бокситоносных разрезах, редко переходит в хорошо раскристаллизованное состояние – в дисперсно-микрозернистые массы, прожилки, корки в пустотах с металлическим и полуметаллическим блеском.

Гетит является вторым по распространению железистым минералом девонских бокситоносных кор выветривания и содержит примесь избыточного (свободного) в профиле выветривания глинозема (до 8-12%) и относится к алюмогетиту. Обычны игольчатые и тонкопластинчатые выделения гетита, особенно во вторичных прожилках и в пустотах при размерах кристаллов до 0,3-0,7 см.

Рис. 2. Шлиф 8к-1-2. Скелетные формы кристаллов гематита. В центре развивается кристаллический кальцит. Ув.25. Без анализатора

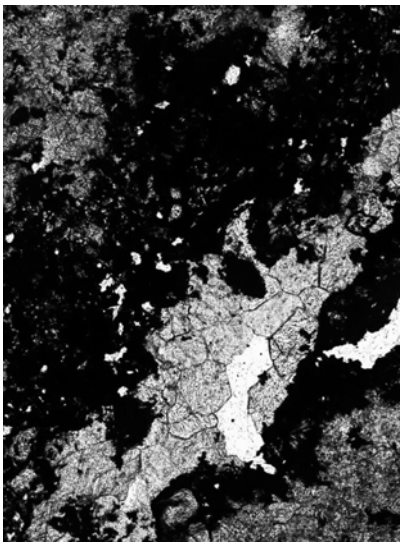


Рис. 3. Шлиф 8к-1-3. Обособление, сложенное кальцитом и минералами марганца. Ув. 25. Без анализатора

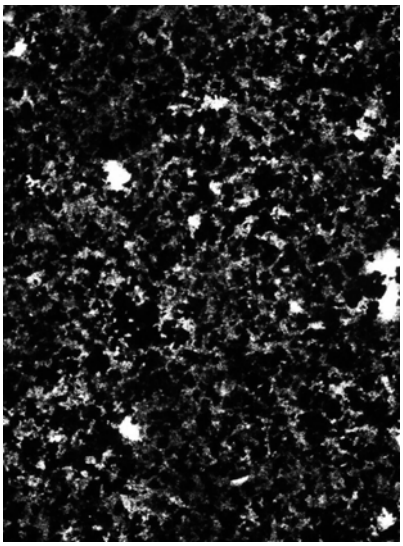


Рис. 4. Шлиф 2к-4. Охристая глина. Ув. 25. Без анализатора

В кристаллических щетках отмечается ассоциация гетита и гематита с кальцитом, анкеритом, сидеритом, которые иногда заполняют межзерновое пространство.

Часто гидроксиды железа подчеркивают зональность переотложенных карбонатов, придавая им контрастность. В зоне окисления углистых сланцев характерно псевдоморфное развитие гетита, гидрогетита и лимонита по пириту – доля псевдоморфоз составляет 40-30% общего содержания железистых гидроксидов. В бокситовой зоне с гидроксидами железа ассоциируют повышенные примеси ванадия, скандия и титана.

Лимонит, как полиминеральный, тонкодисперсный агрегат из смеси оксидов и гидроксидов железа, встречается в кроющих отложениях, вплоть до современных озерно-аллювиальных. Его содержания максимальны в корах выветривания, близко переотложенных обломочно-железисто-глинистых осадках и рассеяны в более молодых отложениях. Лимонит входит часто в основные минералы шлиховых ассоциаций терригенной кровли и представлен крепкими бобовинами и окатанными зернами класса от 0,5 до 2,0-5,0 мм. В рыхлых продуктах выветривания марганценосных депрессий восточного склона Четласского Камня характерны обильные выделения лимонита в смеси с гидроксидами марганца. Преобладание лимонита подчеркивается своеобразной желто-оранжевой, охристо-оранжевой окраской продуктов выветривания с темно-коричневыми тонами в марганцевистых охрах. В протолочках таких охр более половины тяжелого концентрата (70-80%) распределено практически поровну между лимонитом (40-50%) и гидроксидами марганца (30-36%) при содержании псевдоморфоз по пириту и магнетиту до 12-14%. В их составе, наряду с лимонитом, присутствуют гидрогетит, гетит и в примесях – гидроксиды марганца (псиломелан - вад). Примечательно присутствие в некоторых марганценосных карстовых депрессиях аутигенно-кристаллического и «пиритного» золота, зачехленного в марганцево-железистые «рубашки» и аналогичного золоту черных сланцев.

Большинство железистых минералов кор выветривания и продуктов переотложения относятся к природным хромофорам и вызывают сильные пигментные свойства образований. В природных разрезах преобладают красные, вишневые, бурые и охристые окраски; железистые разности бокситов, аллитов, глин, охр относятся к сильно марким, активно впитывают влагу и легко растираются в сухом состоянии.

Оксиды и гидроксиды марганца отличаются в подошве бокситоносных кор выветривания глинисто-карбонатного рифейского субстрата, в зонах обохривания магматических и метасоматических пород (от пикритов, метабазитов, карбонатов до щелочных метасоматитов), но более характерны в карстовых образованиях по марганценосным карбонатным толщам вдоль Четласской зоны глубинного разлома. К наиболее распространенным марганцевым минералам среднетиманских кор выветривания относятся псиломелан-вады, пиролюзит, голландит и более редкие вернадит, тодорокит, рансьеит, криптомелан,

ранселлит, асболан. Почти все минералы данной группы, кроме пиролюзита, являются гидроксидами сложного состава с разными присадками (кальций, калий, магний, барий, кобальт, редкие элементы). Сродство марганцевых оксидов и гидроксидов с железистыми весьма велико, что дает их совместное срастание, хотя по восприимчивости к кислороду марганец более сильный оксидант. Этот фактор отражается на способе переработки и трудной обогатимости железо-марганцевых образований.

Первичные карбонаты марганца сохраняются или переотлагаются в новых формах на участках затрудненной аэрации и слабой фильтрации.

Гипергенные выделения марганца изучались попутно по бокситоносным профилям выветривания Ворыквинской группы месторождений и в 1995-2002 гг. при специализированных поисково-оценочных работах на марганец восточного склона Четласского Камня (Верхне-Ворыквинская площадь в верховьях рек Павьюга, Косьель, Ворыква и на Светлинской площади). Были выявлены примазки марганца по трещинам карбонатных пород в виде черных налетов на крупных обломках и реликтах рифейского карбонатного субстрата. Затем были отмечены более крупные марганцевистые линзы и прослойки в виде выдержанных, но маломощных горизонтов (0,1-0,35 м) в подошве брекчий площадных карстовых депрессий или на контакте с железистыми продуктами выветривания. Совместно с глиноземистыми минералами марганцевые встречаются только как примесные и в небольших количествах (до 2,5-3,5%) MnO в отдельных пробах бокситов Верхне-Ворыквинской, Центральной и других залежей, свидетельствуя о разделении марганца и алюминия в профиле выветривания и связи марганца с ранними окислительными стадиями. Это объясняется быстрым растворением карбонатов марганца, железа и сильным оксигенным свойством марганца, который ступенчато окисляется (до 2-х и 4-х валентного) раньше железа. Отличие марганца от железа в зонах выветривания заключается в том, что обезвоженный оксид железа (гематит) становится труднорастворимым и накапливается в верхних горизонтах профиля выветривания, где обезвоживание максимально (кираса).

Гипергенные скопления марганца на Среднем Тимане связаны с выветриванием первично марганценосных пород рифейского основания, отличающихся структурно-текстурным разнообразием прибрежно-рифовых фаций, но малыми примесными содержаниями марганца (до 2,5-4,2% MnO). Преобладающая форма первичного марганца – родохрозит, слагающий до 8-12% породы. Минералы марганца в продуктах выветривания относятся к дисперсно-микрозернисто-агрегированным, плохо раскристаллизованным и дают совместные с гидроксидами железа землисто-порошковые массы, микропрожилки, дендриты по трещинам коренного субстрата. Окраска большинства выделений охристо-буро-коричневая до темно-коричневой, черной. В глинистых продуктах с примесью лимонита она ярко-желтая, охристо-оранжевая. Среди желваков марганценосных депрессий и карстовых воронок выделяются железистые, железисто-марганцевые и чисто марганцевые размером 3,5-5,0 см.

Марганцевые желваки серой, черной окраски представляют собой почковидные и неправильные стяжения псиломелана, криптомелана, голландита с незначительной примесью гидрогетита. Желваки распределены в рыхлых охрах и железисто-глинистых продуктах выветривания неравномерно – вдоль крупных трещин и каналов фильтрации карстовых вод, часто скапливаясь в придонной зоне карста и рыхлых продуктах обрушения. В существенно марганцевых желваках примесь валового железа не превышает 8-10%, а концентрации марганца достигают 65-78% при содержании 2,3-3,1% кремнезема и 3,4-4,3% глинозема.

Железисто-марганцевые стяжения встречаются более часто, чем марганцевые и отмечаются тонким чередованием железистых и марганцевых концентратов. Овоидная текстура железисто-пиролюзитовой руды представлена на рис. 5.

Разные по составу концентраты различаются примесями: в железистых больше титана и алюминия, иногда ванадия; в марганцевых – кобальта и никеля. Их мощность составляет доли мм. Пример железисто-марганцевых желваков карстовых разрезов подтверждает наличие гетит-гематитовых концентров с усилением накопления железа на поздних стадиях выветривания. В группу железисто-марганцевых образований входят также легкие пористо-порошковые, слабо скрепленные массы (охры) пятнистой, брекчиевидной текстуры с присыпкой известково-доломитовой муки. В них основными марганцевыми минералами являются псиломелан и вернадит, примесными - криптомелан-голландит, рансьеит, пиролюзит; из минералов железа преобладает гидрогетит, встречаются лимонит, гетит. Соотношения железистых и марганцевых минералов близкие (до 50-55%), но невыдержанные. В охрах чаще присутствуют минералы железа. Своеобразие железисто-марганцевым охрам придают их высокая микропористость (30-45% по объему), маркость, дисперсное состояние и низкая прочность – перетирание в «пудру».

При рыхлом и полурыхлом состоянии марганценосные карстовые продукты выветривания являются инфильтрационно-аутигенными образованиями, сохраняющимися по месту начального формирования и обрушения. Среди них наиболее темные сильно омарганцеваны; желто-оранжевые, охристо-желтые образования содержат лимонит, каолинит и дисперсное глинистое вещество. Желто-оранжевые глины содержат всего 5-9% MnO, 8-18% Fe_2O_3 и отмечают карстовый разрез по мощностям до 15-28 м.

Природные ассоциации марганцевых минералов сложные, а выделения разнообразны и характеризуют условия их накопления. Псиломелан присутствует во всех типах руд и желваков, микрозернистого, иногда тонкоплитчатого состояния. Он часто срастается с вернадитом, гидроксидами железа, каолинитом, гидрослюдами. Заметны присадки в его агрегатах кремния, алюминия, железа, связанные с механической примесью кварца, каолинита, гетита, попадавшие в трещины с карстовыми потоками. Концентрически-полосчатые стяжения и скрыто-кристаллические выделения псиломелана (рис. 6, 7).

В плотных кусках и желваках псиломелан является цементом, активно корродируя кварц и проникая по трещинам в нем, что типично для реликтового, покрытого сплошными железисто-марганцевыми пленками, а не перемещенного, кварца. Сплошные массы псиломелана редки и маломощны, хотя по содержанию это основной минерал марганца.

Рис. 5. Овоидная текстура железисто-пиролюзитовой руды с кварц-кварцитовыми и гематитовыми «затравками» овоидов. Шурф 495. Уменьшение ×2

Рис. 6. Крупное концентрически-полосчатое стяжение псиломелана с включениями глинистого вещества и гематитовыми корками (в центре). Натур. величина. Шурф 495

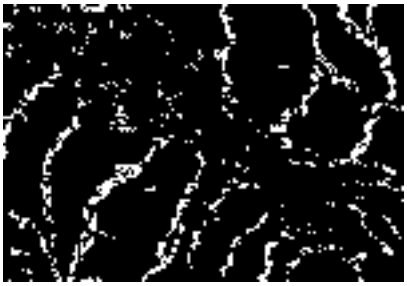


Рис. 7. Скрытокристаллические выделения псиломелана (1) с трещинами усыхания, выполненными криптомеланом (белый). Аншлиф, увеличение ×30.Скв 44К

Вернадит - тонкокристаллический гипергенный минерал карстовых охр и глин с частыми примесями металлов и различным гидронасыщением. Почти постоянный, но не основной минерал сажистых, порошковых и землистых скоплений псиломелана, ассоциирует с гетитом, гидрогетитом, лимонитом, глинистыми новообразованиями, цементируя микрообломки и свалы карстовых полостей. Он является вмещающим для тонкочешуйчатого и пластинчатого рансьеита. Структура минерала несовершенная. Вернадит чаще образуется при быстром окислении Mn^{2+} до Mn^{4+} и является промежуточной фазой к пиролюзиту.

Рансьеит (с примесью кальция) возникает при разложении и окислении карбонатов марганца (родохрозита, манганокальцита, манганодоломита), ассоциируя с псиломеланом, вернадитом, гидрогетитом, каолинитом, редко с минералами свободного глинозема. Он развит в глиноподобных массах нижней части марганценосных разрезов, иногда цементируя придонные карстовые охры, проникает в трещины и поры коренного субстрата. Размер пластинок 0,05 – 0,2 мм, редко крупнее. Распределение минерала неравномерное, чаще придонно-трещинное.

Криптомелан–голландит (калиевая и калиево-бариевая разновидности) встречаются в тесных срастаниях друг с другом и постоянно с преобладающим псиломеланом. Развиты в колломорфно-натечных агрегатах сложного строения. При микрозондировании отмечаются точечные аномалии фосфора, железа. Доля криптомелана в отдельных обломках и желваках достигает 10-20%, соотношения с остальными минералами сложные.

Пиролюзит редок в самостоятельных выделениях несмотря на то, что его примесь фиксируется в марганцевых, железисто-марганцевых стяжениях больших количествах в охрах и в черных порошковато-сажистых массах. Чистым пиролюзитом сложены присыпки и напыления на многих марганцевых, железисто-марганцевых и железистых желваках. Они образуются при дополнительном окислении и раскристаллизации более ранних марганцевых скоплений. По ряду разрезов и выделений вероятна кристаллизация пиролюзита в пустотах и трещинах. Ромбическая модификация пиролюзита (рамсделлит) относится к метастабильной в зоне гипергенеза и быстро переходит в классический пиролюзит.

Отмеченные формы распределения и соотношения основных минералов марганца по разрезу обязаны местным инфильтрационно-карстовым процессам и не связаны с седиментогенезом.

Асболан приобретает интерес как примесь в рыхлых и порошковых марганцевистых и железисто-марганцевистых скоплениях.

Часть железисто-марганцевых выделений (до 15%), особенно в глинистых продуктах выветривания, относится к рентгено-аморфным с трудно диагностируемым минеральным составом при изменчивом соотношении железа, алюминия и марганца. Рентгено-аморфные фазы (раф) встречены в приразломно-Четласских депрессионно-карстовых образованиях и в бокситоносных разрезах Среднего Тимана и в составе собственно бокситов (до 15-20% раф). Их химический состав различается соотношением железа, марганца, алюминия и титана - с преобладанием первых двух в железисто-марганцевых разрезах.

Минералы марганца, особенно в смеси с оксидами железа присутствуют в кровле бокситовых месторождений в виде устойчивых пленок на зернах кварца и валунах кварцито-песчаников в базальных конгломератах. В переотложенном виде встречены железисто-марганцевые желваки и их почти неокатанные фрагменты размером 0,5-0,7 см. В тяжелой фракции кроющих песчаников содержится от 8 до 25% сростков марганцевых и железистых минералов (пиролюзита, псиломелана и лимонита), их полуокатанных фрагментов с наличием рансьеита, голландита. Позднедевонские терригенно-глинистые и глинисто-карбонатные отложения

почти не содержат переотложенных марганцевых минералов и отражают полную перекрытость гипергенно-карстового покрова. Марганцево-железистые сростки появляются вновь в больших количествах (до 4-12 втф) только в рыхлом четвертичном чехле по обрамлению вскрытых бокситовых и железисто-марганцевых залежей.

Исходя из этого, можно констатировать, что развитие охристо-марганцевых и железисто-бокситовых профилей выветривания и связанных с ними минералов железа, алюминия, подтверждает совместное или раздельное (по площади и разрезу) формирование бокситов и железисто-марганцевых охр в зависимости от состава исходного субстрата, как источника природных пигментов. Темные микрозернистые срастания, желваковость, тонкая концентричность, неоднородность состава железо-марганцевых руд Среднего Тимана объясняют трудность их переработки и обогащения при раскрытии перечисленных минералов традиционными методами, присущими сырым марганцевым рудам (гравитационным, магнитным и флотационным способами).

Ранее проведенными исследованиями марганцевых руд Светлинской площади Среднего Тимана, связанными с корами выветривания девонско-палеогенового возраста, установлено, что их формирование происходит как в результате преобразований слабоупорядоченных оксидов марганца с течением времени, так и в результате бактериальной деятельности микроорганизмов [4, 5].

Исходя из результатов ранее проведенных в лаборатории ООО «НВП Центр-Эста-гео» (г. Москва) по заказу ООО «Геолог - 1» поисковых технологических исследований окислительных железисто-марганцевых руд, следует добавить, что они относятся к труднообогатимым из-за их текстурно-структурных особенностей строения, пространственного распределения минеральных включений марганца и железа в процессе рудообразования и требуют совершенствования комбинированных технологий их переработки и обогащения в дальнейших исследованиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лебедев В.А., Землянский В.Н., Яшинькина А.А. История изучения геологического строения Ворыквинской марганценосной площади Среднего Тимана // Освоение минеральных ресурсов Севера: проблемы и решения. Труды 8-ой международной научно-практической конференции. Воркута, 2010. Т.2. С. 461-464.
2. Копейкин В.А., Лебедев В.А. Накопление и вынос железа в процессе выветривания / Геохимия. №9. 1985. С. 1370-1379.
3. Беляев В.В., Яцкевич Б.А., Швецова И.В. Девонские бокситы Тимана // Сыктывкар: изд. ИГ КНЦ УрО РАН, 1997. 188 с.
4. Лысюк Г.Н. Минералогия железисто-марганцевых кор выветривания приполярного Урала и Тимана // Геология и минеральные ресурсы северо-востока России: Материалы XIII Геологического съезда РК. Т.4. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 1999. С. 55-58.
5. Лысюк Г.Н. Минеральный состав марганцевых руд Среднего Тимана // Геология и минеральные ресурсы европейского северо-востока России: материалы XV Геологического съезда Республики Коми. Т.3. Сыкывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2009. С. 218-220.

СОРБЦИОННЫЕ ТИПЫ ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫХ ОБРАЗОВАНИЙ МИРОВОГО ОКЕАНА

Новиков Г.В.

Учреждение Российской академии наук Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Москва;
gvnovikov@yandex.ru

Введение

Одна из ключевых проблем океанского железомарганцевого минералообразования - установление форм нахождения и механизмов концентрирования ионов металлов в ультрадисперсных рудных минералах марганца и железа – продолжает оставаться актуальной. Исходя из особенностей океанской среды, совершенно очевидно, что возможны только два механизма накопления ионов металлов рудными минералами ЖМО – *соосадительный* и *сорбционный*. В [1] была показана принципиальная возможность соосаждения катионов тяжелых металлов – Mn^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Ba^{2+}, Pb^{2+} - при окислительно-осадительном процессе образования гидратированного диоксида марганца $MnO_2 \cdot nH_2O$ (в общем виде). Однако учитывая рассеянный характер распространения ионов металлов, крайне низкие ($n \cdot 10^{-6}$ г/л и меньше) их концентрации в океанской воде и интенсивный гидродинамический режим, представляется маловероятным, что в момент образования $MnO_2 \cdot nH_2O$ в микрозоне реакции будут находиться указанные катионы металлов.

Сорбционный механизм концентрирования ионов металлов рудными минералами железомарганцевых образований (ЖМО) представляется наиболее вероятным и практически достижимым, тем более что геологически длительный процесс их формирования должен достаточно хорошо коррелировать с кинетикой

поглощения ионов металлов. Это теоретическое положение постулируется во многих работах [2-12], в которых, тем не менее, не приводится ни одного экспериментального доказательства в его пользу. Экспериментальные работы [13-26 и др.] носили несистемный характер, проводились на ограниченном количестве образцов конкреций (в основном) и корок, во многих из них отсутствовали достоверные данные по минеральному составу ЖМО. Авторы исследований сделали первые шаги в данном вопросе, но им не удалось получить ответы на поставленную выше проблему.

В результате многолетних (более 25 лет) систематических экспериментальных исследований автором настоящей статьи были изучены химический и минеральный состав разных генетических типов ЖМО мирового океана и разработаны методы оценки их сорбционных свойств [27], что позволяет представить полученные материалы в обобщенном виде.

Экспериментальные исследования

Объектами изучения являлись все разновидности железомарганцевых образований: конкреции (ЖМК), микроконкреции (МК), кобальтомарганцевые корки (КМК), корковые конкреционные образования (ККО), низкотемпературные гидротермальные образования, представленные либо марганцевыми корками (НГМКр), либо железистыми охристыми отложениями (НГЖО). Конкреции были представлены диагенетическими ($ЖМК_Д$) и седиментационными ($ЖМК_С$) разностями.

Сорбционная типизация ЖМО океана основана, прежде всего, на преобладающих в них рудных Mn- и Fe-минералах (ассоциациях минералов) [28], а также по частоте встречаемости их в ЖМО. Нами выделено восемь сорбционных типов ЖМО, из которых пять марганцевых и три железистых (табл. 1). К первым относятся вернадитовый, бузеритовый, бузерит-бернессит-асболановый, бернесситовый и тодорокитовый. Кроме того, тодорокит-асболановая ассоциация, слагающая в основном приядерную зону ЖМК мощностью не более 10 мм, отнесена нами условно к сорбционному подтипу. В случае с микроконкрециями выявить отдельные сорбционные типы практически не представляется возможным из-за наиболее их полиминерального состава среди всех генетических типов ЖМО. К железисто-сорбционным типам ЖМО относятся гетитовый, ферригидритовый и гематитовый.

Среди всех установленных сорбционных типов ЖМО первостепенное значение, с практической точки зрения, имеют вернадитовый и бузерит-бернессит-асболановый типы, что связано с огромными запасами ЖМК, КМК И ККО в Мировом океане. Бузеритовый тип сорбента имеет, скорее всего, второстепенное значение, поскольку встречен только в диагенетических конкрециях Гватемальской и Перуанской (в меньшем количестве) котловин.

Железомарганцевые образования, как и любой другой природный сорбент, характеризуются набором структурных и ионообменных характеристик, наиболее значимые из которых рассмотрены ниже.

Структура рудных Mn-минералов-сорбентов (табл. 1): вернадита, бузерита-I, бернессита, асболан-бернессита, асболана – слоистая, тодорокита – туннельная; Fe-минералов: гетита, ферригидрита – слоистая, гематита – координационная, являющаяся наиболее упорядоченной из всех выше перечисленных [29, 30].

Пористость сорбционных типов ЖМО. Из экспериментальных данных, полученных нами при снятии изотерм адсорбции азота [31], вытекает, что по величинам удельной поверхности ($м^2/г$) ЖМО разбились на четыре группы: первая - тодорокит-асболан-бузеритовый подтип - 64.6-71.8; вторая - бузерит-бернессит-асболановый тип - 107-120; третья - бузеритовый тип - 165-175; четвертая - вернадитовый тип - 290-340 $м^2/г$ (табл. 2).

Изученные сорбционные типы ЖМО обладают сильно развитой капиллярно-пористой структурой и характеризуются наличием в их структуре трех разновидностей пор – микро-, мезо- и макропор, занимающих различные объемы, то есть являются смешанопористыми образованиями (табл. 2) [31]. Суммарный объем пор вернадитового сорбента значительно превосходит объем пор других сорбционных типов ЖМО – 42-45% и 16.6-26.5%, соответственно. В вернадит-сорбционном типе преобладают мезопоры, доля которых составляет 57-60%, в остальных Mn-сорбционных типах она составляет 43-5 %. Доля микропор в вернадитовом типе значительно превосходит долю макропор – соответственно 32-35% и <10%. В бузерит-бернессит-асболановом и бузеритовом сорбционных типах наблюдается обратная зависимость; в тодорокит-асболан-бузеритовом подтипе количество мезо- и макропор приблизительно равное – 47.6% и 43.4% соответственно, а количество микропор составляет 9.0% (табл. 2). Дифференциальные кривые, полученные по данным ртутной порометрии, показывают, что капиллярно-пористая структура всех ЖМО-сорбентов обладает полимодальным характером распределения пор по размерам с преобладанием мезопор с эквивалентными радиусами мелкой разновидности – до 100 Å. Кроме того, в вернадит-сорбционном типе характерно наличие микропор с радиусами 12-15 Å, тогда как в других ЖМО-сорбентах они отсутствуют.

Таблица 1. Структурные и химические характеристики рудных минералов-сорбентов железомарганцевых образований Мирового океана

Генетический тип ЖМО	Тип сорбента	Основные минералы-сорбенты	Структура минералов	Структурные позиции обменных катионов металлов	Степень упорядочения структуры		Обменная емкость, мг-экв/г, по катионам металлов		Рабочий интервал растворов	
					В слоях	В чередовании слоев	Щелочных M^+	Тяжелых M^{n+}	pH	t,°C
$ЖМК_С$, КМК, ККО	Вернадитовый	Вернадит	Слоистая	Неупорядоченные в дефектах слоев	Слабо упорядоченная	Слабо упорядоченная	0.65-1.10	0.86-3.45 (по Mo^{6+} - до 6.15)	2.0-14.0	5-120
$ЖМК_Д$	Бузеритовый	Бузерит-I (бернессит)	Слоистая	Неупорядоченные межслоевые	Упорядоченная с дефектами	Упорядоченная	0.95-1.30	1.47-3.53	3.5-14.0	5-35
	Бузерит-бернессит-асболано-вый	Бузерит-I, бернессит, асболан-бузерит	Смешано слойная	Неупорядоченные и упорядоченные межслоевые	Упорядоченная с дефектами, упорядоченная	Упорядоченная	0.80-1.17	1.20-2.74	3.5-14.0	5-100
	Тодорокит-асболан-бузеритовый (подтип)	Тодорокит, асболан-бузерит (бернессит)	Туннельная, смешанослойная	Внутритуннельное пространство (каналы)	Смешанотуннельная, смешанослойная структуры		0.74-1.10	0.33-1.54 (по Mn^{2+} - до 2.45)	2.0-14.0	5-100
НГМКр	Тодорокитовый	Тодорокит	Туннельная	Внутритуннельное пространство (каналы)	Смешанотуннельная структура		0.80-0.85	0.45-1.22	2.0-14.0	5-120
	Бернесситовый	Бернессит (вернадит)	Слоистая	Упорядоченные межслоевые	Упорядоченная		0.95-1.28	1.06-4.26	2.0-14.0	5-80
НГЖО	Гетитовый	Гетит	Слоистая	Неупорядоченные межслоевые	Упорядоченная	Упорядоченная	0.57-0.62	0.44-0.98	4.0-14.0	5-70
	Ферригидритовый	Ферригидрит	Слоистая	Неупорядоченные межслоевые	Слабо упорядоченная	Слабо упорядоченная	0.38-0.44	0.11-0.74	3.0-14.0	5-70
	Гематитовый	Гематит	Координационная		Упорядоченная		0.09-0.13	0.01-0.28	3.5-14.0	5-30

Таблица 2. Параметры капиллярно-пористой структуры сорбционных типов ЖМО

Сорбционный тип ЖМО	Удельная поверхность, $м^2/г$	Суммарный объем пор, $см^3/г$	Объем пор, $см^3/г$, по:			Эквивалентный радиус пор, Å
			C_6H_6		Hg	
			Микро	Мезо	Макро	
Тодорокит-асболан-бузеритовый	64.6-71.8	0.14-0.17	0.013-0.017	0.074-0.083	0.068-0.075	65, 115, 210, 692, 7240
Бузерит-бернессит-асболановый	107-120	0.220-0.230	0.047-0.052	0.097-0.126	0.052-0.076	36, 55, 72, 151, 288, 12590, 26300, 95500
Бузеритовый	165-175	0.245-0.265	0.052-0.058	0.124-0.137	0.069-0.072	40, 50, 90, 110, 320, 350, 12630, 13300
Вернадитовый	290-340	0.420-0.450	0.134-0.157	0.242-0.266	0.027-0.044	12-15, 40, 45, 50, 55, 65, 70, 80, 85, 94, 3000, 3150, 3220, 3250, 3300, 3500, 4300

Для всех сорбционных типов ЖМО установлен единый *состав обменного комплекса*, состоящий из основных и второстепенных катионов металлов [32-40]. К первым относятся главные катионы океанской воды – Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, а также Mn^{2+} (в случае Mn-минералов), суммарная доля которых в обменной емкости минералов составляет ~ 98%, ко вторым – катионы Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}, Co^{2+}. Наибольшей *реакционной способностью* независимо от сорбционного типа ЖМО и поглощаемого катиона металла обладают катионы Na^+ и Ca^{2+}, наименьшей – Co^{2+} и Pb^{2+}. Максимальное вытеснение в раствор катионов Mg^{2+} наблюдается при сорбции катионов Mn^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+} и Co^{2+}.

Особым поведением среди всех катионов тяжелых металлов выделяется кобальт. Результатом обменной реакции $Co^{2+}_{р\text{-}р} \rightarrow Mn^{2+}_{ЖМО}$ является часто не только полное (100%) вытеснение в раствор катионов Mn^{2+}, но и дополнительное их извлечение за счет протекания твердофазной реакции окисления-восстановления:

$Co^{2+}_{сорб}$ + Mn (IV) → Co^{3+} + Mn^{2+} [32, 34-36, 38, 40].

Такое поведение данных катионов характерно для всех Mn-минералов за исключением тодорокита.

Таким образом, в обобщенном виде ряд возрастания реакционной способности катионов металлов разных сорбционных типов ЖМО выглядит следующим образом:

(Pb, Co, Cu, Zn, Ni) << (K < Mg ≤ Mn^{2+}) < (Ca ≈ Na).

Обменная емкость марганцевых сорбционных типов ЖМО значительно превосходит емкость железистых типов (табл. 1). Емкость ЖМО-сорбентов возрастает в следующем порядке: гематит < ферригидрит < гетит < тодорокит < тодорокит, асболан-бузерит, бернессит < бузерит-I, бернессит, асболан-бузерит < Fe-вернадит, Mn-фероксигит < бернессит (вернадит) ~ бузерит-I (бернессит); то есть она возрастает от минералов с хорошо упорядоченной координационной (гематит) или туннельной (тодорокит) структурами к минералам, как правило, с плохо упорядоченной слоистой структурой (вернадит, бузерит-I). Кроме того, в [40-42] было показано, что после практически полного (92-97%) растворения Fe-минералов из $ЖМК_Д$ и значительного (65-70%) из $ЖМК_С$, КМК емкость Mn-минералов становится больше по сравнению с емкостью природных Mn-минералов. Следовательно, Mn-минералы являются основной доминантой в сорбционным комплексе ЖМО.

Вернадитовый, бузерит-бернессит-асболановый и бузеритовый сорбционные типы ЖМО дифференцированно поглощают катионы редких металлов - Li, Cs, Ag, Y, Cr, W, La (табл. 3). Все три типа максимально сорбируют катионы Ag^+, Y^{3+} и Cr^{3+} и минимально – катионы Cr^{6+}, La^{3+} и Li^+. Емкость бузерит-бернессит-асболанового, бернесситового и вернадитового сорбционных типов по W^{6+} приблизительно в 1.5, 3.70 и 4 раза меньше емкости по Mo^{6+}.

Обменная емкость бузерит-бернессит-асболанового и бузеритового типов по всем катионам редких металлов, кроме La^{3+}, Cr^{6+} и W^{6+}, больше по сравнению с емкостью вернадитового типа. В то же время емкость вернадитового типа по $W^{6+,}$, Cr^{6+} и La^{3+} больше емкости других Mn-сорбционных типов ЖМО. Из этого вытекает, что сорбция указанных катионов металлов зависит от содержания FeOOH в составе ЖМО, которого в вернадитовом типе значительно больше, чем в других Mn-сорбционных типах.

Таблица 3. Обменная емкость (мг-экв/г) сорбционных типов ЖМО по катионам редких металлов

Сорбционный тип ЖМО	Сорбированный катион металла							
	Li^+	Cs^+	Ag^+	Y^{3+}	La^{3+}	Cr^{3+}	Cr^{6+}	W^{6+}
Бузерит-бернессит-асболановый	0.63	0.91	1.54	1.34	0.17	1.13	0.25	0.73
Бузеритовый	0.78	1.23	2.10	1.88	0.18	1.55	0.32	0.90
Вернадитовый (ЖМКс)	0.65	0.83	1.62	1.66	0.58	1.42	0.42	1.18
Вернадитовый (КМК)	0.58	0.75	1.70	1.80	0.72	1.50	0.50	1.24

Ряды возрастания обменной емкости сорбционных типов ЖМО ко всему спектру изученных металлов выглядят следующим образом:

- бузерит-бернессит-асболановый тип - (La^{3+} < Cr^{6+}) < (Li^+ < W^{6+}) < (Cs, K, Na) < (Cr^{3+}, Mg, Sr) < (Y^{3+} < Ni < Ag < Zn < Cd < Mn^{2+}) < (Co < Ba < Cu < Pb < Mo^{6+});
- бузеритовый тип - (La^{3+} < Cr^{6+}) < (Li^+ < W^{6+}) < (Cs, K, Na) < (Cr^{3+}, Mg, Sr) < (Y^{3+} < Ni < Cd < Zn < Ag < Mn^{2+}) < (Ba < Pb < Cu < Co < Mo^{6+});
- вернадитовый тип - (Cr^{6+} < Li < La^{3+}) < (Cs, K, Na) < (W^{6+} < Cr^{3+} < Mg < Sr) < (Ag < Ni < Y^{3+} < Zn < Cd < Mn^{2+}) < (Co < Cu < Ba < Pb < Mo^{6+});
- бернесситовый тип - (K, Na) < (Ni < Cd < Zn < Mn^{2+}) < Pb < Co < Cu;
- тодорокитовый тип, тодорокит-асболан-бузеритовый подтип - Mo^{6+} < Cd < Pb < Ni < Zn < Co < K, Na < Cu < Mn^{2+};
- гетитовый тип - Mn < Ni < Co < Zn < Cd < Pb < Cu;
- ферригидритовый тип - Co < Mn < Ni < Cd < Zn < Pb < Cu;
- гематитовый тип - Cd < Co < Mn^{2+} < Ni < Zn < Pb < Cu.

Составленные ряды в целом близки между собой, отмеченные перестановки катионов металлов в отдельных рядах связаны как с близкими значениями емкости, так и с избирательностью минералов к тому или иному катиону металла.

Важной особенностью обменных реакций с участием молибдат (MoO_4^{2-})-, вольфрамат (WO_4^{2-})- и хромат (CrO_4^{2-})-ионов является одновременное поглощение Mn-минералами катионов Na^+ и K^+. Следовательно, Mn-минералы ЖМО являются природными амфолитами, проявляющими как катионо- (в большей степени), так и анионообменные свойства.

Для большинства Mn-сорбционных типов наблюдается прямолинейная возрастающая *зависимость между их емкостью и содержанием MnO_2* (рис. 1а,б), хотя в отдельных случаях (бузерит-сорбционный тип ЖМКд Гватемальской котловины, рудной провинции Кларион-Клиппертон, Тихий океан [35]) отмечается скачкообразный ее характер с максимумами и минимумами емкости. Для Fe-сорбционных типов ЖМО наблюдается отсутствие *зависимости емкости от содержания в них FeOOH или Fe_2O_3* – кривая практически

имеет прямолинейный вид (рис. 1в), что свидетельствует об ограниченном количестве обменных центров в Fe-минералах.

*Зависимость обменной емкости сорбционных типов ЖМО от концентрации растворов солей металлов***.** Емкость всех Mn-сорбционных типов по катионам щелочных и тяжелых металлов при их сорбции из 0.1 н растворов уменьшается на 0.02-0.16 мг-экв/г, из 0.01 н растворов - соответственно на 0.10-0.27 и 0.15-0.49 мг-экв/г относительно емкости, полученной при их сорбции из 1.0 н растворов (табл. 4). Наибольшее уменьшение емкости всех Mn-минералов отмечается при сорбции катионов тяжелых металлов из разбавленных (0.001 н) растворов, а по катионам щелочных металлов она емкость практически не меняется. Емкость гётита, гематита, ферригидрита по соответствующему катиону тяжелого металла, сорбированного из 0.1 н растворов уменьшается на 0.02-0.15 мг-экв/г, а после сорбции из 0.001 н растворов она составляет только сотые доли мг-экв/г (табл. 4).

Исключением из всех изученных металлов является молибден, высокая емкость по которому наблюдается только при сорбции из высококонцентрированных растворов (0.5-1.0 н), при сорбции из разбавленных растворов (0.1-0.001 н) она снижается на 0.25-0.43 мг-экв/г (табл. 4).

Таблица 4. Обменная емкость сорбционных типов ЖМО (мг-экв/г) в зависимости от концентрации растворов солей металлов

Сорбционный тип (подтип) ЖМО	Концентрация растворов, н.	Сорбированный катион металла									
		Mn^{2+}	Ni	Co	Cu	Zn	Cd	Pb	Mo	K	Na
Тодорокит-асболан-бузеритовый	1.0	2.36	0.80	1.32	1.51	0.75	0.64	1.35	0.68	1.05	1.07
	0.1	2.24	0.74	1.26	1.44	0.67	0.60	1.28	0.52	1.02	1.05
	0.01	2.02	0.43	0.90	1.26	0.38	0.30	0.86	0.26	0.80	0.83
Бузерит-бернессит-асболановый	1.0	1.84	1.50	2.12	2.15	1.74	1.76	2.20	2.56	0.96	0.97
	0.1	1.76	1.38	2.03	2.10	1.66	1.68	2.13	0.66	0.90	0.92
	0.01	1.43	1.30	1.90	2.00	1.40	1.42	1.85	0.47	0.81	0.84
Бузеритовый	1.0	2.54	1.96	3.09	2.94	2.08	2.09	2.86	3.23	1.12	1.14
	0.1	2.44	1.84	3.00	2.82	1.97	1.98	2.77	0.80	1.00	1.05
	0.01	2.23	1.55	2.73	2.66	1.64	1.60	2.62	0.45	0.85	0.88
Вернадитовый ($ЖМК_C$)	1.0	1.66	1.43	1.95	2.04	1.54	1.51	2.07	3.39	0.83	0.83
	0.1	1.55	1.30	1.86	1.93	1.42	1.40	1.97	0.74	0.78	0.80
	0.01	1.40	1.16	1.68	1.80	1.20	1.25	1.83	0.42	0.72	0.72
Вернадитовый (КМК)	1.0	2.20	1.84	2.38	2.59	1.94	1.96	2.44	5.10	0.78	0.79
	0.1	2.06	1.72	2.25	2.46	1.81	1.84	2.33	0.85	0.74	0.75
	0.01	1.82	1.56	2.04	2.30	1.63	1.67	2.26	0.48	0.70	0.70
Бернесситовый	1.0	2.74	2.54	3.55	3.30	2.61	2.55	3.27	3.35	0.99	0.98
	0.1	2.62	2.42	3.37	3.16	2.46	2.44	3.18	1.04	0.94	0.94
	0.01	2.46	2.11	3.06	2.97	2.33	2.35	3.00	0.67	0.90	0.90
Гетитовый	1.0	0.44	0.52	0.56	0.98	-	-	-	-	-	-
	0.1	0.36	0.40	0.41	0.88	-	-	-	-	-	-
	0.001	0.08	0.08	0.05	0.12	-	-	-	-	-	-
Ферригидритовый	1.0	0.28	0.31	0.26	0.74	-	-	-	-	-	-
	0.1	0.22	0.24	0.22	0.65	-	-	-	-	-	-
	0.01	0.10	0.15	0.10	0.48	-	-	-	-	-	-
	0.001	0.03	0.06	0.04	0.11	-	-	-	-	-	-
Гематитовый	1.0	0.04	0.07	0.04	0.28	-	-	-	-	-	-
	0.01	0.02	0.03	0.01	0.12	-	-	-	-	-	-
	0.001	0.02	0.02	0.01	0.05	-	-	-	-	-	-

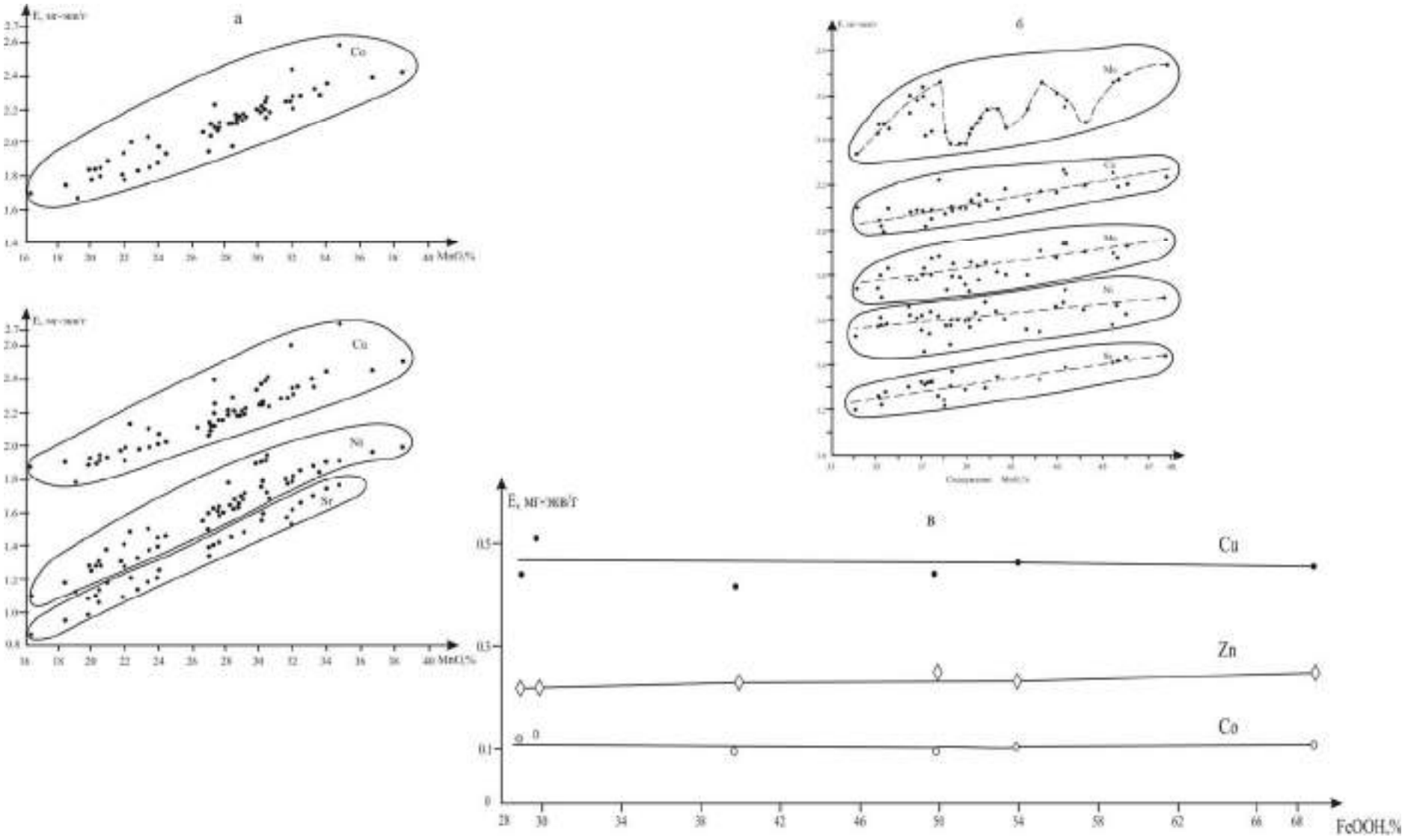


Рис. 1. Зависимость обменной емкости сорбционных типов ЖМО от содержания в них MnO_2 и FeOOH (обозначение типов см. текст)

.

Из таблицы 5 видно, что емкость Mn-минералов по катионам щелочных (К+) металлов не зависит от температуры раствора и является практически постоянной величиной. Поглощение катионов тяжелых металлов из растворов солей металлов при 5 и 75^{0}С приводит соответственно к уменьшению емкости Mn-минералов на 0.10-0.35 мг-экв/г и увеличению на 0.02-0.17 мг-экв/г относительно ее значений, полученных при нормальной температуре. Наибольшие изменения в значениях емкости наблюдаются для бузеритового типа ЖМО-сорбента; а среди поглощаемых катионов металлов – по катионам Pb^{2+}. При повышении температуры растворов солей металлов до 75^{0}С емкость Fe-минералов остается практически на том же уровне – она возрастает не более чем на 0.10 мг-экв/г (табл. 5). Полученные результаты позволяют считать, что при данных условиях экспериментов гётит и ферригидрит, по-видимому, достигли максимально возможной обменной емкости.

Таблица 5. Обменная емкость Mn-, Fe-минералов (мг-экв/г) в зависимости от температуры растворов солей металлов ($C_{р\text{-}ров}$ = 1н; Ж:Т = 100)

Сорбционный тип ЖМО	Температура растворов, ^{o}С	Сорбированный катион металла					
		К	Mn	Ni	Co	Cu	Pb
Бузерит-бернессит-асболановый	5	0.95	1.68	1.40	1.92	2.00	1.88
	20	0.96	1.80	1.50	2.08	2.10	2.16
	75	1.00	1.88	1.65	2.23	2.20	2.23
Бузеритовый	5	1.06	2.30	1.75	2.84	2.78	2.83
	20	1.10	2.48	1.91	3.08	3.00	3.18
	75	1.10	2.56	1.98	3.17	3.13	3.20
Вернадитовый ($ЖМК_С$)	5	0.82	1.50	1.25	1.77	1.87	1.73
	20	0.84	1.61	1.38	1.87	2.00	1.93
	75	0.85	1.67	1.50	2.04	2.08	2.00
Вернадитовый (КМК)	5	0.76	2.42	1.82	2.50	2.83	2.60
	20	0.79	2.58	1.98	2.62	2.95	2.88
	75	0.80	2.67	2.08	2.76	3.04	2.92
Гетитовый	20	-	0.44	0.52	0.56	0.98	0.94
	75	-	0.45	0.57	0.58	1.03	0.96
Ферригидритовый	20	-	0.06	0.68	0.52	0.96	0.90
	75	-	0.09	0.71	0.55	0.98	0.96

Кинетика обменных реакций. Общей закономерностью обменных реакций является интенсивное вытеснение в растворы катионов обменного комплекса рудных минералов (рис. 2). Катионы Na^+, Ca^{2+} и K^+ за первые 30 минут взаимодействия фаз вытесняются соответственно на 83-88% и 75-78% независимо от минерального состава ЖМО и сорбируемого катиона металла. Наибольшее извлечение катионов Mg^{2+} и Mn^{2+} наблюдается после практически полного перехода в раствор катионов Na^+, K^+ и Ca^{2+} ~ в интервале 15-18 час. При сорбции катионов Co^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+} катионы Mg^{2+} и Mn^{2+} вытесняются в соответствующие растворы больше, чем при сорбции катионов Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}.

Максимальные скорости поглощения катионов тяжелых металлов Mn-сорбционными типами отмечаются на начальных стадиях обменных реакций - за первые 20-30 минут реализуется от 50.0 до 86.5% от равновесной емкости (рис. 3, кривые обозначены цифрой 1). По мере заполнения катионами металлов сорбционно-активных центров в структуре минералов скорость обмена по каждому из них снижается. Общим для всех катионов тяжелых металлов является незначительный рост емкости в интервале 2 суток – 6 месяцев (разница не превышает 0.20 мг-экв/г). Катионы Pb^{2+}, Cu^{2+}, Mn^{2+}, Cd^{2+} поглощаются несколько быстрее, чем катионы Ni^{2+}, Zn^{2+}, Sr^{2+} и Co^{2+}.

Скорости обмена катионов Na^+ (K^+) на катионы тяжелых металлов на Na (К-)-формах Mn-минералов несколько больше, чем на исходных минералах - время установления равновесия составляет 3.1-4.5 суток (рис. 3, кривые обозначены цифрой 2). Интенсивная сорбция катионов Co^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+} на этих формах приводит не только к практически полному вытеснению в растворы катионов Na^+ или K^+ за 30-60 минут, но и к значительной скорости вытеснения в растворы Ca^{2+}, Mg^{2+} и Mn^{2+}, которые не перешли в растворы при получении Na- и К-форм.

В течение первых 3-6 часов взаимодействия фаз сохраняется эквивалентность обмена между суммарным количеством вытесненных из Mn-минералов обменных катионов металлов и количеством сорбированного катиона тяжелого металла. При дальнейшей сорбции катионов Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+} эквивалентность обмена сохраняется, тогда как для катионов Mn^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+} наблюдается сверхэквивалентность обмена. Скорость обменных реакций $Na^+_{р\text{-}р} \rightarrow M^{2+}_{ЖМО}$ значительно меньше по сравнению со скоростью замещения катиона Na^+ на катион тяжелого металла. Поглощение катионов Na^+ сопровождается эквивалентным частичным (от 6-8% для Pb^{2+} до 15.5% для Ni^{2+}) вытеснением в растворы катионов тяжелых металлов из соответствующих катионных форм Mn-минералов.

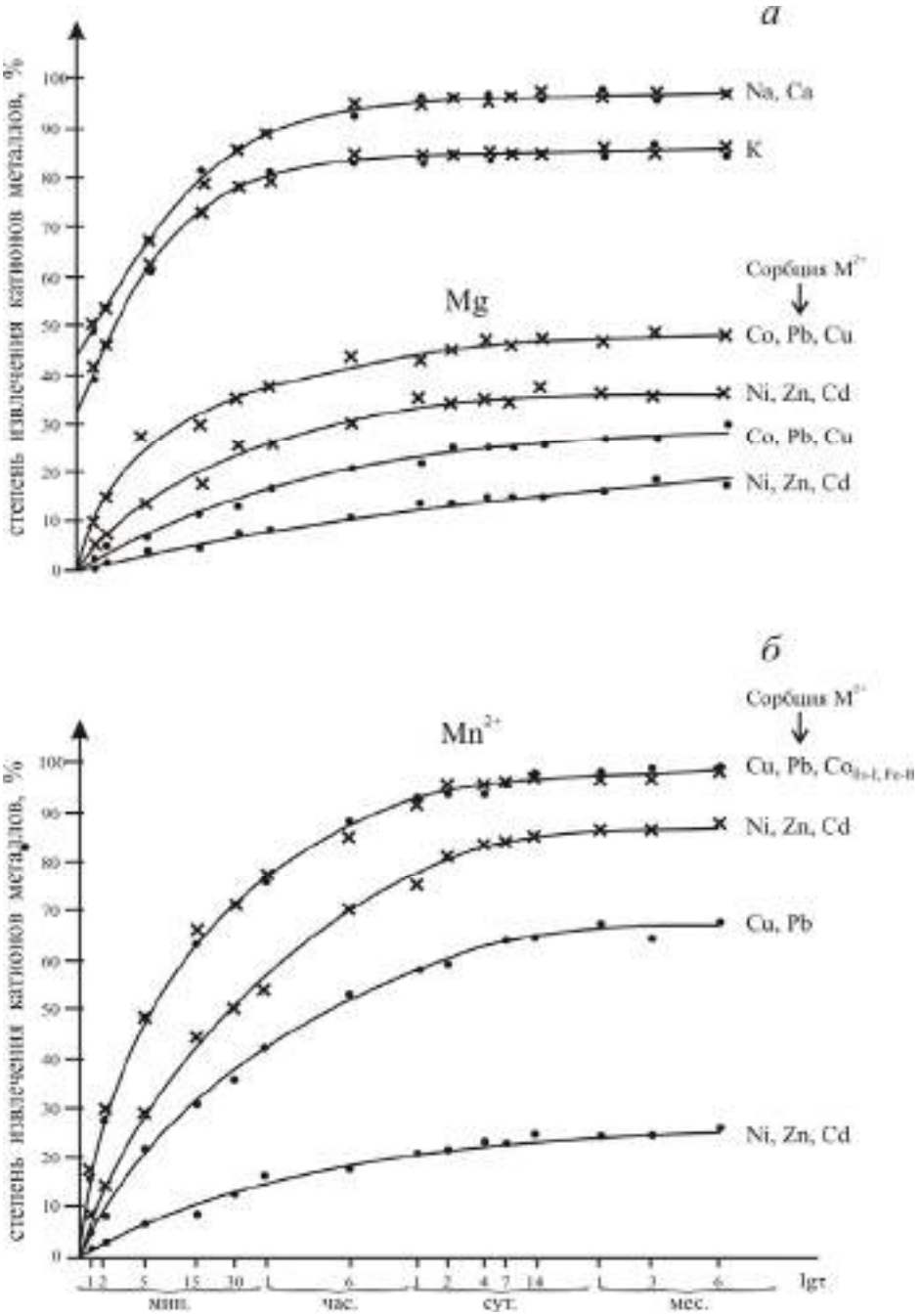


Рис. 2. Кинетические кривые извлечения обменных катионов из бузерит-бернессит-асболанового (•) и вернадитового (x) сорбционных типов ЖМО при поглощении катионов тяжелых металлов

Для Mn-сорбционных типов ЖМО установлена единая закономерность - скорость обмена всех пар катионов в гетерогенных системах $Na^+ \rightarrow K^+$ (Cs^+) и $Na^+ \rightarrow Cu^{2+}$ (Ni^{2+}, Co^{2+}, Pb^{2+}) контролируется внутренней диффузией, константа скорости B которой на 3 порядка для щелочных и 4-5 порядков для тяжелых металлов меньше константы скорости внешнедиффузионного процесса R (табл. 6). При этом обмен катионов Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} на катион тяжелого металла при низких его содержаниях в минералах протекает быстрее, чем при высоких содержаниях за счет большей скорости обмена по внешнедиффузионному механизму, чем по внутридиффузионному. Взаимный обмен катионов щелочных металлов протекает значительно быстрее, чем по реакции $Na^+_{р\text{-}р} \rightarrow M^{2+}_{ЖМО}$ за счет более быстрой их диффузии внутри зерна минералов - значения коэффициентов диффузии у катионов Na^+, K^+ и катионов M^{2+} различаются на 2-4 порядка.

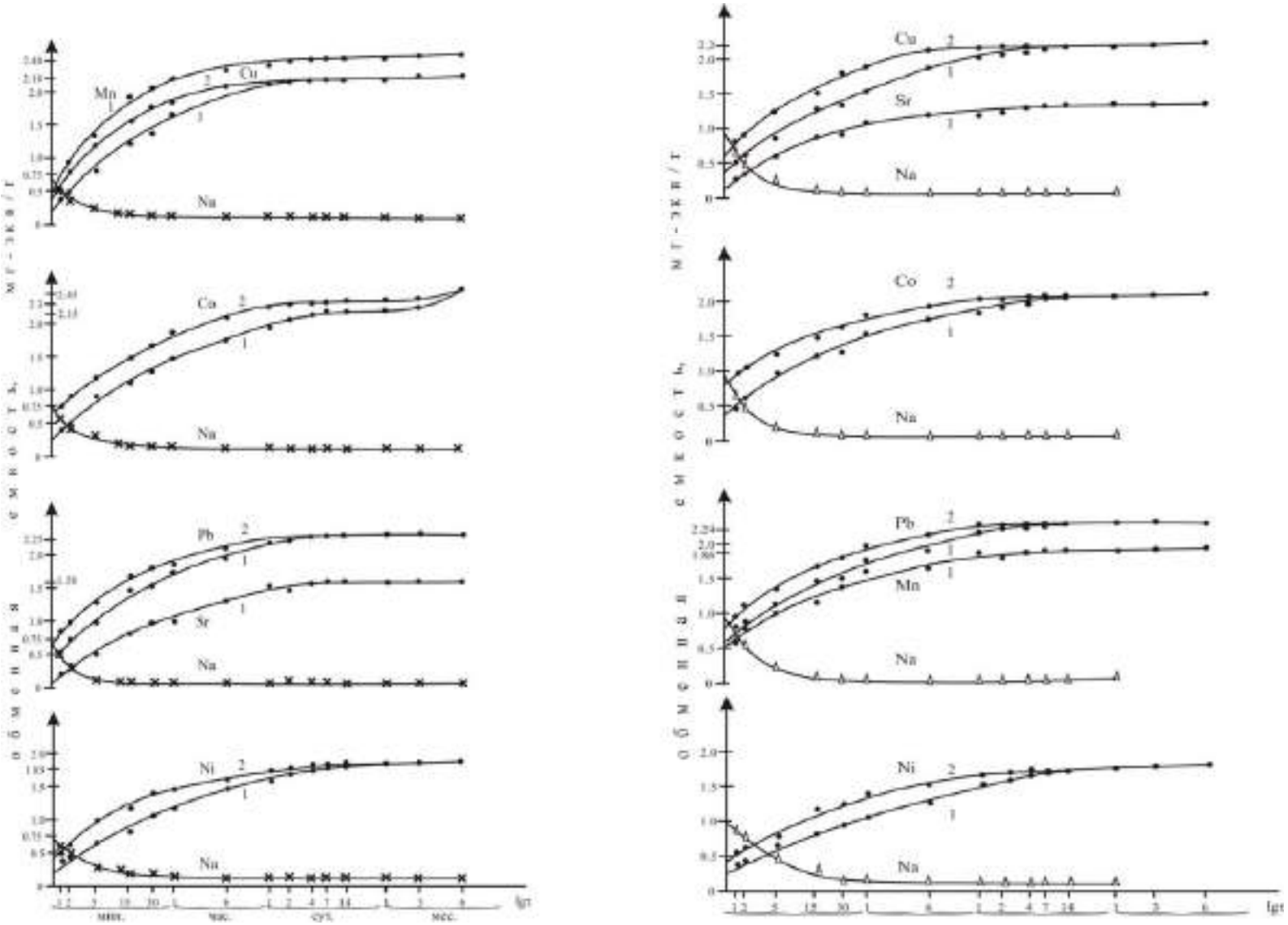


Рис. 3. Кинетические кривые сорбции катионов тяжелых металлов (1, 2) и десорбции Na^+ на/из вернадитового (а) и бузерит-бернессит-асболанового (б) сорбционных типов ЖМО. 1 – исходные ЖМО, 2 – Na-форма ЖМО

Изотермы ионного обмена. Для обменных реакций с участием катионов тяжелых металлов установлены следующие общие закономерности. Во-первых, все Mn-сорбционные типы ЖМО характеризуются постоянной, ярко выраженной избирательностью к катионам тяжелых металлов во всем интервале изменения их концентраций в растворах и содержания в твердой фазе (рис. 4).

При этом установлено наличие двух крайних сорбционных типов ЖМО: бузеритовый тип характеризуется наибольшей, а тодорокитовый тип и тодорокит-асболан-бузеритовый подтип - наименьшей избирательностью к катионам тяжелых металлов. Во-вторых, сорбция катионов тяжелых металлов на всех Mn-сорбционных типах характеризуется отсутствием обратимости обмена, поскольку "обратные" изотермы $M^{2+}_{ЖМО} \rightarrow Na^{+}_{р-р}$ располагаются выше "прямых" $Na^{+}_{ЖМО} \rightarrow M^{2+}_{р-р}$ (рис. 4). В-третьих, все изотермы обмена характеризуются слабой зависимостью состава твердой фазы от относительной концентрации противоиона в растворе. В-четвёртых, изотермы обмена катионов Cu^{2+}, Pb^{2+}, Co^{2+} располагаются выше изотерм обмена Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+} практически на всех Mn-сорбционных типах. Исключение составляют тодорокитовый тип и тодорокит-асболан-бузеритовый подтип, проявляющие наибольшую избирательность к катионам Mn^{2+} (рис. 4 (I)). Таким образом, для вернадитового, бузеритового и бузерит-бернессит-асболанового сорбционных типов характерен единый ряд селективности к катионам тяжелых металлов: Pb > Cu > Co > Cd ~ Zn > Ni, селективность тодорокитового типа и тодорокит-асболан-бузеритового подтипа возрастает в ряду: Mn > Cu > Co > Ni > Pb > Cd.

Таблица 6. Кинетические параметры обмена катионов металлов на сорбционных типах ЖМО (Na-формы; $C_{р-ров}$ = 1 н; t = 20 °C; Ж : Т = 200; крупность -0.50 +0.25 мм)

Сорбционный тип ЖМО	Обменные катионы металлов	Равновесное время сорбции, мин	Константа скорости, c^{-1}		Эффективный коэффициент диффузии,$см^2/с$ Д
			Внешней диффузии, R	Внутренней диффузии, B	
Бузерит-бернессит-асболановый	$Na^+ \rightarrow K^+$	225	1.26	$4.07 \cdot 10^{-3}$	$2.44 \cdot 10^{-7}$
	$K^+ \rightarrow Na^+$	300	0.72	$2.84 \cdot 10^{-4}$	$1.77 \cdot 10^{-8}$
	$Na^+ \rightarrow Cs^+$	315	1.02	$1.85 \cdot 10^{-3}$	$0.96 \cdot 10^{-7}$
	$Cs^+ \rightarrow Na^+$	395	0.48	$3.40 \cdot 10^{-4}$	$6.08 \cdot 10^{-8}$
	$2\ Na^+ \rightarrow Ni^{2+}$	$59.0 \cdot 10^2$	$2.41 \cdot 10^{-2}$	$4.03 \cdot 10^{-7}$	$2.27 \cdot 10^{-11}$
	$2\ Na^+ \rightarrow Co^{2+}$	$57.4 \cdot 10^2$	$6.54 \cdot 10^{-1}$	$2.13 \cdot 10^{-6}$	$2.16 \cdot 10^{-10}$
	$2\ Na^+ \rightarrow Cu^{2+}$	$49.7 \cdot 10^2$	$7.47 \cdot 10^{-1}$	$3.14 \cdot 10^{-6}$	$8.77 \cdot 10^{-10}$
	$2Na \rightarrow Pb^{2+}$	$54.6 \cdot 10^2$	$6.86 \cdot 10^{-1}$	$2.87 \cdot 10^{-6}$	$6.53 \cdot 10^{-10}$
Бузеритовый	$2\ Na^+ \rightarrow Ni^{2+}$	$53.3 \cdot 10^2$	$6.77 \cdot 10^{-1}$	$1.82 \cdot 10^{-6}$	$4.12 \cdot 10^{-10}$
	$2\ Na^+ \rightarrow Co^{2+}$	$49.0 \cdot 10^2$	$7.63 \cdot 10^{-1}$	$4.76 \cdot 10^{-5}$	$5.44 \cdot 10^{-9}$
	$2\ Na \rightarrow Cu^{2+}$	$44.6 \cdot 10^2$	$8.33 \cdot 10^{-1}$	$4.22 \cdot 10^{-5}$	$4.64 \cdot 10^{-9}$
	$2\ Na \rightarrow Pb^{2+}$	$44.6 \cdot 10^2$	$8.33 \cdot 10^{-1}$	$4.56 \cdot 10^{-5}$	$4.87 \cdot 10^{-9}$
	$2\ Na^+ \rightarrow Ni^{2+}$	$61.0 \cdot 10^2$	$3.18 \cdot 10^{-2}$	$3.85 \cdot 10^{-5}$	$3.80 \cdot 10^{-9}$
	$2\ Na^+ \rightarrow Co^{2+}$	$54.6 \cdot 10^2$	$8.77 \cdot 10^{-1}$	$5.36 \cdot 10^{-5}$	$8.37 \cdot 10^{-9}$
	$2\ Na^+ \rightarrow Cu^{2+}$	$5.32 \cdot 10^2$	$8.13 \cdot 10^{-1}$	$4.94 \cdot 10^{-5}$	$8.04 \cdot 10^{-9}$
	$2\ Na^+ \rightarrow Pb^{2+}$	$52.2 \cdot 10^2$	$8.07 \cdot 10^{-1}$	$5.03 \cdot 10^{-5}$	$7.85 \cdot 10^{-9}$
Вернадитовый (КМК)	$Na^+ \rightarrow K^+$	145	1.52	$4.43 \cdot 10^{-3}$	$2.84 \cdot 10^{-7}$
	$K^+ \rightarrow Na^+$	285	0.85	$2.68 \cdot 10^{-3}$	$2.17 \cdot 10^{-7}$
	$Na^+ \rightarrow Cs^+$	265	0.80	$3.22 \cdot 10^{-3}$	$1.36 \cdot 10^{-7}$
	$Cs^+ \rightarrow Na^+$	472	0.47	$2.66 \cdot 10^{-4}$	$6.84 \cdot 10^{-8}$
	$2\ Na^+ \rightarrow Ni^{2+}$	$60.4 \cdot 10^2$	$2.65 \cdot 10^{-2}$	$4.26 \cdot 10^{-5}$	$8.92 \cdot 10^{-9}$
	$2Na^+ \rightarrow Co^{2+}$	$53.0 \cdot 10^2$	$9.44 \cdot 10^{-1}$	$6.93 \cdot 10^{-5}$	$9.50 \cdot 10^{-9}$
	$2\ Na^+ \rightarrow Cu^{2+}$	$51.8 \cdot 10^2$	$8.80 \cdot 10^{-1}$	$6.36 \cdot 10^{-5}$	$9.63 \cdot 10^{-9}$
	$2\ Na^+ \rightarrow Pb^{2+}$	$51.4 \cdot 10^2$	$8.63 \cdot 10^{-1}$	$6.74 \cdot 10^{-5}$	$9.47 \cdot 10^{-9}$

Изотермы обмена катионов тяжелых металлов $M_1^{2+} \rightarrow M_2^{2+}$ на всех Mn-сорбционных типах ЖМО характеризуются сменой избирательности при достижении определенного содержания противоиона в твердой фазе и в ограниченном интервале изменения его концентрации в жидкой (рис. 5). Для всех гетерогенных систем наблюдается сравнительно невысокая зависимость состава твердой фазы от состава равновесного раствора и частичная обратимость обмена, не превышающая, как правило, 15-18%. При этом "обратные" изотермы обмена располагаются выше "прямых".

.

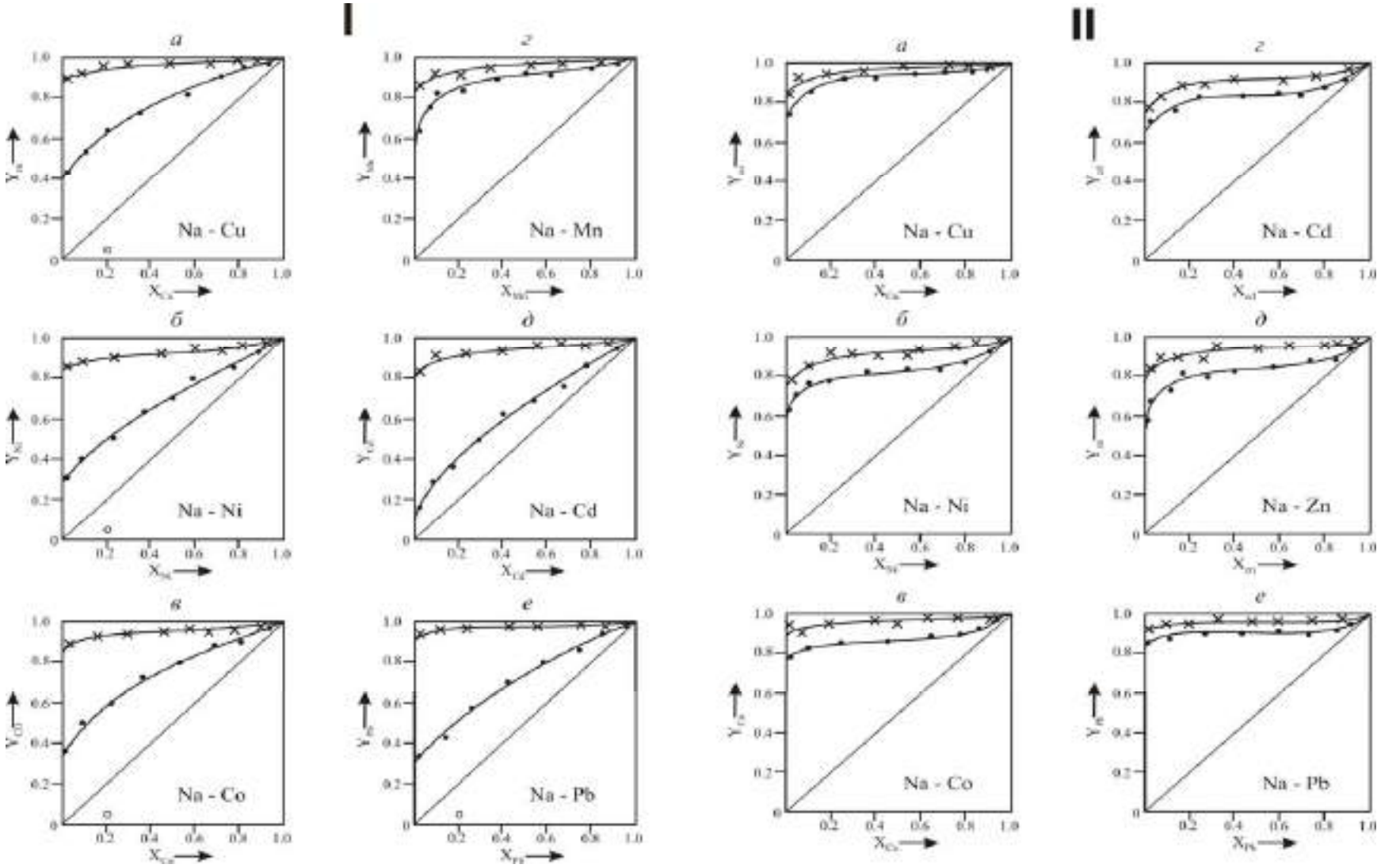


Рис. 4. Изотермы обмена катионов Na^{2+} на катионы тяжелых металлов на сорбционных тодорокит-асболан-бузеритовом подтипе (I) и бузеритовом типе (II)
Условные обозначения: изотермы: • - прямые, x – обратные

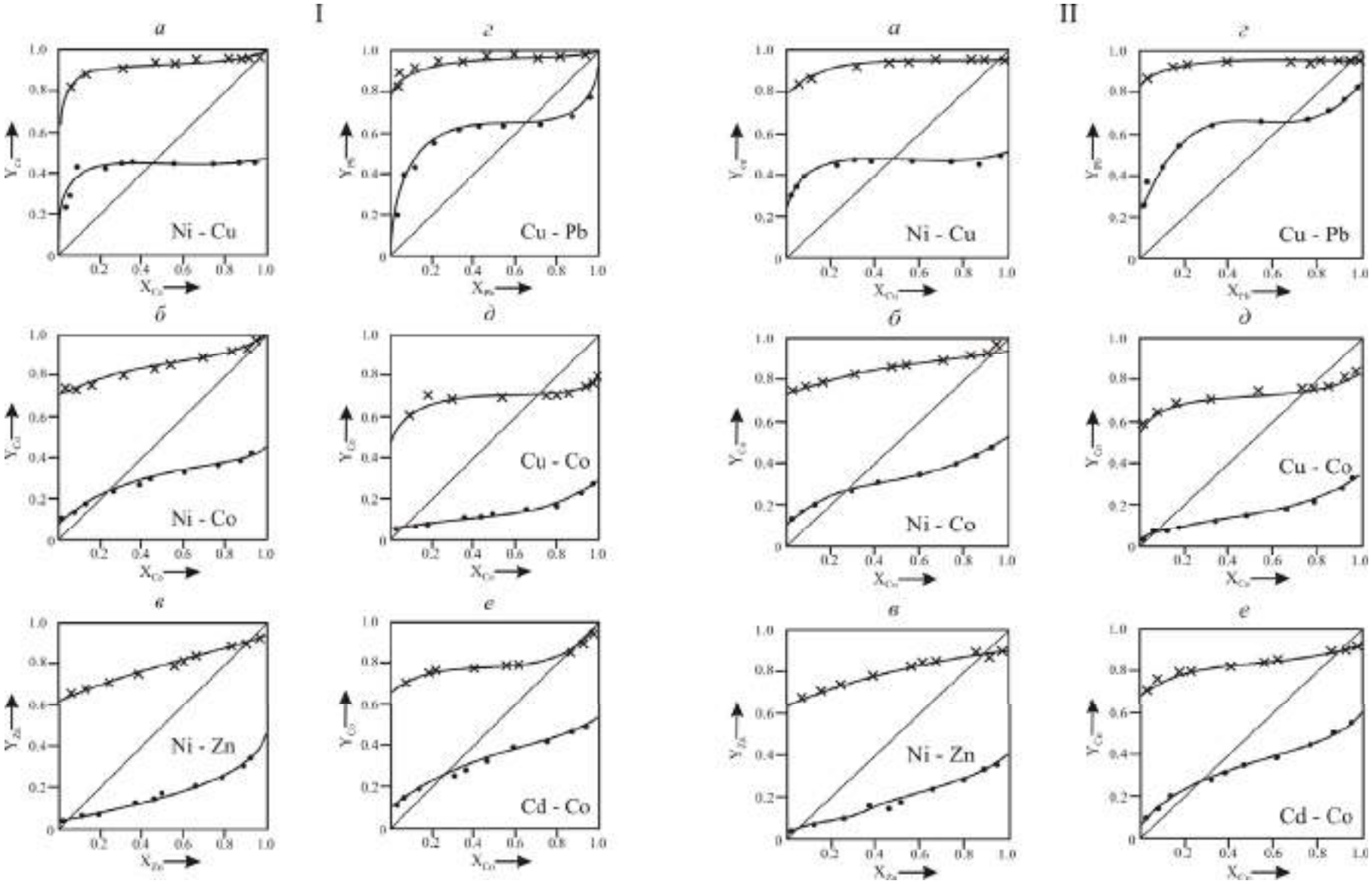


Рис. 5. Изотермы обмена катионов тяжелых металлов на бузерит-бернессит-асболановом (I) и вернадитовом (II) сорбционных типах ЖМО. Условные обозначения см. рис. 4

Технологическое и экологическое значение сорбционных типов ЖМО. Проведенные эксперименты по сорбции катионов тяжелых металлов (Cu, Ni, Co) из модельных технологических растворов металлургического передела данных образований показали, что вернадитовый и бузерит-бернессит-асболановый типы являются эффективными сорбентами указанных катионов, при этом на стадии сорбции и десорбции может осуществляться не только их концентрирование, но и разделение с целью получения растворов, более благоприятных для их дальнейшей переработки [40, 43].

Бузерит-бернессит-асболановый и вернадитовый сорбционные типы опробованы для очистки сточных вод гальванического и травильного производств от катионов тяжелых металлов [44, 45]. Установлено, что эффективность поглощения катионов тяжелых металлов данными сорбентами наблюдается в рабочем диапазоне pH растворов, равном 2-10. В этом же интервале pH растворов рудные минералы проявляют химическую устойчивость, что позволяет использовать их как сорбенты многоразового действия. Использование ионообменных свойств рудных минералов океанских железомарганцевых образований будет способствовать, с одной стороны, повышению качества исходного сырья, с другой, комплексности его применения.

Заключение

По результатам систематических экспериментальных исследований сорбционных свойств железомарганцевых образований Мирового океана можно сделать следующие выводы.

1. Сорбционный комплекс океанских железомарганцевых образований состоит из рудных Mn- и Fe-минералов, из которых первые являются основной сорбционной доминантой.
2. Обменная емкость Mn-сорбционных типов увеличивается от минералов с достаточно хорошо упорядоченной туннельной структурой (тодорокит) - 0.35-1.22 мг-экв/г - к минералам со слоистой структурой (вернадит, бузерит-I, бёрнессит) – 1.0-3.5 и более мг-экв/г, и от катионов редких (La, Cr, W, Li) и щелочных (Na, K, Cs) к катионам тяжелых (Co, Pb, Cu, Mo) металлов.
3. Обменная емкость Fe-сорбционных типов по катионам тяжелых металлов составляет для минералов слоистой структуры гётита и ферригидрита 0.12-0.98 мг-экв/г, минерала координационной структуры гематита - 0.01-0.28 мг-экв/г. Fe-минералы независимо от их структуры характеризуются наибольшей поглотительной способностью к катионам Cu^{2+} и Pb^{2+}, наименьшей – к катионам Mn^{2+} и Co^{2+}.
4. Обменный комплекс всех сорбционных типов ЖМО состоит из главных катионов океанской воды – Na^{+}, K^{+}, Ca^{2+}, Mg^{2+} и Mn^{2+} (для Mn-минералов), вклад которых в обменную емкость минералов составляет ~ 98%.
5. Сорбция катионов щелочных металлов независимо от их концентрации в растворах протекает по ионообменному механизму, характеризующемуся эквивалентностью и обратимостью обмена между собой. Механизм сорбции катионов тяжелых металлов является необратимым эквивалентным (для катионов Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}) или сверхэквивалентным (для катионов Mn^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+} и Pb^{2+}) в зависимости от их концентрации в растворах. Для всех Mn-сорбционных типов установлена частичная, не более 15-18% , обратимость обмена катионов тяжелых металлов как на катионы Na^{+}, так и при их взаимном обмене.
6. Установлены различные параметры, оказывающие влияние на сорбционные показатели ЖМО. Из минералогических параметров наибольшее значение имеют минеральный состав и соотношение рудных минералов, из химических – содержание MnO_2, FeOOH (Fe_2O_3), физико-химических параметров растворов – концентрация и природа сорбируемых ионов металлов.
7. Определены области применения вернадитового и бузерит-бернессит-асболанового сорбционных типов ЖМО для решения ряда технологических и экологических проблем, связанных с очисткой водных бассейнов от катионов токсичных металлов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 09-05-01050.

ЛИТЕРАТУРА

1. Синтез и сорбционные свойства гидратированного диоксида марганца слоистой структуры, насыщенного катионами s-, p- и d-элементов / *Новиков Г.В., Куликова Л.Н., Богданова О.Ю. и др.* // Журнал неорганической химии. 2009. Т. 54. № 2. С. 212-222.
2. *Андреев С. И.* Металлогения железомарганцевых образований Тихого океана. СПб.: Недра, 1994. 191 с.
3. *Батурин Г.Н.* Геохимия железомарганцевых конкреций океана. М.: Наука. 1986. 328 с.
4. *Волков И.И.* Железо-марганцевые конкреции // Геохимия донных осадков. М.: Наука, 1979. С. 414-467.
5. Железо-марганцевые корки и конкреции подводных гор Тихого океана / *Богданов Ю.А., Сорохтин О.Г., Зоненшайн Л.П.*и др. М.: Наука, 1990. 229 с.
6. *Кронен Д.* Подводные минеральные месторождения. М.: Мир, 1982. С.72-190.
7. *Рой С.* Месторождения марганца. М.: Мир, 1986. 520 с.
8. *Скорнякова Н.С.* Химический состав железо-марганцевых конкреций Тихого океана // Железомарганцевые конкреции Тихого океана. Тр. ИО АН СССР. М.: Наука, 1976. Т. 109. С. 190-240.

9. *Burns R.G., Burns V.M.* Manganese nodule authigenesis: mechanism for nucleation and growth // Nature. 1975. V. 255. P. 130-131.

10. *Glasby G.* Manganese nodules research in Federal Rapublic of Germany: a rewiew // Mar. Mining. 1984. V.4 № 4. P. 355-402.

11. *Goldberg E.D.* Marine geochemistry. 1. Chemical scavengers of the sea // J. Geol. 1954. V. 62. № 3. P. 249-265.

12. *Halbach P., Sherhag C., Hebisch V., Marchig V.* Geochemical and mineralogical control of different genetic types of deep-sea nodules from the Pacific ocean // Miner. Deposita. 1981. V.16. № 1. P. 59-84.

13. *Варенцов И.М., Зайцева Л.В., Путилина В.С.* Экспериментальные исследования роли главных ионов морской воды в процессе поглощения Cu (") гидроксидами марганца – к геохимии формирования полиметаллических конкреционных руд в современных бассейнах // Геохимия. 1985. № 5. С. 710-722.

14. *Варенцов И.М., Путилина В.С., Зайцева Л.В.* Изучение механизма формирования железомарганцевых конкреций и корок в современных бассейнах. Сообщение 2. Эксперименты по оценке роли главных ионов морской воды и растворённого органического вещества в процессе сорбции Cu (") на 7 Å MnO_2 (бёрнессите) // Лит. и полез. ископаемые. 1988. № 5. С. 88-100.

15. *Пронина Н.В., Варенцов И.М.* О специфике поглощения Ni и Co из морской воды природными гидроокислами железа и марганца // Докл. АН СССР. 1973а. Т. 210. № 4.С. 944-947.

16. *Тихомиров В.Н.* Исследование состояния и сорбционного поведения металлов на границе вода – дно методом меченых атомов // Железо-марганцевые конкреции Центральной части Тихого океана. М.: Наука, 1986. С. 270-283.

17. *Челищев Н.Ф., Грибанова Н.К.* Сорбционные свойства железомарганцевых океанических конкреций // Геохимия. 1983. № 5. С. 770-777.

18. *Челищев Н.Ф., Грибанова Н.К.* Обменные реакции и формы нахождения металлов в океанических железомарганцевых конкрециях // Минерал. журнал. 1985. Т. 7. № 4. С. 3-10.

19. *Balistrieri L.S., Murray J.W.* The surface chemistry of δ-MnO_2 in major ion seawater // Geochim. et cosmochim. acta. 1982a. V. 46. P. 1040-1052.

20. *Balistrieri L.S., Murray J.W.* The absorption of Cu, Zn, Pb and Cd on goethite from major ion seawater // Geochim. et cosmochim. acta. 1982б. V. 46. P. 1253-1265.

21. *De Carlo, E.H.* Separation of lathanide series elements in marine Fe-Mn crusts dy ion-exchange chromatography and determination dy ICP // AES. Sep.Sci. Nechnol. 1990. V. 25 (6) P. 781-798.

22. *Krauskopf K.B.* Separation of manganese from iron in sedimentary processes // Geochim. et cosmochim. acta. 1957. V. 12. № 1-2. P. 61-84.

23. *Li Y.H.* Ultimate removal mechanism of elements from the ocean // Geochim. et cosmochim. acta. 1981. V. 45. № 10. P. 1659-1664.

24. *Loganathan P., Burau R.G.* Sorption of heavy metal ions by a hydrous manganese oxide // Geochim. et cosmochim. acta. 1973. V. 37. P. 1277-1293.

25. *Murray J.W., Healy T.W., Fuerstenau D.W.* The adsorption of aqueous metal on colloidal hydrous manganese oxide. In Adsorption from aqueous Solution (W.J. Weber Jr., E.Matijevie, ads.) // Amer.Chem. Soc. Adv. Chem Ser. 1968. V. 79. P. 74-90.

26. *Nishoyame t., Kita H. e.a.* The absorption behavior of metal ions on manganese nodules // J. Min. and Met. Init. Jap. 1984. V. 100. № 11. P. 587-591.

27. *Новиков Г.В.* Методы оценки сорбционных свойств железомарганцевых отложений Мирового океана. М.: Граница, 2005. 48 с.

28. *Богданова О.Ю., Горшков А.И., Новиков Г.В., Богданов Ю.А.* Минеральный состав морфогенетических типов железо-марганцевых рудных образований Мирового океана // Геология рудных месторождений. 2008. Т. 50. № 6. С. 526-534.

29. Гипергенные окислы железа / Ред. Н.В. петровская. М.: Наука, 1975. 207 с.

30. *Чухров Ф.В., Горшков А.И., Дриц В.А.* Гипергенные окислы марганца. М.: Наука, 1989. 208 с.

31. *Новиков Г.В.* Вторичная пористость железо-марганцевых образований Тихого океана // Записки ВМО. 1996. № 1. С. 37-47.

32. *Новиков Г.В.* Океанические железо-марганцевые образования – сорбенты ионов металлов: химико-минералогический аспект // Записки ВМО. 1996. № 3. С. 38-51.

33. *Новиков Г.В., Яшина С.В.* Геохимия, минералогия и сорбционная способность кобальтомарганцевых корок Тихого океана (Магеллановы горы) // Кобальтоносные железомарганцевые корки Тихого океана. СПб.: ВНИИОкеангеология. 1993а. С. 72-81.

34. *Новиков Г.В., Скорнякова Н.С.* Сорбционные особенности океанских железомарганцевых конкреций и корок // Геохимия. 1998. № 5. С. 505-517.

35. *Новиков Г.В., Мурдмаа И.О.* Ионообменные свойства океанских железомарганцевых конкреций и вмещающих пелагических осадков // Лит. и полез. ископаемые. 2007. № 2. С. 153-186.

36. *Новиков Г.В., Викентьев И.В., Богданова О.Ю.* Сорбция катионов тяжелых металлов низкотемпературными отложениями гидротермальных полей Тихого океана // Геология рудных месторождений. 2006. Т. 48. № 4. С. 351-374.

37. *Новиков Г.В., Свальнов В.Н., Богданова О.Ю., Сивцов А.В.* Ионообменные свойства минералов марганца и железа океанских микрококреций // Лит. и полез. ископаемые. 2010. № 5. С. 461-476.

38. *Новиков Г.В., Батурин Г.Н.* Сорбционная активность океанских и морских железомарганцевых конкреций и корок различного химического и минерального составов // Океанология. 1997. Т. 37. №4. С. 525-531.

39. *Новиков Г.В., Андреев С.И., Аникеева Л.И.* Сорбционная активность железомарганцевых образований океана // Литосфера океана: состав, строение, развитие, прогноз и оценка минеральных ресурсов. СПб.: ВНИИОкеангеология. 1995. С. 291-304.

40. *Челищев Н.Ф., Грибанова Н.К., Новиков Г.В.* Сорбционные свойства океанических железомарганцевых конкреций и корок. М.: Недра, 1992. 317 с.

41. *Новиков Г.В.* Модифицированные океанические железомарганцевые конкреции – высокоселективный сорбент металлов // Методы получения и использования модифицированных природных сорбентов. М.: ИМГРЭ, 1988. С. 61-80.

42. *Новиков Г.В.* К вопросу о формах некоторых элементов в составе океанских железомарганцевых образований (по экспериментальным данным) // Океанология. 1997. Т. 37. № 3. С. 373-380.

43. *Новиков Г.В.* Модифицированные океанические железомарганцевые конкреции – высокоселективный сорбент металлов // Методы получения и использования модифицированных природных сорбентов. М.: ИМГРЭ, 1988. С. 61-80.

44. *Новиков Г.В., Яшина С.В., Михайлов А.В.* Сорбционная очистка сточных вод гальванического производства от цветных металлов на океанических конкрециях // Комплексное использование минерального сырья. Алма-Ата. 1992. № 10 С. 62-65.

45. *Новиков Г.В.* Сорбционная очистка сточных вод гальванического производства от цветных металлов на океанских железомарганцевых корках // Цветная металлургия. 1996. № 2-3. С. 43-49.

К ВОПРОСУ О ТЕКСТУРНО-СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЯХ И ИЗМЕЛЬЧАЕМОСТИ ХРОМИТОВЫХ РУД КАРЕЛИИ

Кевлич В.И., Кукушкина П.И.

Учреждение Российской академии наук Институт геологии КарНЦ РАН, Петрозаводск

Были изучены технолого-минералогические показатели проб хромитовых руд Аганозерского и Шалозерского месторождений Бураковского массива.

К наиболее информативным генетическим характеристикам руд относятся текстурно-структурные параметры, отражающие не только условия минералообразования, но и оказывающие влияние на выбор крупности дробления руды, определяющие число стадий дробления, степень раскрытия рудных минералов, свойства, глубину обогащения и потери ценного компонента в хвостах [6, 7].

На материале проб с ГХГ (главный хромитовый горизонт) Аганозерского месторождения было проведено определение селективности раскрытия основного рудного минерала в процессах измельчения и влияние на последующую эффективность разделения и выбор крупности для обогащения хромитовых руд. Геолого-минералогическое опробование хромитовых руд Аганозерского месторождения проводилось в пределах ГХГ с учетом основных текстурно-структурных особенностей руд.

В генетическом отношении ГХГ представляет стратиформную залежь, слои которой обособляются в породы, в разной степени обогащенные хромитом. Мощность горизонта 0,27-2,10 м и до 3,10 м. По литологическому составу четко выделяется подошва интервала, проведенная по границе между хромитсодержащими (6,20% Cr_2O_3) апопередотитовыми пойкилитовыми серпентинитами и хромитовыми пироксенсодержащими аподунитовыми серпентинитами. Верхняя граница богатых руд здесь также литологическая. Перекрываются они безрудными апопередотитовыми серпентинитами (Cr_2O_3 – 0.48%) [3, 4].

Текстуры руд, слагающих ГХГ, изучались визуально и микроскопически в шлифах и аншлифах и в измельченном материале. Среди основных текстур – ритмично-полосчатая, ветвисто-полосчатая, вкрапленная. Для вкрапленной более подходит термин микротекстуры вследствие малых (0,03-0,2 мм) размеров кристаллов хромита, образующих пойкилитовую вкрапленность в крупных и гигантских (до 10 мм) ойкокристаллах моноклинного пироксена. Структура массивных руд полигональная - дорастания, структура вкрапленных руд - идиоморфнозернистая. Преобладают, однако, руды с вкрапленной микротекстурой.

Основные элементы морфологии хромита – габитус кристаллов октаэдрический, облик для большинства зерен - идиоморфный, а для части - ксеноморфный.

Минеральный состав пробы ГХГ с интервала 0,27 – 2,10 м в весовых % - пироксен- 23,75; хромит- 57,8; серпентин - 17,6; оливин - 0,86; плагиоклаз - 0,17; магнетит - 0,12 и ед. зерна - карбонат, биотит, пирит, кварц, тальк, анатаз, циркон, апатит, сфен, пирротин, рутил, роговая обманка, халькопирит, молибденит, лейкоксен. Минеральный состав пробы с интервала 0,27-3,10 м в весовых % - хромит - 39,77; пироксен - 30,8; серпентин - 28,0; плагиоклаз - 0,3; карбонат - 0,5; магнетит - 0,53 и ед. зерна – карбонат, биотит, пирит, кварц, тальк, анатаз, циркон, апатит, сфен, пирротин, рутил, роговая обманка, халькопирит, молибденит, лейкоксен.

Хромит – главный рудный минерал и гранулометрия хромита в рудах Аганозерского месторождения представлена на рис. 1 по скважинам и пробам, отобранным с ГХГ. Предварительно проба была раздроблена до 15 мм, в дальнейшем проведена и стадия обработки фтористоводородной кислотой. Растворение осуществлялось фтористоводородной кислотой при температуре 22^0С , что позволило избирательно растворить основную массу породообразующих минералов (пироксен, оливин, серпентин) с частичным присутствием в растворе рыхлых тонкодисперсных образований (силикатные скелеты) и наличием в них точечных включений хромита. Основная масса хромита в растворе находится в виде свободных морфологически неизмененных зерен. По окончании растворения и нейтрализации суспензия фильтровалась. Твердый остаток на фильтре сушился и подвергался разделению в тяжелой жидкости с плотностью 4,07–4,1 г/см^3. В легкую фракцию переходил тонкодисперсный силикатный материал, в тяжелую - хромит. Для полного извлечения хромита легкая фракция обрабатывалась в планетарной мельнице в течение 3 мин., подвергалась обработке ультразвуком УЗДН-2Т в течение 5 мин., сушилась и направлялась на разделение в центрифуге. Полученные в результате центрифугирования тяжелые продукты, состоящие из хромита, объединялись с полученными ранее. Весовые данные исходных образцов и полученного хромита позволяют определить содержание хромита, которое находится в пределах 57,4%. Ситовой анализ, как показано на рис. 1, позволяет заключить, что основная масса хромита в исходной руде представлена вкрапленностью с размером 0,2 мм и меньше и составляет 70% от всего хромита в руде. При этом содержание классов крупности хромита для проб из данных точек несколько различно, но вместе с тем существует закономерность - преобладающий класс, в нашем случае -0,16+0,05 мм, в процентном отношении достигает почти 40% от суммарного выхода классов. В этой связи по размеру минеральных включений хромита руды относятся к мелкозернистым: I - тонкие 0,03-0,05 мм и менее зерна октаэдрического габитуса, часто округлые, в виде включений в оливине.

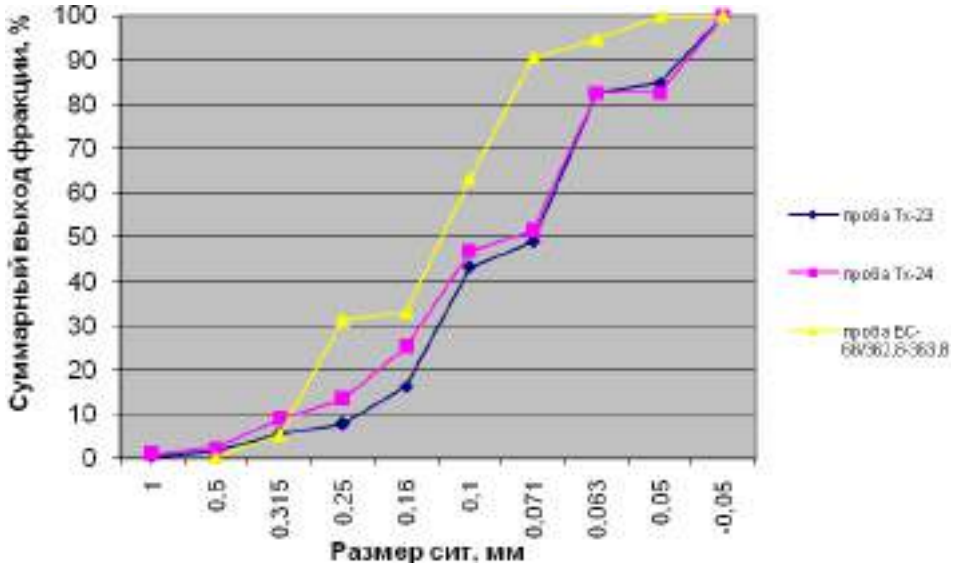


Рис. 1. Природная гранулометрия хромита в пробах ГХГ

II - тонкозернистая 0,06-0,2 мм, густая, с характерной цепочечной структурой вкрапленности. Габитус октаэдрический. Идиоморфные зерна равномерно рассеяны в объеме породы и законсервированы в пойкилитовых кристаллах пироксена. Ксеноморфные зерна выполняют интерстиции.

III - генерация размером 0,2-1 мм и более до 4-5 мм в виде вкрапленников в руде и сплошной агрегатной массой хромита с полигональными очертаниями зерен в виде хорошо образованных эвгидральных кристаллов, проходящих стадию адкумулятивного дорастания и превращаясь в мелко- и среднезернистые агрегаты сплошных хромитовых обособлений в виде неправильных ветвистых линзочек, полосок мощностью 1-7 мм редко до 20 мм и гнезд от 0,5 до 4 мм, образующих маломощные слойки, усложненные поперечно гнездовой прожилковой системой. Характерной особенностью третьей генерации хромита является замена октаэдрического габитуса простой полигональной формой. При этом полигональные зерна хромита окаймлены тонкой карбонат-серпентиновой рубашкой. На гранях следы роста, зоны закалки, вмятины, отпечатки, микротрещинки, залеченные нерудным веществом, порой магнетитом.

Морфогенетические и структурные особенности хромитов формируют типы и взаимоотношения срастаний, что характеризует пространственно-временные связи хромита с основными минералами и позволяет решать вопрос об эффективности раскрытия минералов в процессах дробления–измельчения. По морфологии и размерам зерен хромита можно выделить следующие группы срастаний:

- идиоморфные - с прямыми границами срастания,
- ксеноморфные - с извилистыми границами срастаний,

- пойкилитовые - сложность границ этих срастаний связана не просто с контактом двух минералов, а с проникновением зерен одного минерала (хромита) в другой.

Для разработки оптимальной схемы рудоподготовки важен учет выше изложенных факторов: размерность зерен, границ срастаний, степени концентрации включений в зерне. В этой связи раскрытие первой генерации хромита с размером менее 0,03-0,05 мм, присутствующего в виде включений в оливине, представляется весьма сложной и нерентабельной операцией.

Учитывая, что на результаты обогащения руд существенное влияние оказывает крупность сепарируемого материала, что обусловлено изменением величин, качеством и направлением действующих сил в процессе разделения минералов, следует рассмотреть и роль шламующихся минералов в процессах измельчения – серпентинов и пироксенов, имеющих низкую твердость и среднюю до совершенной спайность.

Серпентин. Серпентин в пробах ГХГ отличается цветом, строением, а неоднородность серпентина наблюдается даже в пределах одного зерна. Преобладает серпентин желтого, желтовато-зеленого, зеленого цветов, реже коричневые, красновато коричневые, голубоватые и бесцветные зерна. Показатели преломления независимо от цвета N_g =1.550-1.570 реже 1,580, N_p =1,540-1,560, что соответствует лизардиту и антигориту. Волокнистая разновидность – хризотил-асбест - имеет цвет от коричневого до бесцветного. Показатели преломления у хризотилов красновато-коричневого цветов N_g =1.533-1.525, у хризотилов желтоватых и бесцветных N_g =1,545-15,35. Твердость серпентинов от 2,5-3,5. Для серпентинов в пробах характерны разнообразные структуры: решетчатая, петельчатая, листоватая, пламеневидная, волокнистая, встречаются структуры песочных часов. Наблюдаются псевдоморфозы серпентина по пироксенам - бастит желтого и зеленых цветов. Встречается серпентин желтоватого, белого цветов, опаловидный (эмалевидный) - серпофит, в тесном срастании с ним зерна схожие с опалом, который развивается по серпентину.

Содержание серпентина в рудах ГХГ заметно колеблется от 8,28 до 68,99%, а в представленных на изучение пробах соответственно 17,60 и 28,0% серпентина. Наряду с преобладающими включениями хромита размером от 1,5 мм до 0,2 мм и менее в серпентине присутствуют реликты оливина, сульфидов (пирит, пирротин), карбоната, плагиоклаза и микроскопически тонкораспыленный магнетит, развивающиеся по ослабленным зонам и дефектам зерен.

Пироксены. В пробах хромитовых руд ГХГ присутствуют два пироксена, которые выделяются в качестве кумулятивной, гетерадкумулятивной фаз, при одновременном дорастании кумулятивных зерен пироксена. Среди пироксенов ГХГ встречаются ортопироксен (типа бронзит от 0,18 до 59,67%) с показателями преломления N_g=1.670 и N_p=1.660, клинопироксен (типа диопсид от 2,53 до 26,52%) с показателями преломления N_g =1,695 и N_p= 1,675 В более поздних пироксенах (ранние кристаллизовались из магмы) включения хромита почти отсутствуют или располагаются тонкими жилками, пятнами, полосками в краевых частях зерен, а ранние пироксены насыщены тонкой хромитовой вкрапленностью. По составу метасоматический (поздний) пироксен близок к первичным клинопироксенам. В измельченном материале клинопироксен присутствует в виде идиоморфных зерен, обломочных и тонкопластинчатых форм, образовавшихся в результате интеркристаллитного и транскристаллитного раскрытия в процессах дробления и измельчения. Размеры зерен пироксена от 2-5 мм до нескольких сантиметров. Поверхность зерен неровная, со следами штриховки. Цвет пироксена зеленый до изумрудно-зеленого, порой буроватый, что обусловлено присутствием гидроокислов на поверхности. По спайности и микротрещинкам в клинопироксенах отмечается присутствие серпентина. Для клинопироксена характерной особенностью является тесная ассоциация с хромитом, идиоморфные зерна которого размером 0,05-0,2 мм и менее находятся в нем в виде включений, занимающие 2/3 площади зерна пироксена, а порой представляющие сплошные хромитовые агрегаты, сцементированные пироксеновым веществом.

Ортопироксен - зеленовато-желтого цвета, порой с буроватым оттенком. Окраска зерен в значительной степени зависит от гидроокисных пленок на поверхности. Пироксен в измельченном материале находится в виде тонкопластинчатых, обломочных и частично идиоморфных зерен. Отчетливо видна спайность, которая при дроблении приводит к появлению тонкопластинчатых форм. Включения в пироксене представлены идиоморфными, точечными включениями хромита, а также магнетита. Для ортопироксена отмечается присутствие клинопироксена в качестве продуктов распада твердого раствора, образующего пластинчатые, линзовидные, каплевидные и пятнистые выделения, переслаивающегося с ортопироксеном с показателями преломления N_g =1.695, N_p =1675. Цвет зерен от зеленого до желтого. Вторичные процессы (серпентинизация) приводит к тому, что происходит залечивание серпентиновым веществом микротрещин. В пироксеновых зернах и по ортопироксену развиваются гомоосевые псевдоморфозы антигорита (бастит).

Хромиты. Состав хромитов ГХГ был изучен микрозондовым и химическим анализами, откуда следует, что хромит в рудах ГХГ заметно изменяется в разрезе по содержанию окиси хрома, закиси и окиси железа. При этом снижение содержания Cr_2O_3 и FeO приурочено к верхней и нижней границе выделяемых богатых руд соответственно Cr_2O_3 – 44,37% и FeO - 32,39% и CrO - 49,56% и 29,72%, в центральной части Cr_2O_3 - 50,52%, FeO - 22,44%. Имеет место изменение содержания указанных компонентов и в породообразующих минералах – ромбическом и моноклинном пироксенах, оливине, серпентине. Исследование состава хромитов по генерациям [1, 2, 5] свидетельствует об однородности состава, но вместе с тем количественно разнится по содержанию компонентов, размерам, формам, что влияет на поведение хромита в обогатительных операциях.

Испытание по дроблению и измельчению хромитовых руд проводилось по схеме, которая включала дробление руды на щековой дробилке до крупности 5-6 мм.

Ситовой анализ материала после дробления и определение степени раскрытия хромита (табл.1) показывает, что появление свободных зерен хромита (4,5%) находится в классе -2+1 мм, а резкое возрастание свободных зерен хромита начинается в классе менее 0,2 мм и возрастает далее с уменьшением крупности фракции. Изучение размеров вкрапленности хромита и их количественных соотношений в руде (рис. 1) и степень раскрытия при дроблении (табл. 1) предусматривали в первой стадии дробление проб хромитовых руд с применением щековой дробилки ЩД 150Х80 и валковой 200Х125 в замкнутом цикле с грохотом и выделением класса 0,2 мм, являющегося готовым продуктом для обогащения.

Таблица 1. Гранулометрическая характеристика хромитовой руды после дробления

Классы крупности, мм	Выход, %	Суммарный выход по плюсу, %	Содержание свободных зерен хромита, %	Содержание сростков, %	Содерж. свободных породообразующих минералов, %
+ 5	12,31	12,31	-	100	-
- 5 + 2	30,61	42,92	-	100	-
- 2 + 1	15,92	58,84	4,5	70,5	25,5
- 1 + 0,5	7,49	66,33	8,8	66,2	25,0
- 0,5 + 0,2	13,10	79,43	15,3	53,9	30,8
- 0,2 +0,16	5,36	84,8	39,8	31,2	33,0
- 0,16 + 0,1	4,69	89,49	44,0	22,7	33,3
- 0,1	10,51	100	40,0	2,7	57,3
- 2 + 1	36,2	36,2	2,9	29,73	3,62
- 1 + 0,5	13,3	42,5	1,97	9,61	1,67
- 0,5 + 0,2	22,0	71,5	4,75	13,14	4,14
- 0,2 + 0,16	3,0	74,5	0,79	13,6	0,82
-0,16 + 0,1	8,4	82,9	3,08	2,35	2,94
- 0,1+0,071	7,9	90,8	3,19	0,71	4,07
-0,071+0,05	3,8	94,6	1,65	0,05	2,07
-0,05 +0	5,4	100	4,79	0	3,59
Всего			20,12	56,95	22,93

Испытание измельчаемости проб хромитовых руд и раскрытия при этом полезного минерала проводилось в лабораторной шаровой мельнице 40МЛ-А с емкостью 7 литров скоростью вращения барабана 77 об/мин при соотношении Т:Ж:Ш=1:1:6.

Результаты измельчения приведены на графике (рис. 2). Микроскопическое изучение продуктов измельчения по фракциям позволило определить степень раскрытия хромита, долю сростков и количество породообразующих минералов, находящихся в измельченном материале.

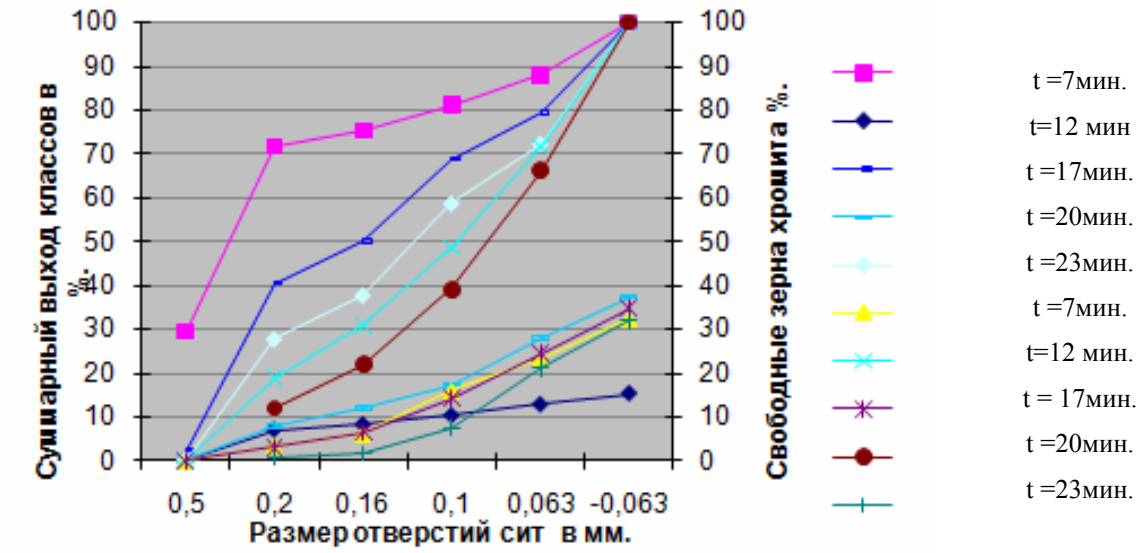


Рис. 2. Характеристика крупности хромитовой руды и раскрытие хромита в зависимости от времени измельчения в шаровой мельнице

Таким образом, морфоструктурные исследования хромитовых руд Карелии с использованием комплекса методов оптических и технологической минералогии позволили установить:

1. Хромитовые руды в пределах ГХГ различны по текстурно-структурным особенностям, составу, характеру срастаний, размерам минеральных выделений и контрастности свойств.2. В рудах хромит представлен неравномерной вкрапленностью (зерна от ультрамикроскопических до размеров в несколько миллиметров), по морфологии встречаются идиоморфные и ксеноморфные зерна в серпентине, пироксене, оливине. Выделены три генерации хромита и сложные срастания, как с рудными, так и с нерудными минералами, что требует тонкого измельчения (до -0,2 мм) для получения концентратов, отвечающих требованиям промышленности.

3. Присутствие минералов с низкой твердостью (серпентин, ортопироксен) определяет появление шламов породообразующих минералов таких, как тонкие зерна и пластинки ортопироксена и в особенности серпентина, существенно усложняющие процессы обогащения хромитовых руд.

4. В соответствии с размерами (0,03-0,05 мм и менее) первой генерации хромита и её содержанием, теоретически предсказуем не только низкий уровень раскрытия хромита, но и сложность извлечения в процессах обогащения.

5. Технолого-минералогическое изучения руд позволяет наметить крупность дробления и процессы измельчения, выявить закономерности раскрытия хромита, поведения и прироста полезного минерала от времени измельчения (рис. 1) установить долю ошламования хромита путем сравнения вновь образованного класса –0,05мм и в исходной руде. Полученные данные являются основанием для разработки схемы рудоподготовительных операций хромитовых руд ГХГ Карелии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Barsky L.A.,? Kevlich V.I. Estimating the amenability of Karelia's chromite ores to benefication of monomineral fractions // Geological-Technological of ore minarels, samples and deposits. Leningrad, 1990. P. 81-84.

2. *Кевлич В.И., Светов С.А., Фофанов А.Д.* Типоморфные особенности хромита и влияние их на выбор и условия направленного изменения свойств // Направленное изменение физико-химических свойств минералов в процессах обогащения полезных ископаемых (Плаксинские чтения), Материалы международного совещания. М.: Альтекс, 2003. С. 145.

3. *Лавров М.М., Кевлич В.И.* О происхождении хромитового оруденения Бураковской интрузии. Оперативно информационные материалы. Петрозаводск, 1986. С. 40-43

4. Металлогения Карелии / Отв. Ред. С.И. Рыбаков, А.И. Голубев. Петрозаводск, 1999. С. 223-230.

5. Поиски, разведка и оценка хромитовых месторождений. М.: Недра, 1987. С. 148-157.

6. *Трофимов Н.Н., Лавров М.М., Логинов В.Н., Никитин А.Н., Инина И.С.* Латеральная и вертикальная изменчивость состава хромшпинелидов Бураковской расслоенной интрузии //Минералогия магматических и метаморических пород докембрия Карелии. Петрозаводск, 1994. С. 41-52.

7. *Щипцов В.В.* Технологическая минералогия при оценке индустриальных минералов Карелии // Результаты фундаментальных и прикладных исследований по разработке методик технологической оценки руд металлов и промышленных минералов на ранних стадиях геологоразведочных работ: сб. статей по матер. 1 Рос. семинара по технологической минералогии. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2006. С. 26-33.

8. *Чантурия В.А.* Современные проблемы обогащения минерального сырья в России // Электронный научно-информационный журнал. Вестник ОГГГГН РАН № 4(6) 98. М., 1998. С. 39-55.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПО ПЕРЕРАБОТКЕ СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ШЛАКА НИЗКОУГЛЕРОДИСТОГО ФЕРРОХРОМА ОАО «ЧЭМК» С УЧЕТОМ ЕГО МИНЕРАЛОГО-ПЕТРОГРАФИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ

Таранина Т.И.[1], Кабанова Л.Я.[1], Королев А.С.[1], Зырянов Ф.А.[1], Ракитин Д.И.[2]

[1] Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, taranina-ti@mail.ru
[2]ОАО «Челябинский электро-металлургический комбинат», Челябинск

При производстве низкоуглеродистого феррохрома на ОАО «Челябинский электрометаллургический комбинат» образуется до 120 тыс.т/год шлака. Данный материал представлен в виде тонкодисперсного порошка светло-серого цвета, по минералогическому и химическому составу близок к клинкеру портландцемента, но не обладает вяжущими свойствами. В условиях медленного остывания и кристаллизации расплава формируется двухкальциевый силикат – $2CaOxSiO_2$, имеющий три полиморфные модификации. При обычных условиях охлаждения расплава двухкальциевый силикат переходит в γ-форму с увеличением в объеме, что приводит к саморазрушению кристаллической решетки и переходу шлака в пылевидное состояние. Из-за высокой дисперсности, обусловленной полиморфными превращениями, данный шлак получил название «самораспадающийся». Он практически не обладает гидравлической активностью.

Для обеспечения стабилизации структуры двухкальциевого силиката – $2CaOxSiO_2$, в частности минерала белита, присутствующего в шлаке, необходимо быстрое охлаждение расплава или введение

стабилизаторов в виде оксидов бора, хрома, фосфора [1]. Одним из путей решения этой задачи является проведение термодинамически-диаграммного анализа пятикомпонентной системы $CaO-SiO_2-Al_2O_3-MgO-Cr_2O_3$ и установление областей фазовых составов шлаковых расплавов, обладающих необходимыми физико-химическими свойствами огнеупорного сырья и обеспечивающих высокие технологические показатели процесса выплавки низкоуглеродистого феррохрома. В целом внедрение новых способов переработки шлаков, обеспечивающих получение шлаковых материалов с высокими потребительскими свойствами, и повышение степени извлечения металла позволит решить ряд проблем, существующих на предприятии. Более эффективно будет использоваться исходное рудное сырье, увеличится уровень безотходности его переработки, а утилизация отхода - стабилизированного шлака, в строительной индустрии позволит улучшить экологическую обстановку в районах расположения предприятий, в т.ч. предотвратить загрязнение почвы хромом, и, наконец, получить значительную экономию цемента.

В связи с вышеперечисленным в 2008-09 гг. ОАО «ЧЭМК» были проведены испытания по внедрению в цехе №9 технологии стабилизации шлака низкоуглеродистого феррохрома. Данная технология заключается в том, что при сливе шлака в ковш шлаковоза предварительно подается борный ангидрид – B_2O_3, выполняющий роль стабилизатора, в количестве 0,5% от массы шлака. После слива и выдержки расплава при температуре 1700-1800^{0}С стабилизатор диффузионно распределяется в шлаке и при последующем остывании обеспечивает предотвращение самораспада и сохранение шлака в виде слитка. В последующем слиток выгружается из шлаковоза и дробится. В результате обеспечивается минимальное содержание остаточного металла (до 1%) в шлаке с получением кускового шлака фракций 0-3 мм, 3-8 мм и 8-20 мм в общем объеме до 40 тыс.т/мес.

С целью разработки технологий по утилизации стабилизированного шлака низкоуглеродистого феррохрома были изучены его химический и минеральный состав, строение и свойства.

Химический состав стабилизированного шлака отличается преобладанием оксидов кальция (35-40%), кремния (25-0%), магния (15-20%) и алюминия (5-14%) в таком соотношении, при котором из расплава кристаллизуются простые и сложные силикаты и алюмосиликаты кальция и магния, а также сложный оксид металлов – шпинель (табл. 1).

Таблица 1. Минералы стабилизированного шлака низкоуглеродистого феррохрома

Группа	Подгруппа	Вид минерала и формула	Структурная формула
Простые силикаты	Силикаты кальция	Ларнит (белит), 2 $CaOxSiO_2$ Волластонит, Ca $[SiO_3]$	Ca_2 $[SiO_4]$ Ca_3 $[Si_3O_9]$
	Силикаты магния	Энстатит, $MgOxSiO_2$ Клиноэнстатит	Mg_2 $[Si_2O_6]$
Сложные силикаты	Алюмосиликаты системы CaO-Al2O3-SiO2	Геленит (мелилит), $2CaO–Al_2O_3–SiO_2$ Хромдиопсид, CaO - MgO - $2SiO_2$	Ca_2Al $[(Si, Al)_2$ $O_7]$ $CaMg[Si_2O_6]$
Сложные оксиды металлов	Шпинелей	Шпинель, Mg Al_2 O_4, хромсодержащая	

Петрографические исследования образцов (из 4 плавок 30 шлифов) стабилизированного шлака показали, что он имеет плотно-пористое строение с размером от 0,1-1 мм округлых пор до видимых глазом пузырей – 10-15 мм, различной формы. Микроструктура шлака напоминает порфировидное строение: относительно идиоморфные более крупные – от 0,2-0,7 мм, в редких случаях до 1,0-1,5 мм, кристаллы минералов погружены в менее раскристаллизованную, скрытозернистую – 0,05-0,1 мм, массу этих же минералов. В отдельных шлифах наблюдалась определенная ориентировка кристаллов, хотя преобладают разно ориентированные тесно переплетающиеся и сменяющие друг друга индивиды и агрегаты (рис. 1).

Все перечисленные минералы (табл. 1) за исключением шпинели бесцветные, имеют высокие показатели преломления и высокий рельеф и отличаются друг от друга, прежде всего, по морфологии и силе двупреломления.

Вероятно, первым из расплава кристаллизовался энстатит, имеющий относительно идиморфные вытянутые, часто удлиненно-призматические и даже шестоватые формы зерен длиной до 1,2-1,5 мм и шириной 0,2-0,4 мм. Многие зерна энстатита представлены полисинтетическими двойниками. Обладая ромбической сингонией, энстатит имеет прямое погасание и слабое двупреломление ($N_g–N_p$ = 0,008) с серыми до бледно-желтых цветами интерференции. Энстатит при понижении температуры замещается клиноэнстатитом. Он присутствует в виде отдельных зерен, и, обладая моноклинной сингонией, имеет косой угол погасания – 22…42°.

Обеднение расплава магнием приводило к кристаллизации ларнита, который часто находится в тесных срастаниях с энстатитом. Зерна ларнита отличаются округло-овальной формой с характерной штриховкой, обусловленной наличием полисинтетических двойников, которые напоминают в шлифах двойники плагиоклазов. Обладая моноклинной сингонией, ларнит имеет также косое погасание – 12-22°, и средние – серые до красно-оранжевых цвета интерференции (N_g-N_p = 0,018).

По морфологии и сильно развитой трещиноватости хорошо выделяется в шлифах геленит (мелилит), кристаллизация которого происходила одновременно с ларнитом. Обладая тетрагональной сингонией, мелилит

наблюдается в виде короткопризматических и тонкотаблитчатых кристаллов, имеющих в разрезе изометричную форму. При слабом двупреломлении (N_o-N_e=0,001…0,013) геленита иногда встречаются зональные зерна с аномальными серо-синими цветами интерференции. Именно в трещинах геленита содержатся включения стекла и рудных минералов (ильменита и хромита). В одном шлифе вокруг кристаллов мелилита наблюдается нарастание волластонитовой каймы из игольчатых кристаллов. Здесь же встречались скопления мелких зерен диопсида темно-зеленого цвета.

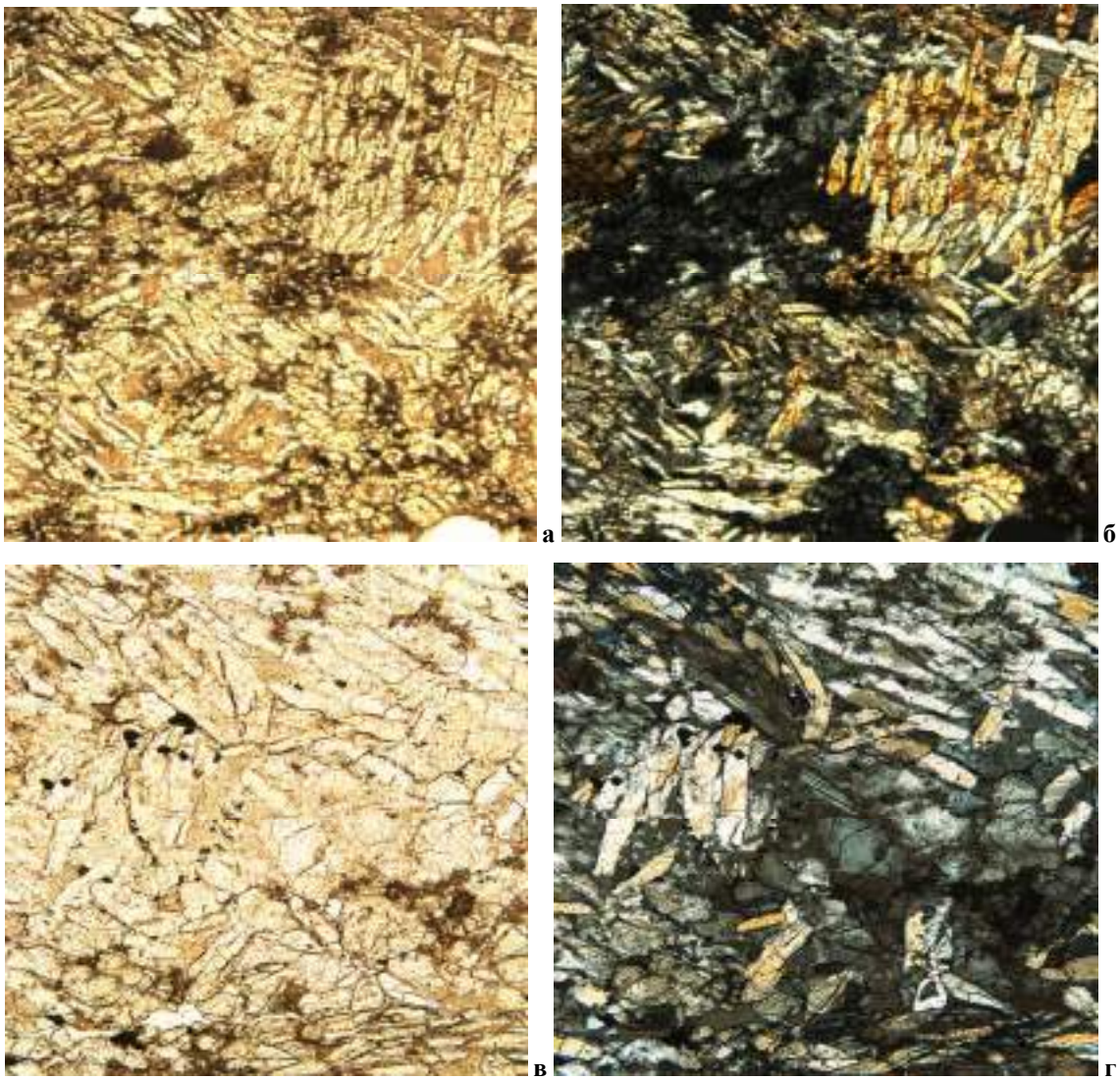


Рис. 1. Микроструктура стабилизированного шлака. Тесно переплетающиеся шестоватые индивиды энстатита, овальные - ларнита, таблитчатые – мелилита и шпинели. Свет проходящий, а - без анализатора, ув.50, б – с включенным анализатором, ув.50., в - без анализатора, ув.100, г – с включенным анализатором, ув.100

Во всех шлифах присутствуют и бросаются в глаза кристаллы с самым высоким рельефом хромсодержащей шпинели, обладающей бледно-сиреневато-розовым, иногда ярко красным цветом и присутствующей в двух генерациях. Обладая кубической сингонией, шпинель I-ой генерации встречается в виде идиоморфных кристаллов размером до 0,06…0,07 мм (Рис. 2). Шпинель II-ой генерации отличается бледно-розовой окраской и неправильной формой мелких (0,01…0,03 мм) зерен, которые образуют скопления размером до 0,2…0,5 мм в виде цепочек между зерен ларнита и мелилита или по трещинкам, развитым в этих минералах. В отдельных шлифах и на отдельных участках шлака содержание шпинели, особенно II генерации, которая как бы цементирует силикаты, достигает 30…50%, за счет чего макроскопически серый шлак приобретает розоватый оттенок. В целом, содержание шпинели в шлаке не превышает обычно 5…15%.

Наряду с минералого-петрографическими были выполнены рентгеноструктурные исследования, показавшие, что стабилизированный шлак низкоуглеродистого феррохрома не содержит свободных оксидов кальция или магния, которые ограничивают его использование в качестве сырья для стройматериалов. В шлаке преобладают примерно в равных соотношениях минералы класса силикаты и алюмосиликаты кальция и магния, поликомпонентный твердый раствор которых на основе ларнита в технике получил название белита [2].

Поэтому в тонкомолотом состоянии стабилизированный шлак подобного минерального состава должен обладать гидравлическими вяжущими свойствами.

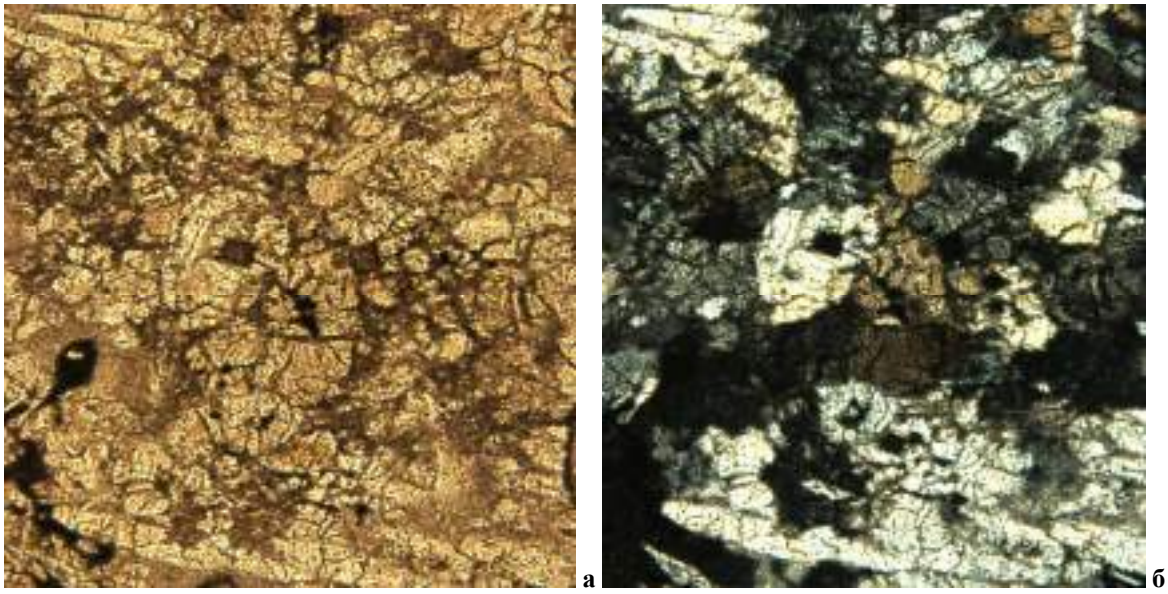


Рис. 2. Микроструктура стабилизированного шлака. Хорошо видны идиоморфные кристаллы шпинели I-ой генерации и скопления мелких зерен шпинели II-ой генерации. Свет проходящий, а - без анализатора, б – с включенным анализатором, ув.100

В связи с этим была исследована прочность бетонов класса В15, изготовленных из бетонных смесей на чистом портландцементе и на смешанном вяжущем из портландцемента и молотого стабилизированного шлака в соотношении 1:1. Результаты испытаний показали (рис. 3), что введение шлака несколько замедляет кинетику набора прочности, но позволяет обеспечить высокий уровень прочности в марочном возрасте.

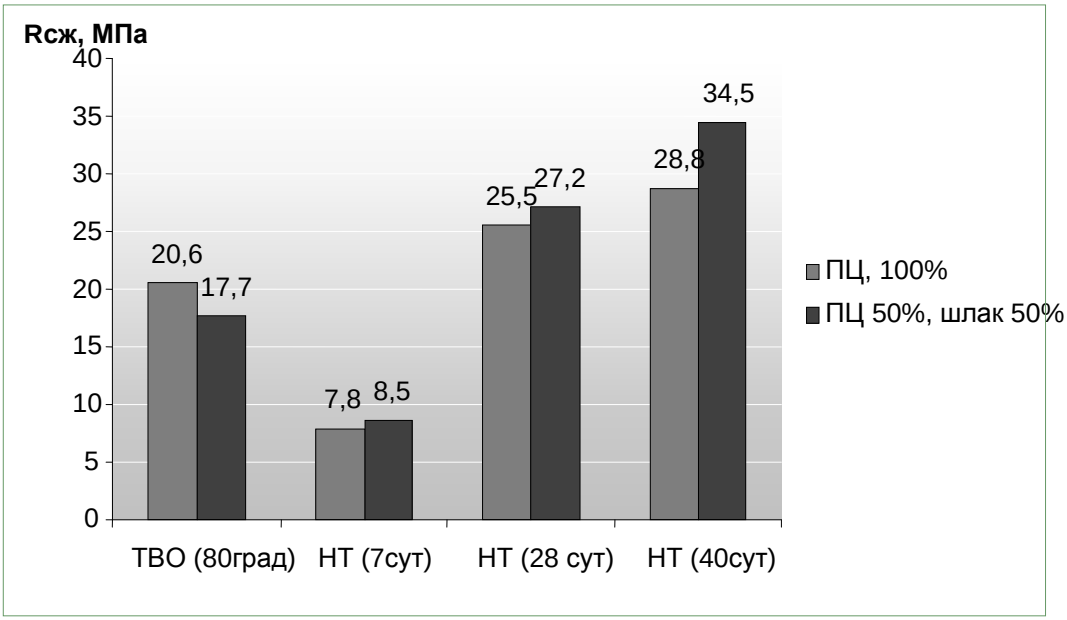


Рис. 3. Прочность при сжатии бетонов на портландцементе (ПЦ) и на молотом стабилизированном шлаке (шлак) после тепловлажностной обработки при 80^{0}С (ТВО) и нормального твердения (НТ)

На основании проведенных исследований был разработан продукт – добавка активная минеральная шлаковая (ДАМШ), которая получается путем совместного измельчения в шаровой мельнице стабилизированного шлака низкоуглеродистого феррохрома и микрокремнезема и соответствует требованиям ТУ 14-139-195–2009. Данная добавка обладает гидравлической активностью и позволяет обеспечивать экономию до 30% портландцемента в составе бетонных смесей. Свойства добавки приведены в табл. 2.

Таблица 2. Технические требования к добавке активной минеральной шлаковой (ДАМШ) на основе стабилизированного шлака низкоуглеродистого феррохрома

Наименование показателя	Значение показателя
Активность минеральной добавки по статистическому показателю прочности (критерий Стьюдента), не менее	2,07
Водостойкость, суток, не менее	3
Насыпная плотность, кг/м^3, не более	1200
Удельная поверхность, см^2/г, не менее	4500

Таким образом, проведенные минералого-петрографические исследования позволили спрогнозировать вяжущие свойства стабилизированного шлака низкоуглеродистого феррохрома, которые были подтверждены дальнейшими исследованиями технологических характеристик данного продукта. Вяжущие свойства шлака обеспечиваются наличием в его составе силикатов кальция и магния, кристаллизующихся при охлаждении шлакового расплава в присутствии добавки стабилизатора – борного ангидрида. В результате была разработана технология производства новой активной минеральной добавки, обеспечивающая утилизацию шлаков низкоуглеродистого феррохрома ОАО «ЧЭМК».

Работа выполнена в соответствии с Государственным контрактом Министерства образования и науки Российской Федерации № П1135 от 02.06.2010 г. по Федеральной целевой программе «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг., в рамках реализации мероприятия № 1.3.1 Проведение научных исследований молодыми учеными - кандидатами наук.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Тимашев В.В.* Избранные труды. Синтез и гидратация вяжущих материалов. М.: Наука, 1986. 424 с.
2. *Перепелицын В.А.* Основы технической минералогии и петрографии. М.: Недра, 1987. 255 с.

ОСОБЕННОСТИ ЛОКАЛИЗАЦИИ САМОРОДНОГО ЗОЛОТА В НЕКОТОРЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ АМУРСКОЙ ОБЛАСТИ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ЕГО ИЗВЛЕЧЕНИЕ

Власов Н.Г.[1], Орлова Н.И.[2],Ожогин Д.О.[2], Чистякова Н. И.[2]

[1] ОАО “Петропавловск”, Благовещенск
[2] ВИМС, Москва

Перспективы добычи золота в Амурской области в настоящее время связывают с освоением коренных золоторудных месторождений, общие запасы которых составляют первые сотни тонн, а прогнозные ресурсы достигают тысячи тонн [5]. Промышленный интерес представляют как первичные, так окисленные, и полуокисленные руды. При этом если вопрос извлечения самородного, даже очень тонкого, золота из окисленных руд – давно решенная проблема, то извлечение тонкого и тонкодисперсного золота из первичных руд различных формаций – один из кардинальных вопросов современной технологии.

Золоторудные месторождения Маломыр и Албын расположены на северо-востоке Амурской области в Верхнеселемджинском золоторудном районе, занимающем самую западную часть Приохотского звена Монголо-Охотской геосинклинальной складчато-надвигово-блоковой системы.

Комплексом минералого-аналитических методов изучены руды месторождений Маломыр и Албын, установлена форма нахождения в них золота, характер его распределения и взаимоотношения с рудными и породообразующими минералами.

Маломырское рудное поле расположено в западной части Селемджино-Кербинской металлогенической зоны Джагдинской провинции Монголо-Охотского золотоносного пояса [3], объединяющей зонально-метаморфизованные в филлитовой, зеленосланцевой фациях вулканогенные и терригенные отложения палеозоя, образующих систему линейных, купольных и межкупольных складчатых структур.

Комплекс континентально-осадочных метаморфизованных отложений, слагающих Маломырское рудное поле, отнесен к златоустовской свите среднего карбона (C_2Zl), отложения которой представлены преимущественно переслаиванием сланцев различного состава: кварц-слюдистых, полевошпат-кварц-слюдистых, хлорит-полевошпат-кварцевых, слюдисто-кварцевых с примесью углерода, слюдисто-кварцевых с редкими прослоями кварцитов, а также кварц-полевошпат-слюдисто-карбонатных, эпидот-хлорит-полевошпат-карбонат-кварцевых сланцев. По данным химического анализа органическое вещество зафиксировано в незначительном количестве (до 1%). В пределах месторождения отложения свиты характеризуются тонким переслаиванием всех разновидностей указанных выше пород, невыдержанной мощностью и составом слоев,

как по падению, так и по простиранию. Мощность прослоев вышеперечисленных пород от первых сантиметров до первых метров, изредка достигает 10-12 м. Все породы интенсивно окварцованы и серицитизированы – до серицит-кварцевых и кварцевых метасоматитов. Отмечается постепенное, хотя и незначительное, возрастание степени метаморфизма от восточной части площади по направлению к северу и западу.

На глубоких горизонтах вскрываются дайки дацитов и андезитов раннемелового унериканского комплекса. Протяженность даек составляет 30-600 м при мощности от десятков см до 5-7 метров, редко достигая 12-15 м. Залегают дайки среди рассланцованных и катаклазированных сланцев и, как правило, не несут оруденения.

Основное залегание пород – субширотное, согласное Маломырской антиклинали; её южное крыло, к которому и приурочено месторождение, осложнено многочисленными складчатыми и разрывными структурами более мелкого порядка. Породы осадочной толщи здесь интенсивно перемяты и передроблены.

Главной тектонической рудоконтролирующей и рудовмещающей структурой месторождения является Диагональный разлом – надвиг северо-восточного простирания с падением на северо-запад, пересекающий всю площадь месторождения. К нему и приурочены основные запасы месторождения: участки Центральный и Ожидаемый. В плане рудные тела формируют структуру «конского хвоста» с постепенным затуханием оруденения с востока на запад (от Диагонального надвига).

На месторождении Маломыр рудные тела, выделенные по результатам опробования, практически близки по вещественному составу с небольшими вариациями. В целом это зоны прожилковой, прожилково-вкрапленной и вкрапленной золото-сульфидной и тонкопрожилковой золото-кварцевой минерализации, приуроченной, в основном, к интенсивно раздробленным, неравномерно брекчированным сланцам, чаще всего измененным до метасоматитов (березитов): серицит-кварцевых, кварцевых, полевошпат-слюдисто-кварцевых и др. с различным количеством сульфидов – от 2-3% до 20-25%; последнее характерно для наиболее глубоких горизонтов первичных руд. Характерно, что на Маломырском участке достаточно широко распространены хлорит-слюдисто-кварцевые и хлорит-полевошпат-кварцевые сланцы, интенсивно окварцованные, иногда до кварцевых метасоматитов, но эти образования, как правило, золота не содержат.

Прожилково-вкрапленные золото-сульфидные руды имеют длительную историю развития. Они сформировались в результате многостадийного рудообразования и неоднократных последующих пострудных изменений. В связи с этим в рудах наблюдается сложный характер взаимоотношений минеральных агрегатов и распределения золота, разновременные минеральные ассоциации и генерации главных рудообразующих минералов.

В целом по рудному полю отмечается чрезвычайно сложный и разнообразный минеральный состав руд, выделено более 80 минералов. Много арсенатов, сульфосолей (до 27 сульфосолей по разным разрезам), в том числе никеля, кобальта, меди, свинца и серебра. Очень много различных сульфидов.

В нижних частях разреза выделяются минералы никеля, кобальта (только в первичных рудах), а в верхних – различные сульфосоли свинца и серебра; очень много блеклых руд, распределение которых неравномерно по всем рудам, как первичным, так и окисленным. Характерно значительное количество различных карбонатов, распространение которых крайне неравномерно. По карбонатам выявлена отчетливая зональность. В нижних частях разреза, как правило, выделяются доломит и марганцевый доломит, вверх по разрезу (средняя часть разреза) характерен сидерит и марганцевый сидерит, а в верхней части разреза – анкерит. Кальцит является сквозным наиболее поздним наложенным минералом.

При изучении вещественного состава руд и вмещающих пород было выявлено, что более 60% всей рудной массы слагают кварц, различные слоистые алюмосиликаты (серицит, мусковит, стильпномелан, реже биотит и вермикулит), отмечается переменное количество плагиоклазов (от 6 до 32%), незначительное содержание ортоклаза (до 4-5%), очень неравномерное распределен хлорит (от 1-2 до 15%). Изредка отмечаются пироксен, эпидот, актинолит.

Также встречается значительное количество мусковита (серицита). Отдельные участки породы практически полностью представляют собой кварц-серицитовый или кварц-мусковитовый агрегат с включениями карбонатов и единичными точечными вкрапленниками хлорита. Характерен тальк, иногда пирофиллит.

Из акцессорных минералов зафиксированы: монацит, малакон, циркон, рутил, апатит, сфен и лейкоксеновый агрегат (последний только в окисленных рудах).

Комплексное минералого-аналитическое изучение золото-умеренно-сульфидного и золото- кварцевого оруденения месторождения Маломыр показало, что формирование руд происходило в несколько этапов. Современный облик руд сложился в ходе, главным образом, гидротермально-метасоматического процесса и последующих гипергенных преобразований. Это определяет довольно сложный текстурно-структурный рисунок руд, нередко завуалированный пострудными преобразованиями, их полиминеральный состав, обусловленный присутствием разновозрастных минеральных ассоциаций и генераций рудообразующих минералов, которые нередко отличаются присущими только им микро-парагенезисами, идентифицируемыми прецизионными методами исследования. И как следствие - для руд типичен сложный характер распределения золота.

В формировании золоторудной минерализации Маломырского рудного поля можно выделить три основные стадии: дорудная (силикатно-карбонатный и полевошпат-карбонат-силикатный метасоматоз); рудная (образование прожилково-вкрапленных золото-умеренно-сульфидных руд) и пострудная (кальцит-кварцевые

жилы и прожилки). В свою очередь в рудной стадии выделяется три подстадии и, соответственно им, три минеральные ассоциации. На основании изучения текстурно-структурных особенностей руд и характера взаимоотношения минералов выделены три основные рудные минеральные ассоциации: марказит-пиритовая, сфалерит-арсенопирит-пиритовая и арсенопирит-пиритовая. Пирит и арсенопирит разных генераций отличаются друг от друга особенностями состава и строения, в том числе содержанием и характером локализации микро- и нанометрового золота и других минералов-примесей. Эти ассоциации соответствуют определенным стадиям рудного процесса, сопровождаемого березитизацией вмещающих пород: ранней (дорудной), продуктивной и поздней (пострудной), что, в свою очередь, предопределило зональность месторождения [4].

Каждая выделенная парагенетическая минеральная ассоциация характеризуется своеобразием текстурно-структурных особенностей, постоянным набором породо- и рудообразующих минералов, отличающихся четкими индивидуальными чертами, присущими минералам только данного парагенезиса, температурными условиями образования, а также их последовательностью, возрастными и пространственными взаимоотношениями. Каждой выделенной минеральной ассоциации соответствуют определенные генетические разновидности кварца, пирита, пирротина, халькопирита, сфалерита, галенита, арсенопирита, магнетита, сидерита, анкерита, типоморфные признаки которых содержат в себе информацию относительно процессов и условий рудообразования золото-сульфидных руд [1].

На более глубоких горизонтах месторождения максимально проявлена ранняя стадия рудного процесса. Наряду с «моховидными» марказит-пиритовыми агрегатами в подчиненном количестве в виде включений присутствуют пирротин, сфалерит, магнетит, халькопирит, титаномагнетит, рутил, ильменит, сульфиды и арсениды никеля и кобальта. Незначительное количество тонкодисперсного самородного золота отмечается в «моховидных» агрегатах и пирите 1 генерации.

Продуктивная стадия рудного процесса наиболее широко проявлена в центральной (средней) части месторождения и с ней связана основная часть золота в минерализованных зонах дробления. Структура этих руд гранобластовая, порфиробластовая, обусловленная крупными (до 1 мм) выделениями пирита II генерации и арсенопирита I генерации. Чаше всего в них встречается сфалерит второй генерации, кобальтин, коринит, теннантит. Свободное золото имеет размер: 10-100 нм, тысячные и первые сотые доли миллиметра и, в основном, встречается в пирите II (до 10-30 г/т) и арсенопирите I (до 100-200 г/т), а также в слоистых алюмосиликатах (шилкините – рис. 1), кварце и реже в углеродистом веществе. В сростках или межзерновом пространстве имеет комковатую, пластинчатую и дендритоовидную форму, а в сульфидах и на поверхности пирита или на границе пирита и арсенопирита – чешуйчатую, каплевидную, рисовидную форму (рис. 2).

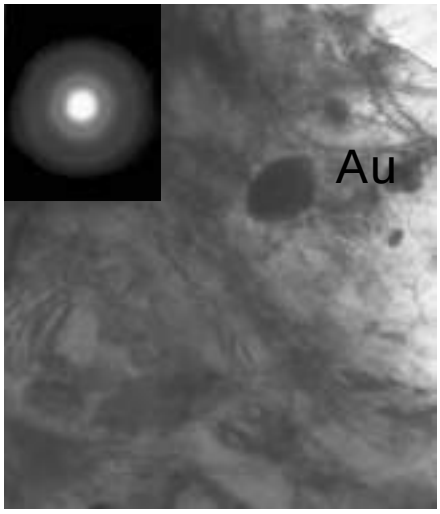


Рис. 1. Самородное золото в слоистом алюмосиликате

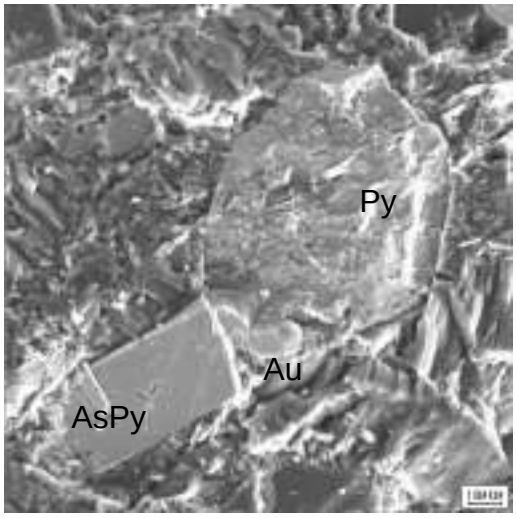


Рис. 2. Золото на границе зерен пирита и арсенопирита

Поздняя стадия рудного процесса проявлена на верхних горизонтах минерализованных зон дробления. Вмещающие породы здесь подвергнуты метасоматическому окварцеванию, серицитизации и карбонатизации. Породы интенсивно брекчированы. Руды имеют прожилково-вкрапленную текстуру, в которой рудные обособления достигают 20 мм. Они сложены арсенопиритом II, пиритом III, галенитом, акантитом и аргентитом, антимонитом, иорданитом, теннантитом, тетраэдритом, пруситом, пираргиритом, геокронитом, виттитом. Руды отличаются постоянным присутствием сульфосолей и повышенным содержанием свободного золота (размер до 0,5-1 мм.). При этом пирит и арсенопирит этой стадии практически не содержат золота.

Незначительное распространение руд этой стадии среди минерализованных зон дробления участка Центральный приводит к повышению в таких зонах содержания золота в отдельных пробах до 7-20 и более г/т.

Это же сказывается и на некотором улучшении технологических показателей обогащения этих руд. Количество цианируемого золота в таких участках возрастает до 45-55% [2].

В зависимости от геологического размещения на различных стратиграфических уровнях единой продуктивной толщи Маломырского рудного поля отдельные ассоциации, и тем более разные генерации рудообразующих минералов, проявлены не одинаково, часто они или отсутствуют, или сохраняют редкие реликтовые «доказательства» своего пребывания.

На месторождении Маломыр выделяются первичные и окисленные (полуокисленные) руды. Зона окисления на месторождении распространена крайне неравномерно и гипергенные изменения руд проявлены только в верхней части месторождения; интенсивные изменения отмечаются до глубины 5-15 м, редко больше. В исключительных случаях по трещинам окисление проникает до глубины 55-70 м. Однако граница интенсивно окисленных руд с формированием легкообогатимых окисленных руд (доля цианируемого золота более 70%) во всех случаях не опускается ниже 5,0-5,5 м. В интервале глубин от поверхности до 5-5,5 м широко распространены вторичные гипергенные минералы: гетит, гидрогетит, лепидокрокит, гематит, ярозит, скородит, мансфельдит, ковеллин, гидроксиды и оксиды марганца. Количество неизвлекаемого цианированием золота, находящегося в сульфидах, составляет 1,3-5,8%, в кварце – 1,7-14,7%, в оксидах и гидроксидах железа – 2,6-22,3%.

Минеральный состав смешанных (извлечение цианированием менее 70% золота) и первичных руд минерализованных зон дробления предопределил их технологический тип. Руды упорные: свободного золота 0,6-31,0%, цианируемого 11,4-55,3%, неизвлекаемого цианированием золота в сульфидах 35,0-66,2%, в кварце и в органическом веществе 2,4-16,6%. По степени окисления эти руды являются первичными и смешанными. В связи с чем на месторождении предусматривается, в основном, сложная схема обогащения с использованием автоклавного выщелачивания флотоконцентратов [2]. Однако при получении флотоконцентрата наличие даже незначительного количества органического вещества (до 1%) может существенно снизить возможность извлечения тонкого и ультратонкого золота. Так, при флотации с удалением какой-то части тонкой глинистой фракции происходит относительное увеличение количества органики – до 2%. Органика при флотации становится активной и сорбирует часть тонкого золота, которое, таким образом, становится практически неизвлекаемым. Вероятно, единственно возможный путь извлечения золота из органического вещества – биовыщелачивание. Однако этот способ, успешно применяемый на Олимпиадненском месторождении, в Амурской области в промышленных масштабах пока не применяется.

Месторождение Албын также расположено в Верхне-Селемджинском золоторудном районе Ниланской структурно-формационной зоны Монголо-Охотской складчатой системы и локализовано в сводовой части Эльгоканского асимметричного купола. Его северный склон сравнительно крутой (40-45°), южный и восточный - чрезвычайно пологие (5-10°). В пределах Ниланской зоны развиты брахиформные складчато-надвиговые структуры со сложнодислоцированными, падающими под углом 15-35° крыльями. Характерны резко изменчивые углы падения слоистости от 10-20° до 80° и опрокинутый рисунок мелких складок волочения. Складки часто сопровождаются малоамплитудными надвигами и взбросами (устное сообщение Цыпукова).

Площадь рудного поля сложена метаморфизованными в зеленосланцевой фации метаморфизма вулканогенно-осадочными (?) и эффузивными породами основного и кислого состава предположительно палеозойского возраста, прорванными позднемеловыми дайками кислого и основного состава. В строении палеозойского комплекса пород района участвуют (снизу вверх): афанасьевская и талыминская свиты.

К афанасьевской свите относятся метаморфические сланцы разного состава, слагающие сводовую часть Эльгоканской купольной структуры. Для центральной части площади установлено трехчленное деление свиты. Породы афанасьевской свиты претерпели два этапа метаморфизма. Для основных разновидностей пород свиты характерна грубосланцеватая и сланцеватая текстура, порфиробластовые, гранолепидобластовые, лепидогранобластовые структуры. Породы талыминской свиты развиты на севере рудоперспективной площади и представлены метапесчаниками и метаалевролитами с подчиненными прослоями филлитизированных глинистых сланцев. Среди пород талыминской свиты залегают тела метаморфизованных основных пород.

Изменчивые углы падения слоистости от 10-20° до 80° и опрокинутый рисунок складок волочения свидетельствует о широком развитии на площади купола лежачих складок разного порядка, которые часто сопровождаются малоамплитудными надвигами и взбросами. Наиболее интенсивная складчатость с серией межформационных срывов и повышенным рассланцеванием пород проявлена в средней части разреза афанасьевской свиты, где локализованы тела золотоносных метасоматитов и метасоматически измененных сланцев. Судя по разрезам, основные рудные тела локализованы в ядерной части крупных опрокинутых изоклинальных складок. Широко развиты также поперечные складки флексурного типа, выраженные в смене субширотного простирания пород на северо-западное и северо-восточное. Они сопровождаются системой меридиональных и северо-западных разломов с дайками, в основном, среднего состава.

Основные породы участка - кристаллические сланцы разного состава с незначительной примесью органического вещества, претерпевшие неоднократное гидротермально-метасоматическое преобразование, в первую очередь альбитизацию, а затем – локальное окварцевание (до вторичных кварцитов), хлоритизацию, неоднократную серицитизацию и карбонатизацию (последняя стадия метасоматоза: серицит-кварц-карбонатная), с которой связано основное оруденение в пределах месторождения. Окварцевание проявилось не только в интенсивной «пропитке» породы, но и в неоднократном прожилковании. Интенсивная, но

неравномерно проявленная, альбитизация – результат проявления натрового метасоматоза (дорудного для золота).

На месторождении Албын существенную роль играют многочисленные карбонаты. Карбонатизация происходила неоднократно. Можно выделить ряд карбонатов последовательно (или одновременно с некоторым смещением во времени), накладывающихся друг на друга. Кальцит выделяется трех (четырех?) генераций; кальцит первой генерации связан с метаморфогенным этапом формирования сланцев и входит в состав кварцевых слоев. Последовательная и крайне неравномерная кальцитизация пород – от «пропитки» по массе до тонкопрожилковой минерализации приводит к перераспределению кальция, его частичному замещению или выносу, что обуславливает пористость пород, иногда просто «дырчатость». Наиболее отчетливо это проявлено в интервале с поверхности и до глубины 25-70 м (по разным скважинам). Характерно в отдельных случаях перераспределение кальцита вниз по разрезу с образованием натечных почковидных образований на поверхности трещин скола.

Доломит (наиболее высокотемпературный карбонат) – первый этап наложенной карбонатизации, вероятно, достаточно тесно связанный с альбитом, распространен крайне ограниченно, устанавливается в основном только при микрозондовых исследованиях. Сидерит и анкерит распространены широко и в значительных количествах: до 15-35% – несколько более поздний этап, при этом при смене щелочно-кислотных условий и даже незначительном изменении магнезиальности гидротермов, происходит формирование магнезиальных карбонатов с замещением части железа магнием. Так, микрорентгеноспектральными исследованиями было выявлено «блочное» строение карбоната с последовательным замещением стронциевого (или стронций содержащего) кальцита просто кальцитом, а при увеличении магнезиальности происходит формирование доломита (второй генерации).

Для всего месторождения характерно очень большое, но неравномерное распределение по разрезу разнообразных сульфидов; арсенопирит, пирит, пирротин, халькопирит, который, в основном, вторичный и формируется по пириту, пирротину и арсенопириту при незначительном привносе меди, галенит, сфалерит (последний незначительно), леллингит, арсенолит. Пирротин выделяется двух генераций: пирротин первой генерации «шел» практически одновременно с альбитом (кварц-альбитовый метасомасоматоз), а пирротин второй генерации образовался во второй этап метасоматоза совместно со слюдисто-хлоритовыми (кварц-слюдисто-хлоритовыми) слоями, залегая в них послойно. Оба пирротина гексагональные, т.е. магнитные.

Широко распространены вторичные минералы, образованные по первичным сульфидам: скородит, мансфельдит, гетит, гидрогетит, лепидокрокит и гематит. При этом вторичные гипергенные минералы образуются не только в приповерхностных условиях (зона окисления), но и на значительных глубинах (до 100-120 и более метров). Несколько более ограниченно распространены сложные сульфосоли свинца, сурьмы, кобальта и др. Характерно их совместное формирование с золотом и локализация в кварцевых и, реже, серицит-кварцевых прожилках.

На месторождении Албын, также как и на Маломырском рудном поле, рудные тела близки по вещественному составу. В основном это зоны прожилковой, прожилково-вкрапленной и вкрапленной золото-кварц-сульфидной и золото-кварцевой минерализации.

Формирование золотых руд шло в два основных этапа. В первый этап – этап прожилкового окварцевания (золото-кварц-малосульфидная формация) – происходило формирование кварцевых жил, сложенных молочно-белым кварцем, как правило, друзовидным или гребенчатым. При этом характерно, что золото связано только с жилами и прожилками кварца определенного направления: северо-восточного и восток-северо-восточного. С этим кварцем связано образование свободного самородного разноразмерного золота. Размер такого золота – от долей до 2, редко больше миллиметра. Более крупное золото присутствует в кварце, а золото тонкое, как правило, тоже свободное, тесным образом связано с карбонат-серицит-кварцевым агрегатом (рис. 3) и с арсенопиритом, выполняя в нем трещинки и интерстиции (рис. 4). В отдельных случаях более крупные трещинки в арсенопирите выполнены кварц-серицит-карбонатным агрегатом, в котором также содержится свободное золото очень тонкое и ультратонкое. Кроме того, значительная часть тонкодисперсного золота локализована в железистых (сидерите), а чаще – в железисто-марганцевых (анкерите или олигоните) карбонатах, совместно с арсенопиритом выполняющих тонкие прожилки в кварце или в серицит-кварц-карбонатном агрегате (рис. 5). Это так называемое «остаточное» золото, кристаллизация которого происходила на завершающей стадии золоторудного процесса. Это золото в основном связано с последним этапом гидротермально-метасоматической деятельности на площади Албынского месторождения - с неполно проявленной березитизацией (серицит-кварц-карбонатным метасоматозом).

На некоторых участках месторождения, как правило, на небольших глубинах – 50-60 м в самом золоте отмечается незначительная примесь ртути, максимальное количество которой – 1,5 – 1,6% и сурьмы (доли процента). Кроме того, в центральной части месторождения (район будущего карьера) в золоте отмечается незначительное количество примеси цинка и свинца, а в шлихах характерно большое количество галенита и меньшее сфалерита. В западной части месторождения типичны для золота иные примеси. Здесь фиксируется (также незначительное количество – первые проценты и доли процента) титан; отмечаются единичные сростки золота с высокожелезисто-титанистым образованием – (интерметаллид ? - рис. 6).

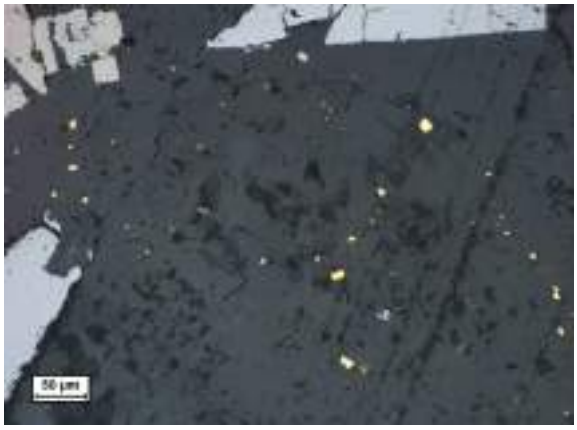


Рис. 3. Тонковкрапленное самородное золото в карбонат-слюдисто-кварцевом агрегате. Растровый электронный микроскоп

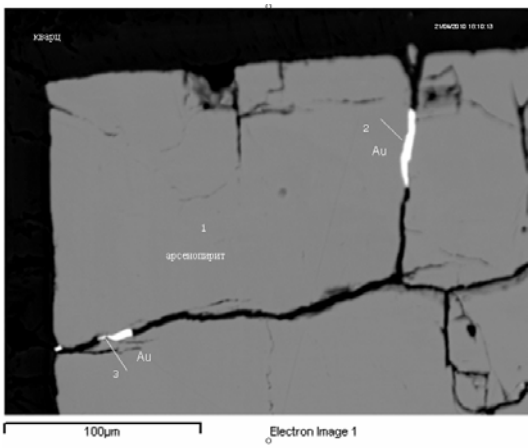


Рис. 4. Тонкое самородное золото, выполняющее трещинки в арсенопирите. Изображение в обратно рассеянных электронах

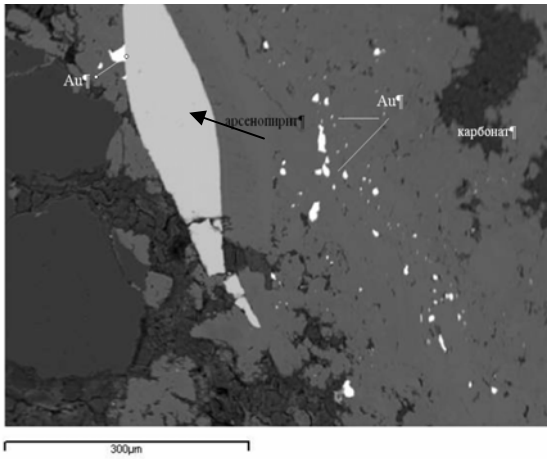


Рис. 5. Свободное золото в железистом карбонате с примесью марганца (анкерит или олигонит). Изображение в обратнорассеяных электронах

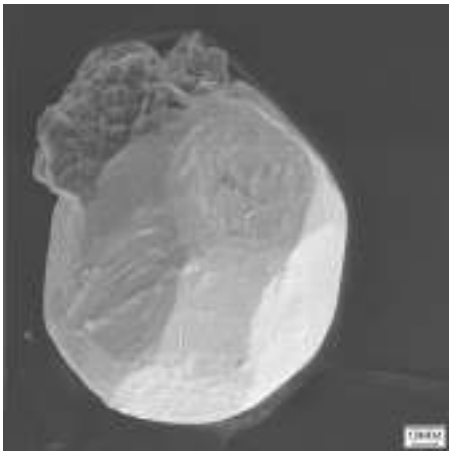


Рис.6. Общий вид сростка золотины с высокожелезисто-титанистым образованием (возможно, интерметаллид). Растровый электронный микроскоп

Учитывая, что на восточном и западном флангах месторождения отмечаются различные минеральные ассоциации рудных минералов, можно предположить, что и золотое оруденение здесь было различное – разные фазы единого этапа оруденения. Так, золото на восточном фланге связано, скорее всего, с более низкотемпературной фазой (галенит – сфалерит – арсенопирит предположительно второй генерации) – последняя (третья ?) подстадия рудной стадии. Оруденение на западном фланге, видимо, было связано с несколько более высокотемпературной подстадией рудного процесса. Здесь характерно значительное количество магнетита, титаномагнетита, совершенно другого арсенопирита – многочисленные прожилки сложного состава (в арсенопирите отмечается примесь пирита, скородита, оксида мышьяка – арсенолита, марказита, фармакосидерита, вендвильсонита, фимпсборнита, клаудетита).

Электронно-микроскопическим анализом установлено, что значительная часть золотинок содержит включения кварца. При этом складывается впечатление (судя по четким кристаллографическим формам кварца), что кристаллизация кварца происходила несколько раньше кристаллизации самого золота. При кристаллизации золота происходил «захват» уже сформированных кристаллов кварца – так называемый минералогический типоморфизм таких золотин (рис. 7). Однако отмечается и иная картина – последующее выполнение полостей в золотинке кварцевым агрегатом; кварц расщепленный, не имеющий четких кристаллографических очертаний (рис. 8).

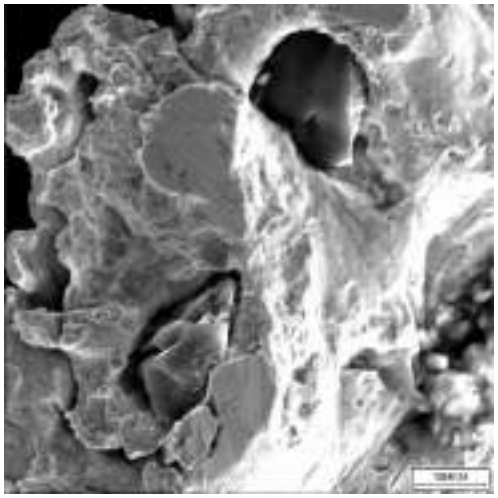


Рис. 7. Включения кристаллов кварца в золотинке. Растровый электронный микроскоп

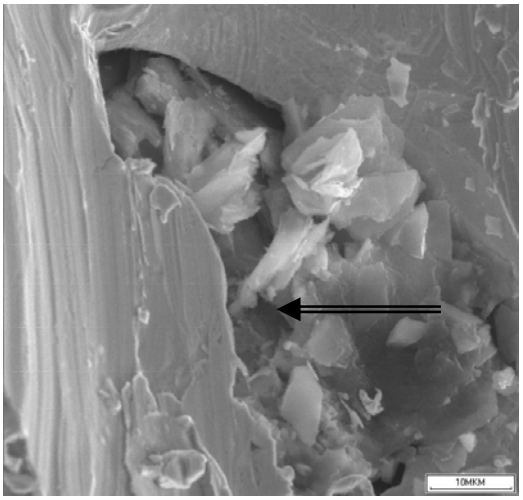


Рис. 8. На рисунке видно углубление на поверхности золотины с более поздними образованиями кварца (расщепленного). Растровый электронный микроскоп

Кроме того, ни на одном из ранее изученных нами золоторудных объектах никогда не наблюдалось включение сульфидов в золоте (рис. 9). Как правило, отмечалась обратная картина – золото в пирите или арсенопирите. Однако во многих пробах, отобранных из руд только с восточной части залежи, отмечаются многочисленные включения арсенопирита и пирита в полостях золотинок (возможно, образовавшихся на месте газово-жидких включений). Видимо, их образование также обусловлено «захватом» при кристаллизации золота. В этом случае золотое оруденение предваряло интенсивную сульфидизацию пород. «Инкрустация» сульфидами происходила уже сформировавшегося золотого оруденения (первый этап рудообразования?).

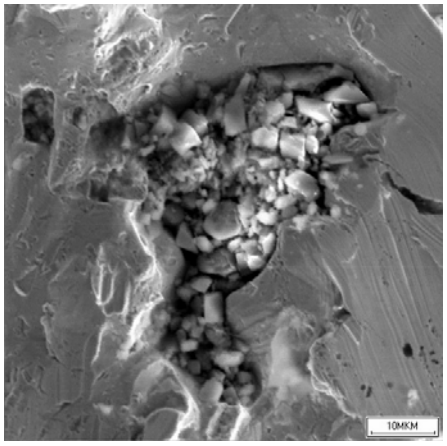


Рис. 9. Полость в золотине, выполненная арсенопирит-пиритовым микроагрегатом. РЭМ

Зона окисления на месторождении Албын имеет, в основном, линейно-площадной характер; мощность ее варьирует от 5-7 до 55 м., достигая иногда 80 м. Как правило, извлечение золота при кучном выщелачивании существенно зависит от степени проработки коры выветривания (зоны окисления), что неоднократно было установлено при изучении месторождений Пионер, Покровское, Маломыр. Однако при проведении технологических испытаний малообъемных проб золотых руд (до 500 кг) как окисленных, так и первичных, было установлено, что распространение зоны окисления и особенности ее гипергенной проработки практически не влияет на степень извлечения золота. В процессе выщелачивания извлечение золота происходит практически идентично как из окисленных, так и из первичных руд (до 90-95%). Видимо, это обусловлено тем, что практически все золото на месторождении Албын: от нанометрового до относительно крупного, свободное, а тонкое и дисперсное (включая нанометровое) золото связано в значительной степени с легко выщелачиваемыми карбонатами, можно предположить, что извлекаться оно будет достаточно хорошо.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Власов Н.Г., Ожогин Д.О., Ожогина Е.Г., Орлова Н.И.* Минералогия первичных и вторичных руд золота месторождения «Маломыр» // Золото и технологии. 2009. №3. С. 40-47.

2. *Власов Н.Г., Дмитренко В.С. и др.* Приамурская золоторудная провинция // Золоторудные месторождения России. М., 2010. С. 187-213.
3. *Моисеенко В.Г., Эйриш Л.В.* Золоторудные месторождения Востока России. Владивосток: Дальнаука, 1996. 352 с.
4. *Ожогин Д.О.* Наноминералогические особенности прожилково-вкрапленных золото-сульфидных руд месторождения Маломыр. М.: ВИМС, 2009. 120 с.
5. *Степанов В.А., Мельников А.В.* Перспективы золотого оруденения Приамурской провинции // Минералогические исследования и минерально-сырьевые ресурсы России: Материалы годичного собрания РМО. М., 2007. С. 134-136.

МИНЕРАЛОГО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ХВОСТОВ ОБОГАЩЕНИЯ МЕДНО-ЦИНКОВО-КОЛЧЕДАННЫХ РУД ЮБИЛЕЙНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Горбатова Е.А.

ГОУ ВПО «МГТУ», Магнитогорск

Интенсивное развитие горной промышленности Южного Урала привело к сокращению запасов медно-цинково-колчеданных руд. Расширение минерально-сырьевой базы горных предприятий возможно за счет вовлечения в переработку отвальных горных масс и отходов обогатительного передела. В связи с этим главной задачей исследования является оценка технологических свойств хвостов обогащения колчеданных руд на предмет извлечения из них ценных компонентов.

Юбилейное месторождение локализуется на западном крыле Магнитогорского мегасинклинория, в северной части Бурибайского рудного района и залегает в сложной вулканической постройке, представляющей собой несколько сближенных базальтовых куполов, осложненной кальдерой [1].

Геологический разрез месторождения представлен вулканогенными породами баймак-бурибаевской и ирендыкской свит, вулканогенно-осадочными образованиями улутауской свиты и флишоидными отложениями зилаирской свиты [3]. Основное оруденение приурочено к зоне контакта спилитовой и дацитовой толщ баймак-бурибаевской свиты. Вмещающие породы претерпели гидротермально-метасоматические преобразования с формированием околорудного ореола измененных пород. Руды относятся к сфалерит-халькопирит-пиритовому минеральному типу с соотношением меди к цинку 2:1.

Медно-цинково-колчеданные руды Юбилейного месторождения обогащают флотационным способом с получением медного и цинкового концентратов. К отходам обогатительного передела относятся текущие хвосты обогащения, складируемые в хвостохранилище.

Хвосты обогащения по степени литификации являются несвязным глинисто-песчаным алевритом (рис. 1), их гранулометрический состав в среднем на 56,7% представлен частицами крупности -100+10 мкм и на 23% и 20,3% - частицами крупности +100 мкм и -10+0 мкм соответственно (табл. 1).

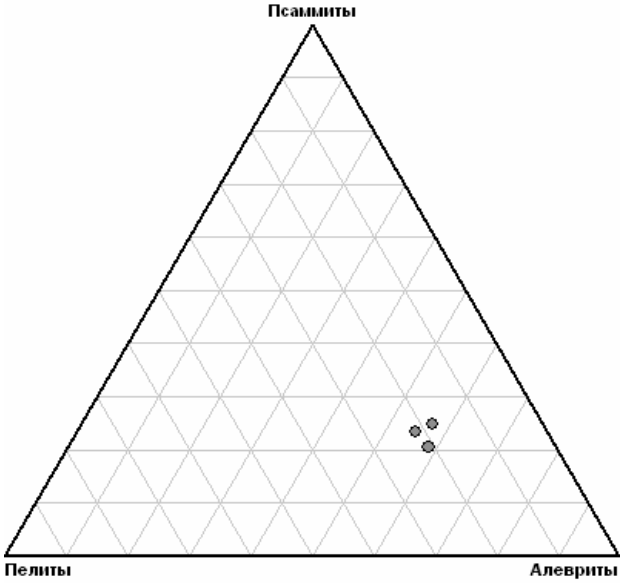


Рис. 1. Гранулометрический состав текущих хвостов обогащения по классификационной схеме Азербайджанского филиала АН СССР [2]

Таблица 1. Результаты седиментационного анализа текущих хвостов обогащения

Классы крупности, мкм	Выход класса, %		
+100	24,9	20,7	23,5
-100+10	56,9	58,4	54,8
-10+0	18,2	20,9	21,7
Итого	100,0	100,0	100,0

В хвосты обогащения переходят труднораскрываемые минеральные сростки, заключающие в себе ценные компоненты, большая часть которых сосредоточена в классе -10+0 мкм, содержащего 0,38% меди и 0,5% цинка (табл. 2).

Таблица 2. Распределение ценных компонентов по классам крупности

Классы крупности, мкм	Содержание полезных компонентов, %			
	Медь	Цинк	Железо	Сера
+100	0,32	0,42	39,2	43,2
-100+10	0,27	0,48	35,2	38,08
-10+0	0,38	0,5	26,0	25,76

Хвосты сложены пиритом, халькопиритом и сфалеритом. Акцессорными минералами являются блеклая руда, борнит и халькозин. Встречаются единичные зерна магнетита и галенита. Нерудные минералы представлены кварцем, серицитом, хлоритом и кальцитом. Минеральный состав хвостов приведен в таблице 3.

Пирит сконцентрирован в крупном и среднем классах крупности и составляет 75,5%. Максимальное содержание сфалерита и халькопирита характерно для мелкого класса 0,7-0,8% и 1-1,2% соответственно (табл. 4).

Таблица 3. Минеральный состав хвостов обогащения медно-цинково-колчеданных руд

Минералы	Содержание минералов, %	Размеры зерен, мм
Пирит	68-70	0,00n-0,n
Халькопирит	0,8-0,9	0,000n-0,0n
Сфалерит	0,6-0,7	0,000n-0,0n
Галенит	Ед.з	0,002-0,004
Халькозин	Акцессорный	0,00n
Блеклая руда	Акцессорный	0,00n
Борнит	Акцессорный	0,00n
Магнетит	Ед.з	0,0025-0,003
Кварц	18-20	0,00n-0,n
Серицит	5-7	0,00-0,n
Хлорит	1-2	0,0n
Кальцит	0,5	0,0

Примечание: Содержание акцессорных минералов составляет 0,00n — 0,n %. Ед.з. - находки единичных зерен.

Таблица 4.Распределение рудных минералов по классам крупности

Минералы	Содержание по классам крупности, %		
	+100	-100+10	-10+0
Пирит	80	70-72	47
Халькопирит	0,9	0,7-0,8	1-1,2
Сфалерит	0,6	0,7	0,7-0,8
Галенит	Ед.з	Ед.з	-
Блеклая руда	0,0n		0,0n
Борнит	0,0n		0,0n
Халькозин	0,0n		0,0n
Магнетит	Ед.з		-

Минералы в исследуемой пробе встречаются в виде свободных зерен или минеральных сростков. С понижением класса крупности количество свободных зерен увеличивается (рис. 2). Если в крупном классе свободные зерна составляли 51%, то в мелком - 83%.

Для хвостов обогащения характерны двойные сростки халькопирит-пиритовые, сфалерит-пиритовые, кварц-пиритовые, а также тройные – халькопирит-сфалерит-пиритовые. Большая часть свободных зерен представлена пиритом.

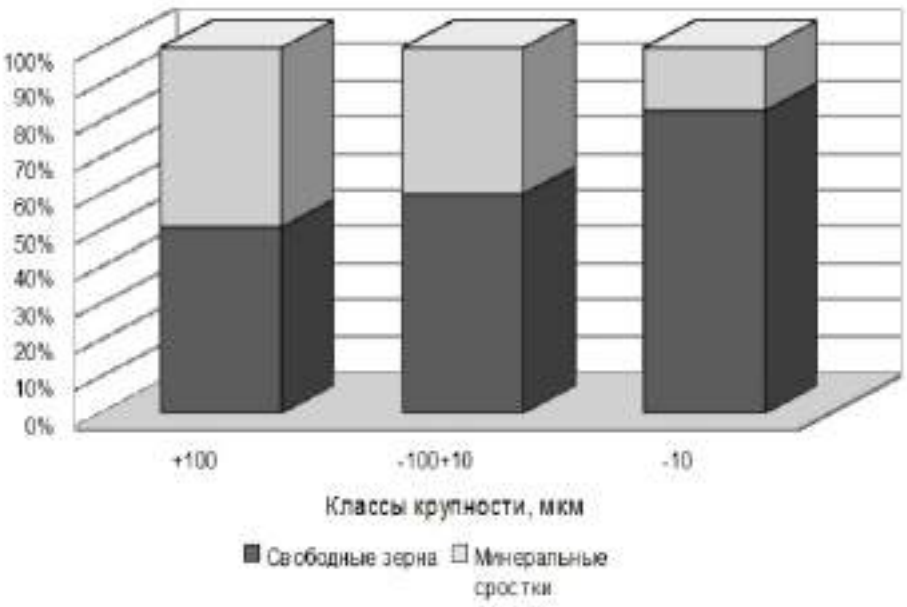


Рис. 2. Соотношение свободных зерен к минеральным сросткам в пробе

Минеральные сростки медно-цинково-колчеданных руд обладают следующими морфологическими типами структур: интерстиционными, коррозионными, краевых каемок, зернистыми с различной крупностью и идиоморфизмом зерен, пойкилитовыми.

Пирит встречается в виде свободных зерен и в минеральных сростках. Свободные зерна пирита имеют угловатую, иногда изометричную форму. Различают две морфологические разновидности пирита: пористый кристаллически-зернистого строения и идиоморфный кристаллический.

Пористый кристаллически-зернистый пирит образует сплошные тонко- или мелкозернистые агрегаты с аллотриоморфным или гипидиоморфным строением. Характерной чертой агрегатов является их интенсивная трещиноватость и пористость (рис. 3а, б). Размер пор варьирует от первых микрон до 0,2-0,3 мм в поперечном сечении, при этом их морфология не постоянна. Он находится в тесных взаимопрорастаниях со всеми минералами, но наиболее тонкие сростки образует с халькопиритом, сфалеритом, серицитом, кварцем и хлоритом. Последние минералы, особенно халькопирит, выполняют полости трещин и интерстиции между зернами пирита.

Пирит кристаллический встречается в виде идиоморфных или корродированных идиоморфных выделений гексаэдрического и октаэдрического габитуса (рис. 3в). Размеры зерен изменяются от десятков до 100 и более мкм. Встречаются футлярные кристаллы с включениями халькопирита.

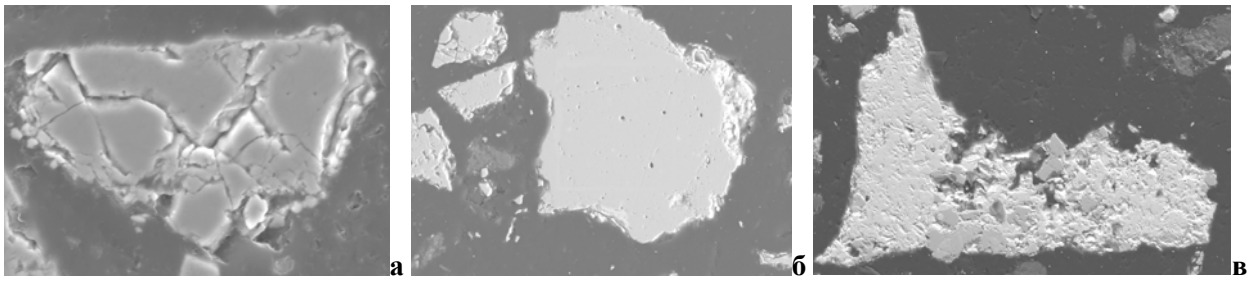


Рис. 3. Характеристика пирита: а — брекчированный пирит, ув. 2200; б - пористый пирит, ув. 550; в - идиоморфные выделения пирита в сфалеритовой массе, ув. 250

Халькопирит является главным медьсодержащим минералом. Он образует в сфалерите каплевидные эмульсионные Скопления как продукт распада твёрдых растворов, а также выполняет интерстиции между зернами пирита (рис. 4) и полости трещин брекчированного пирита. Форма выделений аллотриоморфная. Границы между серным колчеданом и халькопиритом неровные, часто расплывчатые.

Сфалерит - главный цинксодержащий минерал. В хвостах обогащения колчеданных руд Юбилейного месторождения различают безжелезистую и железосодержащую разновидности сфалерита. Содержание железа достигает 6 % (рис. 5).

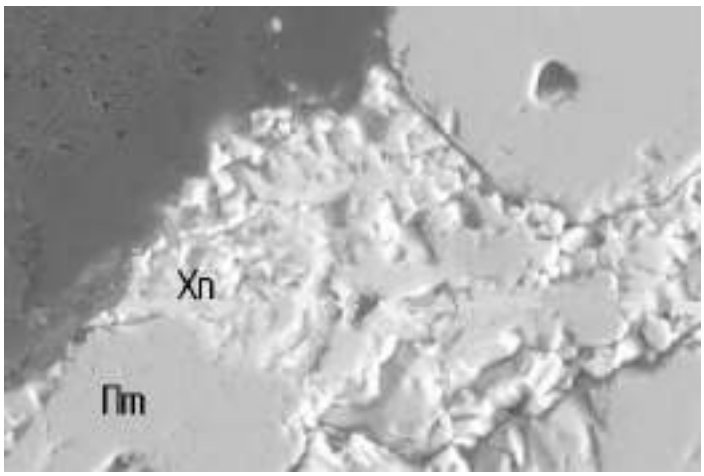


Рис. 4. Интерстиционный халькопирит. Ув. 1500. Xn – халькопирит, Пm - пирит

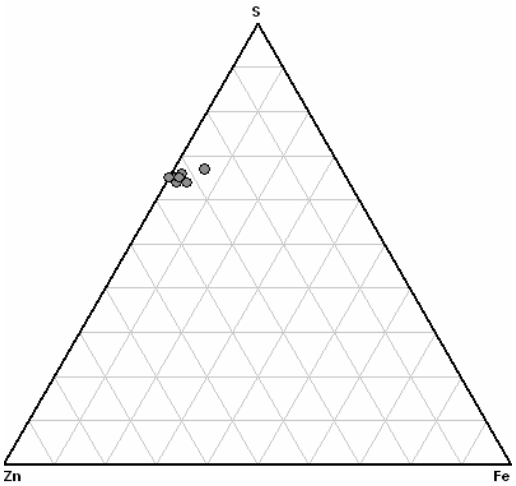
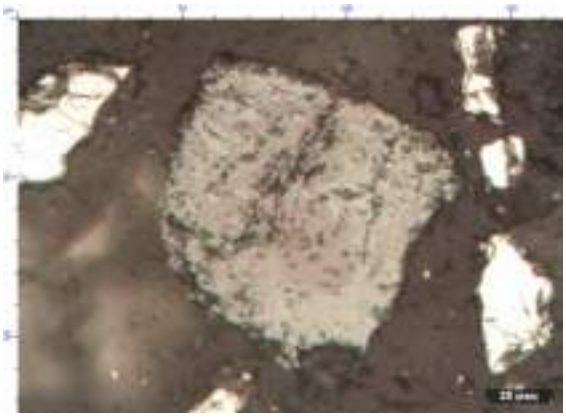
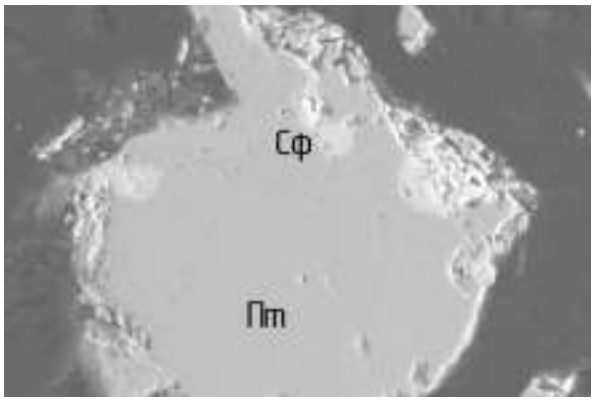


Рис. 5. Состав сфалерита

Он представлен в хвостах обогащения единичными свободными зернами (рис. 6а) и минеральными сростками с пиритом и халькопиритом. Размер свободных зерен достигает 80 мкм. Сфалерит образует рассредоточенные и гнездовидные вкрапленности (рис. 6б), прожилки, интерстиционные выделения между зерен рудных минералов, а также встречается в виде тесных прорастаний с пиритом и халькопиритом.

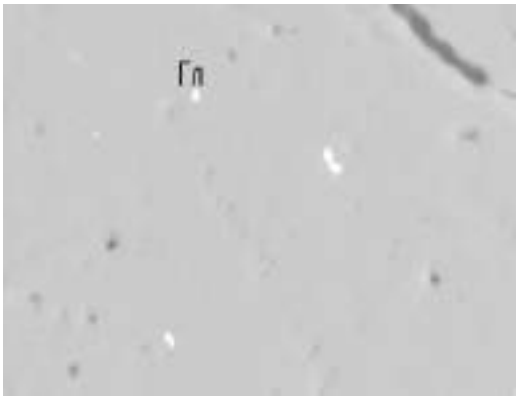

а



б

Рис. 6. Характеристика выделений сфалерита: а – свободное зерно сфалерита; б - вкрапленность сфалерита в пиритовой массе, ув. 1100. Сф – сфалерит, Пm - пирит

Галенит и **магнетит** встречаются в виде микроскопических включений в пиритовой и сфалеритовой матрице (рис. 7).



а

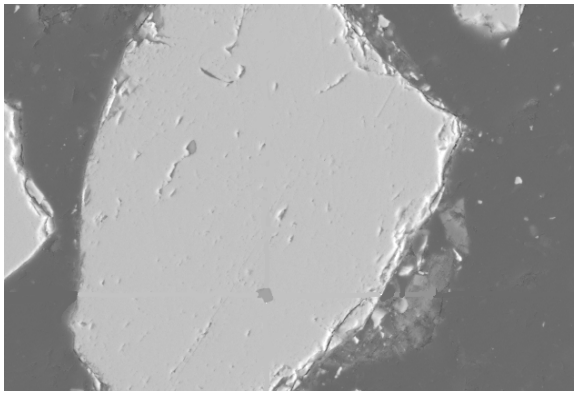

б

Рис. 7. Вкрапленность в пиритовой массе: а - галенита (г), ув. 4500; б – магнетита, ув. 800

Таким образом, минералого-технологические исследования показали, что хвосты обогащения являются несвязанным мелко- и тонкообломочным материалом, по минеральному составу аналогичным сплошным и вкрапленным колчеданным рудам. В основном, сульфиды цветных металлов в хвостах встречаются в виде включений, прожилков, интерстиционных выделений и взаимных прорастаний, поэтому такие сростки невозможно раскрыть механическим путем.

Вскрытие минеральных сростков с последующим извлечением цветных металлов возможно только химическим путем, поэтому для переработки текущих хвостов обогащения целесообразно применять метод кучного выщелачивания.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Масленников В.В.* Седиментогенез, гальмиролиз и экология колчеданоносных палеогидротермальных полей (на примере Южного Урала). Миасс: Геотур, 1999. 348 с.
2. *Преображенский И.А., Саркисян С.Г.* Минералы осадочных пород. М.: ГОСТОПТЕХИЗДАТ, 1954. 363 с.
3. *Серавкин И.Б.* Вулканизм и колчеданные месторождения Южного Урала. М.: Наука, 1986. 268 с.

КОМПЛЕКСНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КИАНИТА БОЛЬШИХ КЕЙВ КАК НЕТРАДИЦИОННОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА АЛЮМИНИЯ

Войтеховский Ю.Л.[1], Нерадовский Ю.Н.[1], Гришин Н.Н.[2], Гершенкоп А.Ш.[3]

[1] Учреждение Госсийской академии наук Геологический институт КНЦ РАН, Апатиты
[2] Учреждение Российской академии наук Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья КНЦ РАН, Апатиты
[3] Учреждение Российской академии наук Горный институт КНЦ РАН, Апатиты

Россия – второй в мире производитель алюминия, но обеспеченность металлургических заводов отечественным глиноземом удовлетворяется на 45%, остальной ввозится из-за рубежа. Главная проблема алюминиевой отрасли России – дефицит бокситов высокого качества. Ресурсы бокситов невелики, их значительная часть находится на больших глубинах. Вероятность обнаружения месторождений высококачественных бокситов чрезвычайно мала. Кроме бокситов, для производства глинозёма в России используется также низкокачественное алюминиевое сырьё – нефелиновые руды (уртиты) и нефелиновые концентраты из хвостов флотации апатит-нефелиновых руд. По состоянию на 2008 г. добыча бокситов в России составила 5,5 млн. т, а нефелиновых руд – 30 млн. т. Производство глинозема из этого сырья составило в целом 3,3 млн. т [15]. Согласно этим данным, извлечение глинозема из всех типов алюминиевых руд составило в 2008 г. лишь 34%. Низкое качество используемого в России собственного сырья для производства глинозема ведет к огромным затратам электроэнергии и вызывает необходимость кардинального решения проблемы. Учитывая высокий уровень технологии комплексной переработки и практически неограниченные запасы нефелина, в ближайшей перспективе он останется важным сырьем для производства алюминия. Вместе с тем, альтернативой бокситам и многим видам небокситовых видов алюминиевого сырья могут быть кианитовые руды с высоким содержанием глинозема (рис. 1), заслуживающие внимания в первую очередь [8].

Минералы группы дистена, в частности, кианит, представляют собой ценное минеральное сырье. Широкое применение он может найти в цветной металлургии. Кианит, как силлиманит и андалузит, является высокоглиноземистым сырьем для производства высококачественных огнеупоров, применяемых в керамической, стекольной, цементной промышленности, в черной и цветной металлургии, для производства специальных изоляторов, свечей, тиглей и т. п. Кианит используется также в литейном производстве. Он содержит 63% Al_2O_3 (рис. 1), что стимулирует попытки его применения в глиноземной промышленности. Из-за крайне низкого кремневого модуля (<2) и отсутствия щелочей, эффективных промышленных технологий переработки его на глинозем пока нет. Лабораторными исследованиями ВАМИ показана принципиальная возможность получения глинозема из кианита электротермическим методом, но такой процесс слишком энергоемок. В то же время, разработана технология получения из кианита кремний-алюминиевых сплавов типа силумина. Эффективность силуминового производства возрастет, если оно будет основано на использовании кианитового концентрата (в сравнении с производством силумина синтетическим методом). В настоящее время ведутся поиски новых способов производства силумина из кианитового концентрата, которые позволили бы отказаться от глинозема и электролитического алюминия. Это цинковый и фильтрационный способы, а также плазменный метод, с помощью которых можно восстанавливать алюминий до чистого металла непосредственно из концентрата.

Для промышленного использования кианита, силлиманита и андалузита важны поведение при нагревании и температура перехода в муллит. Для производства муллита наиболее пригоден кианит, из трех полиморфных модификаций имеющий наименьшую температуру муллитообразования. При этом он увеличивается в объеме на 18%.

Поведение при нагревании определяет подход к выбору кианита как огнеупора. В этом качестве он широко используется во всем мире, в том числе и Скандинавскими странами, где около 90% кианита применяется в огнеупорной промышленности. В незначительных количествах он потребляется при производстве керамики и стекла. В России кианит используется незначительно при производстве огнеупорных материалов в различных отраслях промышленности – авиационной, строительной, металлургической и др. Но в основном для производства огнеупорных материалов применяется технический глинозем, получаемый из бокситов.

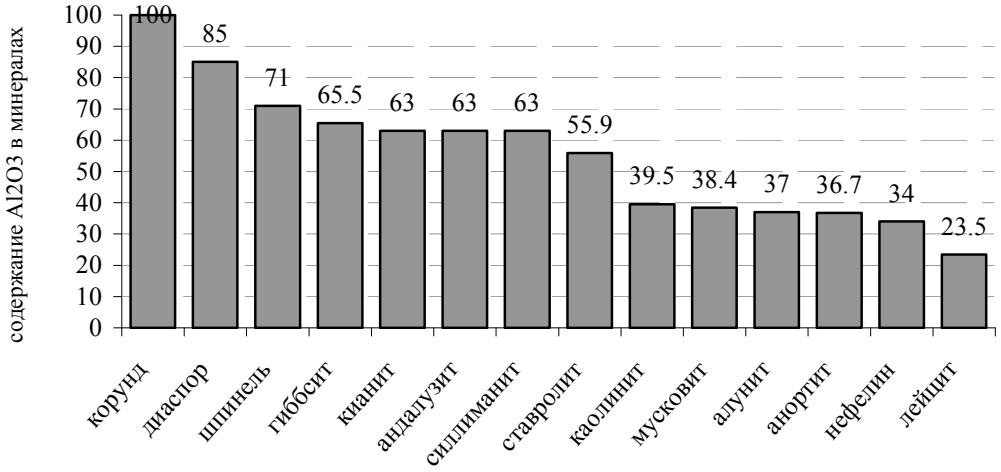


Рис. 1. Главные высокоглиноземистые минералы и сырье для производства глинозема

В Европейской части Российской Федерации имеются уникальные ресурсы небокситовых руд, представленные кианитовыми сланцами Больших Кейв. Месторождения Кейвской группы расположены в северо-восточной части Кольского п-ова (рис. 2).

Рис. 2. Географическое положение Кейвской провинции высокоглиноземистых сланцев

Высокоглиноземистые сланцы представляют собой метаморфизованные осадки архейского возраста. Сланцы смяты в синклинальную структуру протяженностью около 200 км. Мощность продуктивной серии – до 1 км. В ее пределах выделяются три свиты и семь пачек. В наиболее высокоглиноземистой пачке Б мощностью 25-340 м выявлено 27 месторождений кианита: Воргельурта, Тавурта, Тяпш-Манюк, Червурта, Большой Ров, Безымянная, Кырпурта, Ягельурта, Шуурурта и др. (рис. 3). Кианит и другие высокоглиноземистые минералы присутствуют и в других пачках, что может обеспечить значительное расширение ресурсов. В настоящее время Б. Кейвы представляют крупнейшую в мире провинцию высокоглиноземистого сырья. В кейвских сланцах сосредоточено более 90% разведанных запасов кианитовых руд России. Запасы руды до глубины 100 м – 966 млн. т, ресурсы – 11 млрд. т. Запасы кианита – 338 млн. т, ресурсы – 2 млрд. т. Благоприятные условия залегания рудных тел позволяют отрабатывать их открытым способом при высоких технико-экономических показателях [6].

Рис. 3. Положение главных месторождений кианитовых и силлиманитовых руд в структуре Больших Кейв

Минеральный состав кианитовых сланцев: главные – кианит, кварц; второстепенные – мусковит, плагиоклаз, ставролит, цинксодержащий ставролит, графит, диккит, пирротин, пирит, рутил, ильменит; акцессории – халькопирит, пентландит, виоларит, магнетит, молибденит, галенит, сфалерит, золото, макинавит, халькозин, лимонит, гематит, биотит, хлорит, гранат, клиноцоизит, апатит, циркон, ортит, монацит, хатонит, титанит, флюорит. Химический состав кианитовых сланцев (%): SiO_2 58,47-61,58; Al_2O_3 28,83-35,76; TiO_2 0,66-2,28; Fe_2O_3 0,07-2,28; FeO 0,20-1,07; CaO 0,18-0,74; MgO 0,08-0,50; S 0,01-0,68; P_2O_5 0,12-0,26; K_2O+Na_2O 1,0-2,21.

Существенных различий в составе кианитовых руд разных месторождений не наблюдается, отмечается обогащение Al_2O_3 в месторождениях с преобладанием конкреционных руд, что соответствует повышенной концентрации в них кианита. Игольчатые руды в отличие от конкреционных беднее глиноземом, но содержат больше щелочей, а конкреционные обогащены железом и графитом [4, 5]. Заметим, что примеси железа и титана связаны со ставролитом, ильменитом и рутилом, которые при обогащении удаляются [2].

Текстуры кианитовых руд

Особенностью кейвских месторождений кианита является значительное изменение текстур руд в разных месторождениях. Последняя играет существенную роль для выбора метода обогащения. Вслед за И.В.Бельковым [4] выделяют три основных типа руд. К первому относятся волокнисто-игольчатые руды, в которых кианит присутствует в виде радиально- и сноповидно-лучистых агрегатов (рис. 4). Второй тип – параморфические руды, в которых кианит имеет вид игольчатых и призматических кристаллов (рис. 5). Третий тип – конкреционные руды, в которых кианит представлен эллипсоидными или шаровидными конкрециями (рис. 6). Некоторые месторождения представлены смешанными рудами. Роль разных типов руд в формировании месторождений неодинакова. Наибольший объем составляют волокнисто-игольчатые руды (61,9%), менее развиты параморфические (35,7%) и конкреционные руды (2,4%).

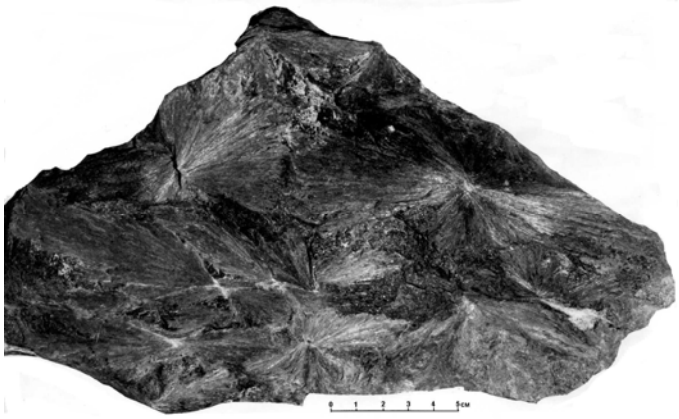


Рис. 4. Волокнисто-игольчатая руда

Рис. 5. Параморфическая руда

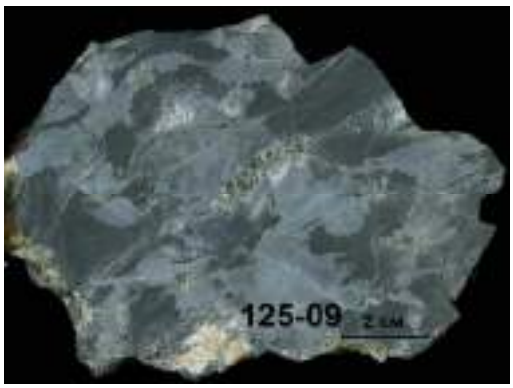


Рис. 6. Конкреционная руда. Светлое – кианит, темное – кварц

Обогащение руды каждого типа требует специальной технологии [1, 3]. Конкреционные руды относятся к крупновкрапленным и являются наиболее важными для промышленности. Из них можно извлекать зернистые агрегаты плотного кианита, необходимые для производства огнеупоров и электротехнического силумина, поскольку они изначально содержат крупные богатые сростки кианита, в которых находится небольшое количество вредных примесей – железа и титана. Наиболее рациональной технологией обогащения таких руд является гравитационно-флотационная, включающая обогащение в тяжелых суспензиях с получением зернистых кианитовых концентратов и флотацию кианита из отсевов и промежуточных продуктов обогащения.

Волокнисто-игольчатые, радиально-лучистые и параморфические руды имеют мелкую вкрапленность кианита во вмещающей породе в виде некрупных игольчатых кристаллов, призм или игольчато-лучистых скоплений, хаотически рассеянных в породе. Для раскрытия кианита необходимо измельчение руды. Такие руды целесообразно обогащать флотацией. Гравитационные процессы обогащения для них неприменимы из-за отсутствия хорошо выраженных обособлений кианита, а поэтому и небольшой разницы в удельных весах между полезным минералом и пустой породой.

Смешанные руды содержат крупно- и мелковкрапленные агрегаты кианита. Такие руды можно обогащать флотацией, но наиболее экономичной технологией может стать технология с предварительным обогащением в тяжелых суспензиях с целью отброса части пустой породы в отвал. Полученную тяжелую фракцию, в которой основная масса кианита присутствует в виде сростков с пустой породой, и мелкие классы руды, так называемые отсевы, можно дообогащать флотацией с получением готовых кианитовых концентратов. Разработанная «Механобром» и КФ АН СССР гравитационно-флотационно-магнитная схема обогащения крупноконкреционной кианитовой руды месторождения Новая Шуурурта, проверенная в опытно-промышленных условиях на заводе «Сибэлектросталь», обеспечивает получение кианитовых концентратов с содержанием 56-57% Al_2O_3, около 40% SiO_2 и 0,6% FeO [1-3]

В 1971 г. ВАМИ совместно с другими организациями составлен технико-экономический доклад «О промышленном использовании кианитов Кейвских месторождений». В нем сделан вывод о том, что на базе этих месторождений целесообразно организовать производство кианитового концентрата для получения из него высокоглиноземистых огнеупоров и алюминиевых сплавов. Мощность Кейвского ГОКа могла составить около 3,2 млн. т. руды с выпуском 1 млн. т. кианитового концентрата, из которого 650 тыс. т. предусматривалось для производства высокоглиноземистых огнеупоров и 350 тыс. т. – алюминиевых сплавов. Основными препятствиями для освоения кейвских месторождений считается удаленность от транспортных магистралей и потребителей, а также отсутствие источников электроэнергии. В настоящее время ситуация меняется в положительную сторону. Во-первых, на побережье Баренцева моря, в 70 км от карьера Новая Шуурурта, в п. Гремиха после ликвидации военной базы освободился незамерзающий морской порт (рис. 2). Во-вторых, в связи с освоением Штокмановского газоконденсатного месторождения появляется возможность строительства тепловой станции на природном газе.

Геологическое строение месторождения Новая Шуурурта

Месторождение Н. Шуурурта расположено в центральной части Б. Кейв напротив п. Гремиха на побережье Баренцева моря. Это наиболее крупное месторождение с широким развитием богатых крупноконкреционных руд. Оно является одним из самых перспективных по размерам и изученности. Здесь проведено детальное технологическое изучение обогатимости руд, месторождение рекомендовано к первоочередному освоению [6]. Залежь кианитовых сланцев представлена тремя разновидностями, залегающими пластами (снизу вверх): параморфическими кианитовыми рудами со средней мощностью 35 м; крупноконкреционными кианитовыми рудами со средней мощностью 105 м, мелкоконкреционными кианитовыми сланцами со средней мощностью 25 м. Простирание залежи субширотное, падение к северу под углом 35-40^0. Размеры залежи: длина около 6 км, ширина до 300 м. Рудное тело выходит на поверхность и

прослежено до глубины 300 м (рис. 7). Ресурсы руды оцениваются в 1 млрд. т при содержании кианита 41,5% [6]. Таким образом, имеются благоприятные условия отработки открытым способом.

Общая характеристика руд

Геохимической особенностью кейвских сланцев является сочетание глинозема с углеродом, серой, титаном, редкими и редкоземельными элементами, золотом [4-6, 11]. Хотя специализация кейвских руд определяется кианитом, дополнительно выявленные черты металлоносности несомненно заслуживают специального изучения. Наибольший интерес представляют акцессории: оксиды титана - рутил и ильменит; сульфиды - пирротин, пентландит и халькопирит; графит (рис. 8), а также минералы редких и редкоземельных элементов – как возможные источники дополнительных полезных компонентов кианитовых руд, повышающие их значение как комплексного сырья. Вместе с тем, и главные породообразующие минералы кианитовых сланцев – кварц и мусковит – могут успешно выделяться в отдельные продукты, что позволяет предполагать возможность разработки почти безотходной технологии использования кианитовых руд Б. Кейв (рис. 8).

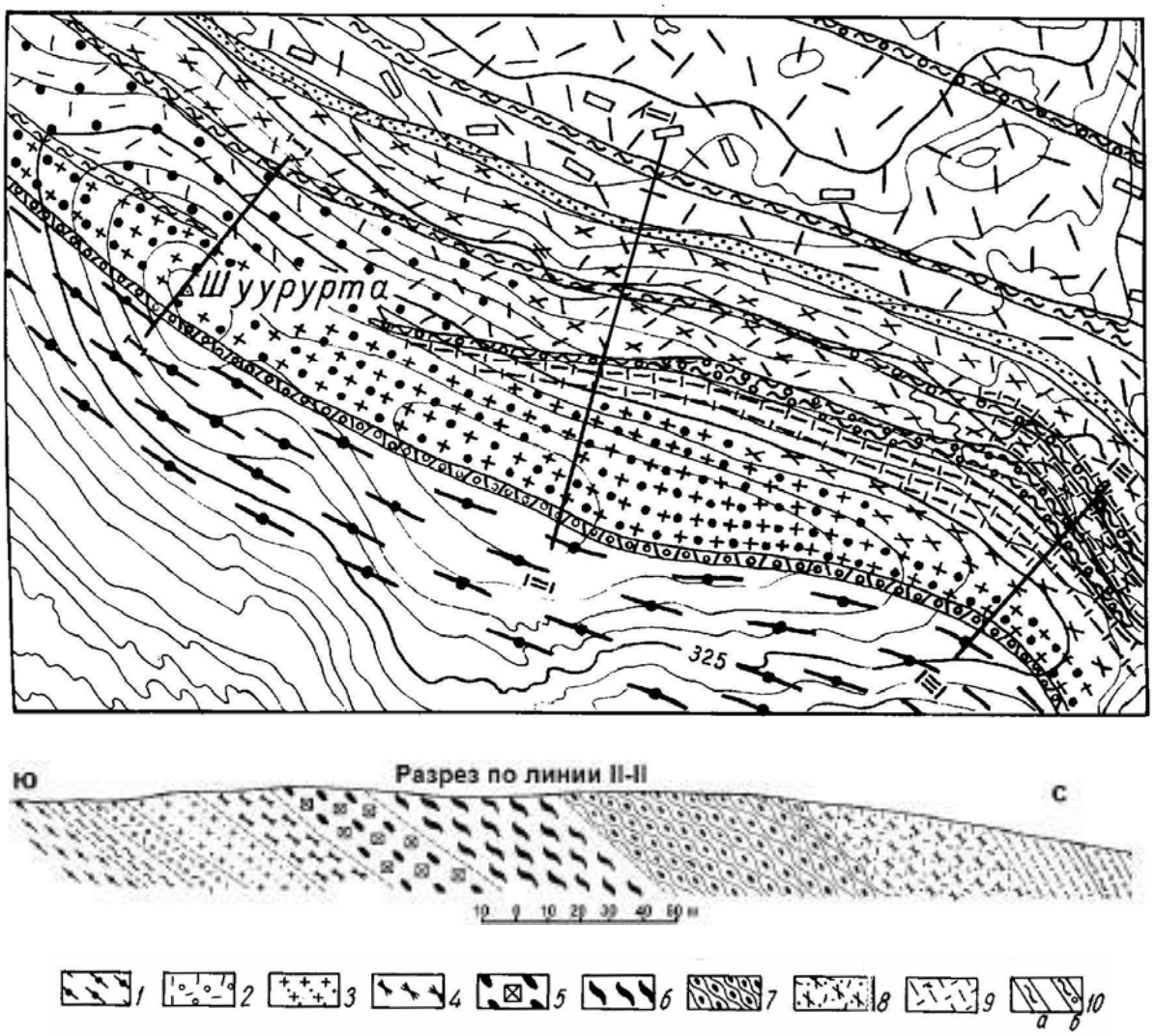


Рис. 7. Геологическая схема месторождения Н. Шуурурта [4]: 1 - гранат-биотитовые гнейсы; 3 - сланцы пачки А; 3-7 - кианитовые сланцы: 3 - мелкоконкреционно-параморфические, 4 - агрегатно-волокнистые, 5 - конкреционно-параморфические, 6 - крупноконкреционные, 7 – мелкоконкреционные; 8 - ставролитовые порфиробластические сланцы; 9 - ставролит-кианитовые порфиробластические сланцы. 10 - амфиболиты: а – полевошпатовые, б – гранат-полевошпатовые.

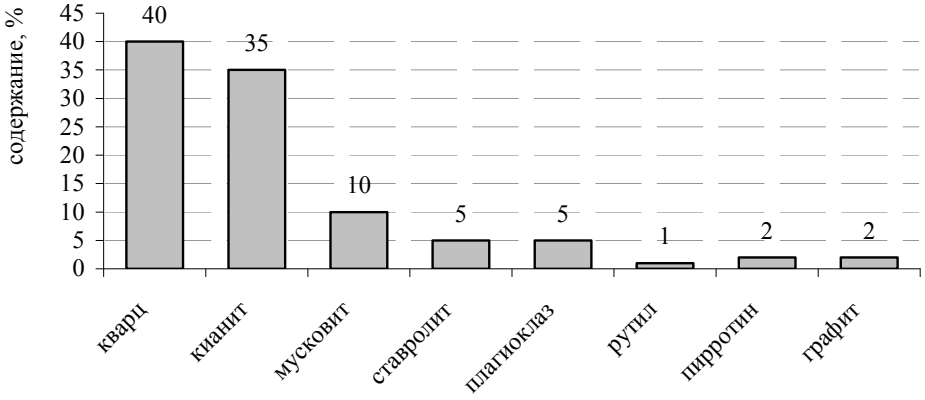


Рис. 8. Содержание главных минералов кианитовых руд

Следует иметь в виду, что в конкреционных кианитовых рудах месторождения Н. Шуурурта выделяют четыре компонента: кианитовые конкреции и параморфозы, кварцевый субстрат и прожилки (рис. 9, табл. 1).

Рис. 9. Текстура руды месторождения Н. Шуурурта: 1 – конкреции, 2 – параморфозы, 3 – субстрат, 4 – кварцевые прожилки

Таблица 1. Минеральный состав основных компонентов кианитовых руд

	Конкреции	Параморфозы	Кварцевый субстрат	Кварцевые жилки
Объем, %	40	10	45	5
	Содержание минералов			
Кианит	75-97	40-85	0	0
Кварц	1-20	7-50	80-95	85-93
Мусковит	0-3	5-10	1-10	5
Рутил	0,1-2	<1	1-5	1-10
Графит	1-5	<1	3-10	0-1
Сульфиды	<1	<1	<1	ед. зерна

Из этих данных следует, что 50% объема руды не содержит кианита, а границы между кианитовыми и «пустыми» фазами контрастные.

Технология обогащения кианитовых руд месторождения Новая Шуурурта

Технологические исследования обогатимости руд выполнены на ряде типичных месторождений, но наиболее основательные исследования проведены с рудами месторождения Н. Шуурурта [2], поскольку здесь заложен карьер и отобрано несколько крупных технологических проб. Лабораторные исследования выполнены на конкреционной руде (рис. 6, 9), средний состав которой (%): $A1_20_3$ 32,53, TiO_2 0,98, Fe_20_3 1,12, K_2O 0,94, SiO_2 60,68. В чистых разностях конкреционного кианита содержание глинозема высокое и составляет 60,21%, а вредных примесей – низкое (%): Fe_20_3 - 0,12, TiO_2 - 0,35. Это соответствует минералогическим данным о составе конкреций (табл. 1).

В результате разработана технологическая схема (рис. 10), позволяющая получать качественные кианитовые концентраты (табл. 2), пригодные для использования в различных отраслях народного хозяйства, в первую очередь в алюминиевой промышленности [3]. Флотационная ветвь схемы извлечения кианита из руды месторождения Н. Шуурурта проверена на непрерывно действующей установке производительностью 40 кг/ч. По этой схеме проведены полупромышленные испытания представительной пробы руды месторождения Новая Шуурурта весом 1200 т. на заводе «Сибэлектросталь» в г. Красноярске. Состав руды (%): кианита 38,53, TiO_2 1,03; Fe_2O_3 0,95; S 0,16. Результаты полупромышленных испытаний приведены в табл. 3.

Таблица 2. Результаты лабораторных исследований обогащения руды месторождения Новая Шуурурта (%) [2]

Концентрат	Выход	Извлечение Al_2O_3	Содержание		
			Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2
Концентрат из отсевов (5+0 мм)	8,5	17,8	54,99*	1,13	2,69
Концентрат из промпродукта	7,1	16,0	57,63**	0,41	0,85
Концентрат из руды крупностью -16+5 мм	20,5	44,0	56,16***	0,25	0,45

Примечание. Содержание Al_2O_3 на прокаленное вещество (%): * 56,36; ** 58,91; *** 57,86

Таблица 3. Суммарные результаты полупромышленных испытаний (%)

Продукты	Выход	Содержание			Извлечение кианитового глинозема
		Al_2O_3 (кианитовый)	Fe_2O_3	TiO_2	
Концентраты					
Тяжелой суспензии	20,1	56,7	0,55	0,5	42,1
Флотоконцентрат из отсевов	5,6	50,1	2,1	5,0	10,5
Флотоконцентрат из промпродуктов	7,0	57,5	0,6	0,9	15,0
Общий	35,7	55,3	-	-	67,6
Хвосты					
Тяжелой суспензии	15,5	8,4	-	-	4,8
Флотация отсевов	20,2	8,3	-	-	6,4
Флотация промпродукта	5,9	15,0	-	-	3,3
Магнитная фракция отсевов	1,0	28,6	-	-	1,1
Магнитная фракция промпродуктов	0,15	35,8	-	-	0,2
Общие хвосты	42,75	9,8	-	-	15,8
Шламы					
Из первичных отсевов	4,6	15,5	-	-	2,7
От флотации отсевов	16,0	14,0	-	-	8,7
От флотации промпродукта	3,95	35,6	-	-	5,2
Общие шламы	24,55	18,1	-	-	16,6
Исходная руда	100,0	26,8	-	-	100,0

В результате испытаний получена опытная партия кианитового концентрата около 170 т. для промышленных плавок на силумин на Днепровском алюминиевом заводе. Электротермической плавке было подвергнуто 100 т. концентрата. Плавки показали, что этот способ получения силумина и алюминиевых литейных сплавов из кианитового концентрата экономически гораздо более выгоден в сравнении с синтетическим. Кианитовое сырье позволяет полностью исключить затраты на получение кремния и сократить потребность в электролитическом алюминии. Кроме того, кианитовый концентрат отличается более высоким качеством по сравнению с каолином – содержание Al_2O_3 56% вместо 37,5% при одинаковом содержании оксидов железа и титана [1].

Исследования по металлургии кианита

Традиционно кианит используется для получения огнеупоров муллитового ряда. ВАМИ проведены исследование по непосредственному получению из кианита алюминиево-кремниевых сплавов электротермически. Отмечается, что в интервале 1300-1800°С происходит восстановление SiO_2, образующегося

в процессе муллитизации кианита, в интервале 1800-1900°С – свободной SiO_2, а образование алюминиево-кремниевого сплава начинается выше 1900°С. При выплавке алюминиево-кремниевых сплавов газами уносится 5-10% алюминия и кремния [9].

Нами рассмотрена термодинамика процессов, протекающих в системе Al_2O_3 – SiO_2 – С, для продуктов муллитизации кианита $3(Al_2O_3{\cdot}SiO_2) \rightarrow 3Al_2O_3{\cdot}SiO_2 + SiO_2$. Экспериментально показано, что система ведет себя как две формально независимые подсистемы: SiO_2 – С и Al_2O_3 – С. В ней термодинамически наиболее вероятны реакции, приводящие к образованию карбида кремния $3Al_2O_3{\cdot}2SiO_2 + SiO_2 + 9C \rightarrow 3Al_2O_3 + 3SiC + 6CO$ с частичным образованием и транспортированием по объему образца монооксида кремния ($3Al_2O_3{\cdot}2SiO_2 + 2C \rightarrow 3Al_2O_3 + 2SiO + 2CO$) и последующим образованием карбида кремния при встрече SiO с углеродом. Организация этих процессов в реальных условиях позволила получить высокотермостойкие муллитографитовые огнеупоры (50 теплосмен, 1300°С – вода).

В системе кианит-углерод предварительный восстановительный обжиг на брикет необходим из технологической целесообразности. В качестве алюмосиликатного компонента использовали кианитовую руду месторождения Н. Шуурурта. Химический состав кианитовой руды (%): Al_2O_3 40,94; SiO_2 53,0; K_2O 1,31; CaO 1,57; TiO_2 1,16; Fe_2O_3 0,58; С 2,33. Гранулометрический состав руды (мас. %): 32 (фр. 2,5-1 мм), 12 (1-0,4), 5 (0,4-0,315), 10 (0,315-0,16), 14 (0,16-0,063), 27 (<0,063). С целью создания условий, препятствующих прямому контакту зерен муллита, SiO_2 и Al_2O_3 с углеродом, блокирующих термодинамически наиболее вероятные реакции карбидизации и обеспечивающих свободную диффузию восстановительных газов и газообразных продуктов, образцы не прессовали, а готовили в виде окатышей с добавлением разрыхлителя. В этих условиях в системе преимущественно протекали реакции высокотемпературной диссоциации диоксида кремния на газообразные компоненты [7]: (1) SiO_2(тв) = SiO(газ) + O(газ), (2) $2SiO_2$(тв) = 2SiO(газ) + O_2(газ), (3) $SiO_2 \rightarrow$ SiO(газ) + $0{,}5O_2$. Присутствие в системе свободного углерода сдвигало равновесие в сторону образования газообразных продуктов. Определяющая роль SiO в процессе переноса кремнезема подтверждена нами в специальных экспериментах.

В условиях, моделирующих открытую систему, углерод шихты, присутствующий в образце, не принимает участия в восстановлении оксида кремния свободного или связанного в муллит путем прямого контакта с ним, но сдвигает равновесие реакций (1-3) в сторону образования SiO. Благодаря такому побочному действию углерода, кремнезем, образующийся в процессе муллитизации кианита, в присутствии углерода эффективно диссоциирует при высокой температуре с образованием газообразного SiO, который диффундирует из объема образца, унося кремний, восстанавливается и диспропорционирует на углероде засыпки по реакциям ($SiO_г + 2C_{тв} = SiC_{тв} + CO_г$ и $2SiO_г \rightarrow SiO_2 + Si$) с образованием SiC, SiO_2 и Si [7]. В условиях, моделирующих псевдооткрытую систему, получен концентрат Al_2O_3 (98%) с отношением Al_2O_3 / SiO_2 более 700 – прекурсор для получения корундовых огнеупоров, силумина и металлического алюминия.

Перспективы извлечения попутных компонентов

Сульфиды. В кианитовой руде присутствуют селенистый пирротин, пентландит, халькопирит, сфалерит, молибденит и другие сульфиды. Сульфидный концентрат получен электромагнитной сепарацией и флотацией. При переработке руды выделяется 2,1% сульфидного концентрата от объема руды. Из магнитной фракции флотацией выделен пирротин с содержанием 85-87%, общий выход из руды – 1,12% (общее извлечение около 50%). В пирротине установлено присутствие примесей (%): Ni 0,176; Co 0,164; в составе сульфидного концентрата (%): Co 0,09-0,17; Ni 0,11-0,23; Se 0,0005-0,0021; Au 0,18-0,52 г/т и др. [14]. Предполагаемый выход сульфидного продукта при данном извлечении – 5 кг на каждую тонну руды. Ресурсы (т.): Au > 7000, Ni 34000, Co 26000, Se 260. Исследование состава сульфидов продолжается.

Ставролит. Ставролитовый концентрат отделяют при электромагнитной сепарации кианитовых сланцев, поскольку он является вредной примесью (из-за высокого содержания железа) и рассматривается как отходы производства. Среднее содержание в руде 5%, прогнозные ресурсы в кианитовых рудах более 100 млн. т. Ресурсы ставролита в пачке Г до глубины 200 м более 4.5 млрд. т. Савролит может быть использован как альтернативный источник применяемых в черной металлургии флюсов-разжижителей, а именно – флюорита и боксита [10]. Технология выплавки стали с применением ставролитового концентрата успешно внедрена на Макеевском металлургическом комбинате. Добавка ставролита увеличивает скорость и степень дисульфурации металла в 1,2-1,5 раза, повышает выход стали на 0,28-0,65% и снижает его себестоимость. Ставролитовый концентрат экологически чист, не содержит токсичных, в первую очередь фтористых, и взрывоопасных соединений, не гигроскопичен, имеет ровный гранулометрический состав. Его использование вместо флюорита значительно улучшает экологическую обстановку производства. Ставролит может быть самостоятельным высокоглиноземистым новым видом сырья. При положительном решении вопроса перед Мурманской областью открывается перспектива монопольного обеспечения ставролитовым сырьем металлургических заводов северо-запада России. Использование ставролита в качестве нового полезного ископаемого резко увеличивает значение Большитих Кейв как источника комплексных руд. Исследования ставролита продолжаются.

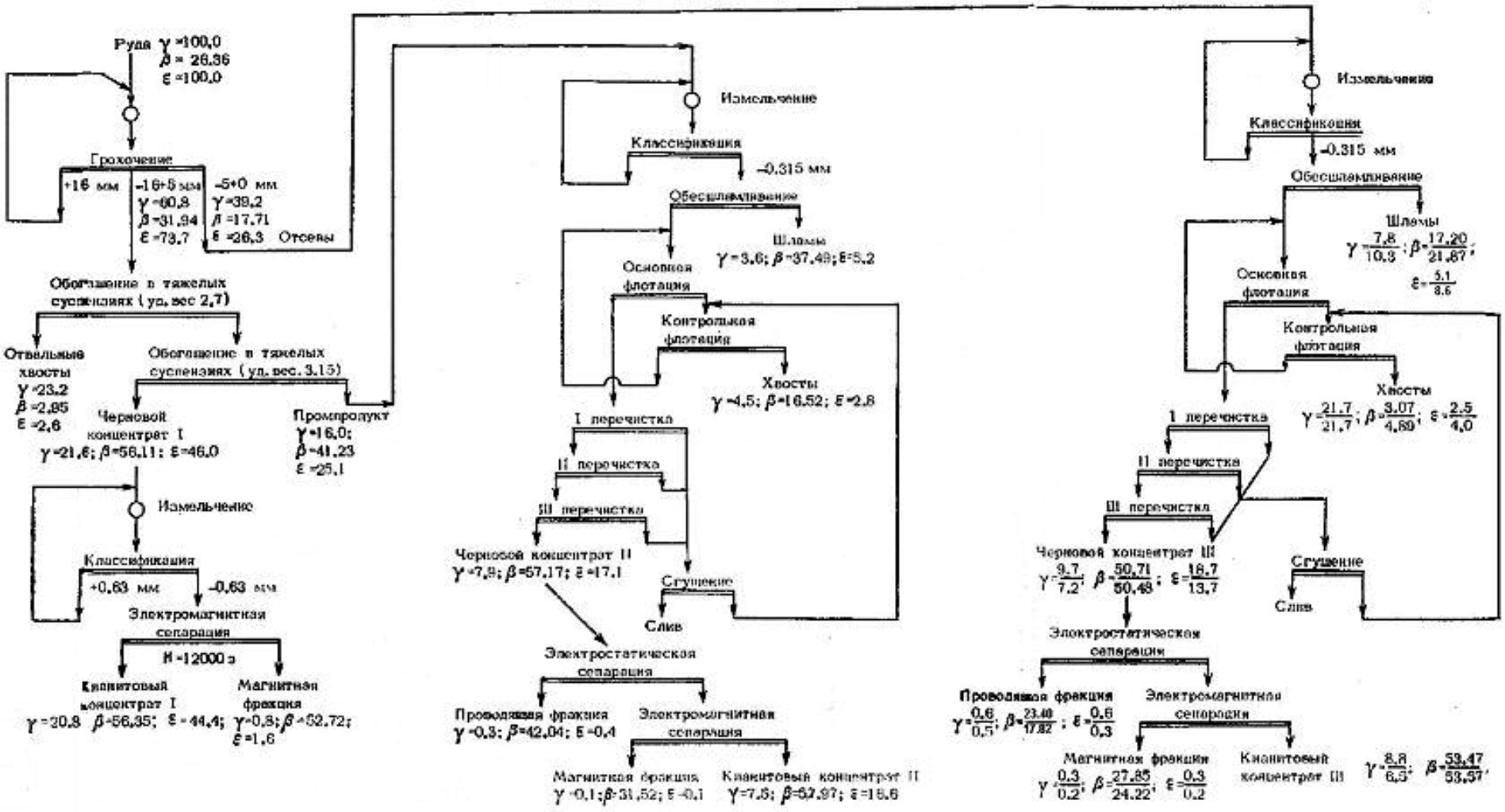


Рис. 10. Рекомендуемая технологическая схема переработки кианитовой руды месторождения Новая Шуурурта [2]

Титановые минералы. Кианитовые руды содержат в своем составе от 1 до 10 % ильменита и рутила, при среднем содержании около 1-2 %. Особенно высокие концентрации рутила наблюдаются в мусковит-кварцевых жилах, развивающихся в графит-кварцевом субстрате (рис. 11). Титановые минералы практически не связаны с кианитом, поэтому они будут оставаться в хвостах обогащения в ассоциации с кварцем и мусковитом. Ресурсы более 100 млн. т.

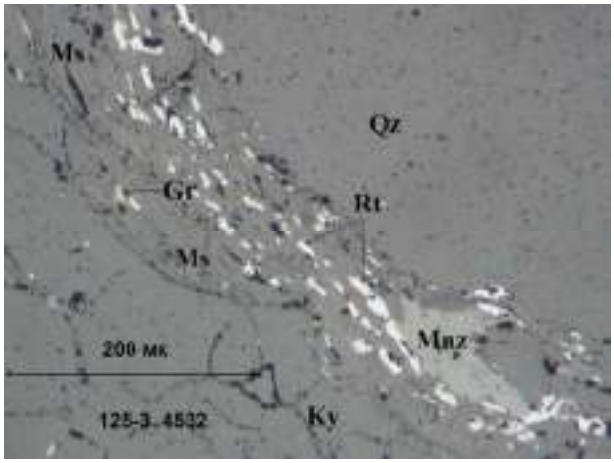


Рис. 11. Кварцевые жилы с рутилом и монацитом: Qz – кварц, Ms – мусковит, Gr – графит, Rt – рутил, Ky - кианит

Графит. Среднее содержание графита в кианитовой руде около 2%. В кварц-мусковитовом субстрате содержится 3% графита, вблизи конкреций и кварцевых жил наблюдается обогащение кварц-мусковитового агрегата графитом до 5%. Флотацией получен концентрат графита с содержанием 20-25%. В концентрате установлено присутствие Au 0,025 г/т. Ресурсы более 100 млн. т.

Редкие элементы. Содержание редких элементов Sc, Zr, Hf, Th в кианитовой руде составляет в сумме 0,23-0,25%, что позволяет оценить их ресурсы в кейвских сланцах в 27-29 млн. т. и рассматривать их как новую потенциальную базу редких элементов. Лабораторным методом из крупноконкреционной руды нами был получен черновой концентрат и достигнуто содержание редких элементов 0,37%. Тем самым доказана возможность получения концентрата редких элементов из рядовых конкреционных кианитовых руд. Дальнейшие исследования позволят определить минеральные фазы и оценить реальный выход редких элементов при комплексном обогащении кианитовой руды.

Редкоземельные элементы. Результаты химических анализов показали, что в конкреционной кианитовой руде содержание РЗЭ варьирует от 0,04 до 0,18%. Прогнозные ресурсы кианитовых руд до глубины 100 м – 11,7 млрд. т [6], ресурсы РЗЭ – от 4,7 до 21,1 млн. т. По этим показателям Б. Кейвы сопоставимы с крупными месторождениями РЗЭ [12, 13] и превосходят запасы некоторых стран-экспортеров, что позволяет рассматривать их как новую потенциальную базу РЗЭ.

Лабораторным методом из крупноконкреционной руды нами получен черновой концентрат РЗЭ. Достигнуто содержание суммы РЗЭ и иттрия 1,62%. Результаты анализа свидетельствуют, что концентрирование РЗЭ происходит неравномерно, элементы цериевой группы (от La до Gd) сконцентрировались в 11-13 раз относительно исходной руды, элементы иттриевой группы – в 1,5-8 раз. В 13 раз увеличилась и концентрация Th. Рентгенометрические данные показали присутствие в концентрате монацита. По совокупности минералогических данных можно предполагать, что основным концентратором цериевой группы РЗЭ и Th является монацит. Он ассоциирует с рутилом и цирконом в мусковит-кварцевых жилах (рис. 11). Другие концентраторы РЗЭ будут установлены при более детальных исследованиях. Дальнейшие исследования позволят оценить реальный выход РЗЭ при комплексном обогащении.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Алексеев В.С.* Обогащение кианитовых руд // Освоение минеральных богатств Кольского п-ова. Мурманск: Мурманское кн. изд-во, 1974. С. 191-211.
2. *Алексеев В.С.* Теория и практика обогащения кианитовых руд. Л.: Наука, 1976. 199 с.
3. *Алексеев В.С., Морозов Г.Г., Антоненко Л.Е.* Разработка технологии обогащения кианитовых руд Кейвского месторождения. Новые направления в обогащении руд. М.,-Л.: Наука, 1966.
4. *Бельков И.В.* Кианитовые сланцы свиты Кейв. М.,-Л.: Изд-во АН СССР, 1963. 321 с.
5. *Бельков И.В.* Кианитовые месторождения // Минеральные месторождения Кольского п-ова / Горбунов Г.И., Бельков И.В., Макиевский С.И. и др. Л.: Наука, 1981. С. 163-177.
6. *Бельков И.В., Истомин А.В., Матвеев Б.А.* Экономические предпосылки разработки открытым способом месторождения Н. Шуурурта // Теория и практика работы карьеров Заполярья. Апатиты: Изд-во КФ АН СССР, 1974. С. 14-19.

7. *Гришин Н.Н., Белогурова О.А., Иванова А.Г.* Обогащение кианита путем карботермического восстановления // Новые огнеупоры. 2010. № 6. С. 11-20.

8. Исследование процессов комплексной переработки небокситовых руд дальневосточного региона России / *Римкевич В.С., Маловицкий Ю.Н., Демьянова Л.П. и др.* // Тихоокеанская геология. 2006. Т. 25. № 3. С. 66-74.

9. *Останин Ю.Д.* Изучение промежуточных соединений, образующихся при восстановлении кианитового концентрата углеродом // Тр. ВАМИ. № 89. Производство алюминия. / Останин Ю.Д., Бухбиндер А.И., Баймаков А.Ю. Л.: ВАМИ, 1974. С. 79-85.

10. *Попова Б.С., Полуновский Р.М., Кривонос В.П.* Ставролит – новый прогрессивный вид горно-металлургического сырья // Тез. докл. VIII съезда ВМО. СПб.: СПГГИ (ТУ), 1992.

11. Перспективы освоения новых видов минерального сырья северо-запада России / *Нерадовский Ю.Н., Войтеховский Ю.Л., Касиков А.Г. и др.* // Северные территории России: проблемы и перспективы развития: Матер. Всерос. конф. Архангельск: изд. ИЭПС УрО РАН, 2008. С. 958-961.

12. Распоряжение МПР РФ от 05.06.2007 N 37-р "Об утверждении Методических рекомендаций по применению Классификации запасов месторождений и прогнозных ресурсов твердых полезных ископаемых".

13. *Самсонов А.Е., Самсонов А.А.* // www.newchemistry.ru/letter.php?n_id=385.

14. *Токарев В.А., Ященко А.В.* Кейвский селенистый пирротин // Матер. по минералогии Кольского п-ова. Вып. 6. Л.: Наука, 1968. С. 67-69.

15. http://www.mineral.ru/Facts/russia/131/279/index.html.

РЗЭ В КИАНИТОВЫХ СЛАНЦАХ МЕСТОРОЖДЕНИЯ НОВАЯ ШУУРУРТА

Войтеховский Ю.Л.[1], Нерадовский Ю.Н.[1], Гришин Н.Н.[2]

[1] Учреждение Российской академии наук Геологический институт КНЦ РАН, Апатиты

[2] Учреждение Российской академии наук Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья КНЦ РАН, Апатиты

voyt@geoksc.apatity.ru; nerad@geoksc.apatity.ru; grishin@chemy.kolasc.net.ru

Введение

Большие Кейвы известны как уникальное месторождение высокоглиноземистых кристаллических сланцев на северо-западе европейской части России. Геохимической особенностью кейвских сланцев является сочетание глинозема с углеродом, серой, титаном, редкими и редкоземельными элементами, золотом [2, 3, 8, 9, 10, 13]. По мнению [8], «анализ распределения петрогенных и малых элементов в разрезе пород кейвской метаморфической серии и по отдельным петрографическим разновидностям пород позволяет констатировать наличие повышенных концентраций ряда элементов, указывающих на особенности металлогенической специализации отдельных типов пород и уровней разреза. Среди этих элементов выделяются алюминий, титан, железо, медь, ванадий, фосфор, цирконий, редкие земли. Хотя металлогеническая специализация всего комплекса пород кейвской серии, безусловно, определяется наличием в составе сланцев пачки Б известных месторождений кианита, дополнительно выявленные черты металлоносности отдельных разновидностей пород и уровней стратиграфического разреза несомненно заслуживают специального изучения». Наибольший интерес представляют, на наш взгляд, редкоземельные элементы как возможный источник дополнительных полезных компонентов кианитовых руд, повышающий их значение как комплексного сырья.

Распределение РЗЭ в породах Больших Кейв

Наиболее детальный анализ геохимических особенностей РЗЭ Б. Кейв ранее выполнен на основе полного разреза высокоглиноземистых кристаллических сланцев, который включает 7 пачек [2], входящих в состав трех свит: песцово-тундровской, выхчуртской и червуртской. В результате установлено неравномерное распределение РЗЭ в различных породах [8, 9] (табл. 1). Причиной неравномерного распределения РЗЭ предполагалась их связь с древними россыпями. В связи с этим особое внимание акцентировалось на породах базальной пачки А, в которых «отмечаются повышенные содержания циркония, редких земель, иногда фосфора, связанные с присутствием циркона, обнаруживающего признаки обломочного происхождения, и с другими акцессорными минералами – апатитом, сфеном, монацитом, ортитом, и верхних пачек Д, Е, Ж, в связи с приуроченностью к ним первично россыпных редкометальных рудопроявлений [6]. Наиболее перспективным участком для выявления повышенных концентраций тяжелых минералов являются литологически разнородные породы пачек Е и Ж, завершающие разрез свиты Кейв [8]. Кианитовые и ставролит-кианитовые сланцы пачек Б и Г не рассматривались как перспективные на РЗЭ в связи с отсутствием признаков концентрирования в каких-либо минералах.

По данным [9], спектры РЗЭ пород сланцевого комплекса и подстилающих гнейсов сходны (рис. 1), те и другие обогащены легкими РЗЭ, что соответствует распределению в осадочных породах [5] и

«каноническому распределению в земной коре» [7, 14]. Полученные результаты позволяют предполагать, что распределение РЗЭ в породах кейвской серии определялось условиями первично-осадочного накопления из одного источника. Важным является вывод о сохранении первичного порядка накопления РЗЭ при последующих процессах: «большинство компонентов (даже щелочи) при метаморфизме оставались инертными, т.е. не происходили мобилизации и перераспределение компонентов между отдельными разностями пород и прослоями» [9].

Таблица 1. Содержание РЗЭ (Σ $Ln+Y_2O_3$) в породах и минералах кейвской серии, %

Пачки	Породы и минералы	Лутц, 1967	Бельков и др., 1976	Наши данные
Ж	Мусковит-биотитовые сланцы с гранатом		0,03	
	Куммингтонит-роговообманковый кварцит		0,001	
	Двуслюдяные сланцы с гематитом и магнетитом		0,001	
Е	Флогопит-полевошпат-кварц-диопсидовые породы		0,01	
	Доломиты с диопсидом и флогопитом		0,001	
Д	Мусковит-кварцевые сланцы		0,001	
	Двуслюдяные сланцы		0,04	
	Двуслюдяные и мусковитовые сланцы	0,005-0,06		
Г	Крупнопорфиробластические кианит-ставролитовые сланцы		0,06	
В	Мусковитовые кварциты		Не обн.	
Б	Мелкопараморфические ставролит-кианитовые сланцы		0,05	
	Ставролит-кианитовые сланцы	0,04-0,05		
	Кианитовые сланцы	0,32		
	Мелкоконкреционные кианитовые руды			0,0310
	Крупноконкреционные кианитовые руды			0,1447
	Кианит			0,0102
	Слюда			0,058
	Кварц			0,0228
	Графит			0,0472
А	Ставролит-гранатовые сланцы и кварциты	0,02		
	Гранат-ставролитовые и ставролит-гранатовые сланцы		0,095	
	Слюдяно-гранатовые сланцы		0,01	
Гнейсы	Двуслюдяные и биотитовые гнейсы	0,005-0,009		
	Биотит-гранатовые гнейсы	0,01-0,02		

Примечание: минералы представлены концентратами (%): кианит – 89, слюда (смесь мусковита с парагонитом) – 82, кварц – 93, графит – 25.

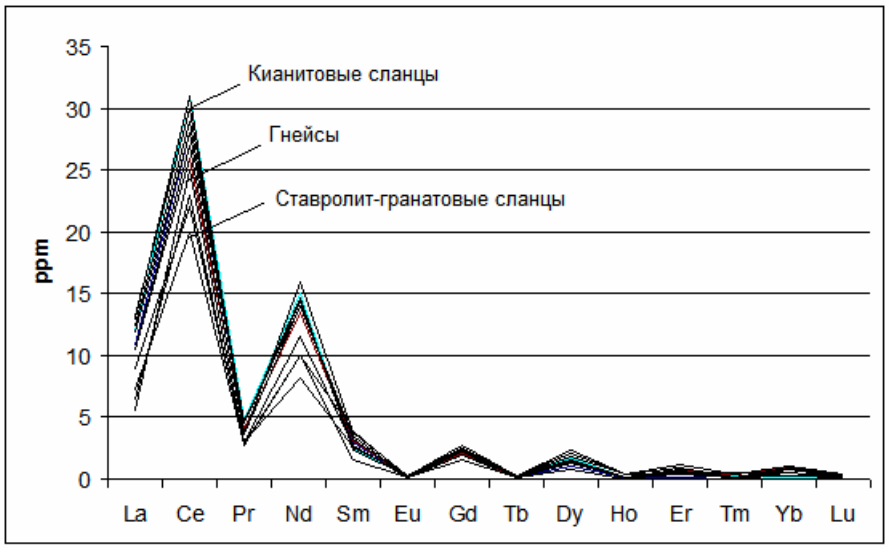


Рис. 1. Спектры РЗЭ по [9]. Обработка авторов

Новые данные о редкоземельной минерализации в кианитовых рудах месторождения Новая Шуурурта

Месторождение Новая Шуурурта – самое перспективное по размерам и изученности. Здесь проведено детальное технологическое изучение обогатимости руд и месторождение рекомендовано к первоочередному освоению [4]. В связи с этим актуально продолжение исследований редкометальной и редкоземельной минерализации в рудах месторождения. Главный тип руды на месторождении – конкреционный. Она состоит из четырех компонентов: мусковит-графит-кварцевого субстрата, конкреций кианита, кварцевых жил и параморфоз. В дополнение к ранее выполненным, нами проведены минералогические исследования формы проявления редкометальной и редкоземельной минерализации в конкреционной руде и изучено распределение РЗЭ в главных минералах кианитовых руд.

Минеральные формы изучены на СЭМ LEO-1450, аналитик Е.Э. Савченко (ГИ КНЦ РАН). Химические анализы РЗЭ выполнены в Лаборатории химических и оптических методов анализа методом ICP-MS на приборе ELAN 9000 DRC-e, аналитики С.В. Дрогобужская, О.Л. Панченко, А.И. Шлапак (ИХТРЭМС КНЦ РАН). Исходным материалом послужили мелко- и крупноконкреционные кианитовые руды месторождения Новая Шуурурта. Из крупноконкреционных руд извлечены мономинеральные фракции кианита, кварца, мусковита, графита и проанализированы на РЗЭ, а также Sc, Zr, Hf, Th, Y. Результаты анализов представлены в табл. 2, 3. Концентраты кианита, мусковита и кварца получены в Лаборатории фазового анализа ГИ КНЦ РАН (зав. Л.И. Коваль), концентрат графита – в лаборатории геолого-технологического изучения сырья ООО «Гипроникель» (зав. В.И. Максимов). Отчетливо выделяются мусковит и графит (табл. 2), в которых уровень РЗЭ выше в 2-5 раз по сравнению с кианитом и кварцем. Особенно значительно обогащение мусковита и графита La, Ce и Nd (рис. 2). По содержанию редких элементов также выделяются мусковит и графит (табл. 3), мусковит особенно выделяется высоким содержанием циркония. Минимальные содержания примесей установлены в кианите.

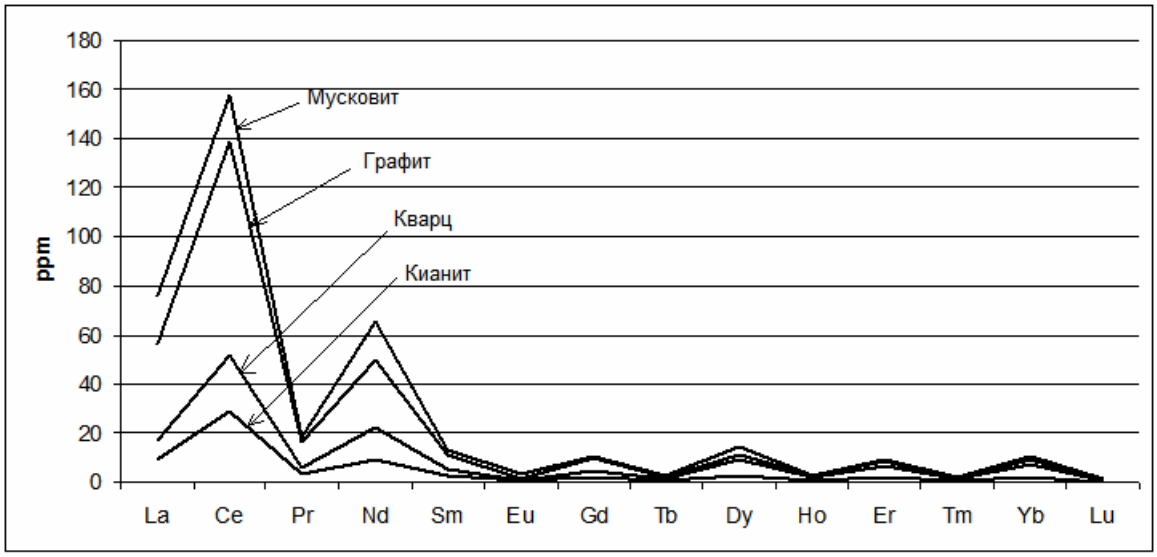


Рис. 2. Спектры РЗЭ в минералах из кианитовых руд

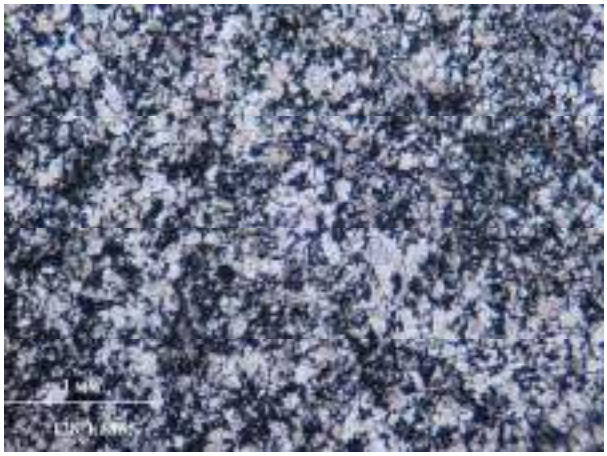
Для объяснения особенностей распределения РЗЭ в руде необходимо остановиться на строении конкреций. Они представляют собой плотные агрегаты игольчатого кианита радиально-лучистого строения (рис. 3), имеют разнообразные формы и строение, но наиболее распространенной является эллипсоидальная (рис. 4). Размеры конкреций на месторождении Новая Шуурурта 10-110, в среднем 36.6 мм по удлинению. Исследования показали, что независимо от размеров они сложены тонковолокнистым кианитом, образующим сноповидные агрегаты, веерообразно расходящиеся от центра к периферии. Размеры кристаллов по толщине до 0,3 мм, соотношение с длиной 1:50 - 1:100. Между зернами кианита содержатся включения графита, поэтому конкреции имеют серый цвет. Но в центре крупных конкреций встречаются выделения белого кианита, не содержащего графита (рис. 3). Химический состав кианита в конкрециях одинаков в центре и на периферии и соответствует стехиометрическому. Но в целом минеральный состав конкреций меняется от центра к периферии.

Рис. 3. Строение конкреции в разрезе: ядро – кианит без примесей графита, периферия – тонкоигольчатый агрегат кианита в смеси с графитом. Черное – мусковит-графит-кварцевый субстрат. На краю конкреции видна мусковит-кварцевая жила

Рис. 4. Формы конкреций в срезе кианитовой руды: кианит (Ky), кварц (Qz), субстрат кварц+мусковит (Qz+Ms). Кварцевые прожилки развиты по тектоническим трещинам, частично обволакивающим конкреции

В минеральном составе конкреций выявлена закономерность: в периферической части конкреций во включениях в кианите и в сростках с ним, кроме обычного кварца и графита, присутствует группа редких акцессориев, в том числе рутил, циркон, монацит и другие минеральные вкрапления с (Zn, Fe, Mg), которые в центральной части конкреций не встречаются. Она может быть объяснена гипотезой метасоматического роста кианита в конкрециях и накопления примесей графита по краям конкреций [3]. Согласно этой гипотезе, конкреции образуются за счет замещения кианитом мусковит-графит-кварцевого субстрата. При этом кианит не включает примеси графита и рутила из субстрата, а «выталкивает» их к границам зерен, что ведет к накоплению примесей в краевых частях конкреций и в кварцевых прожилках. Наши исследования показали, что некоторые минеральные фазы отсутствовали в исходном субстрате и были привнесены в процессе роста конкреций. Об этом свидетельствует состав и структура субстрата.

Вмещающая среда конкреций – мусковит-графит-кварцевый субстрат. Обычно он представляет собой тонкозернистый агрегат кварца 88% (80-95%) с примесью мусковита 6% (1-10%), графита 5% (3-10%) и рутила 2% (1-5%) (рис. 5). В его составе отсутствует кианит. Размеры зерен кварца преимущественно менее 0,1 (0,05-0,09, мм). Исследование с помощью электронного микроскопа выявило в субстрате между зернами кварца многочисленные субмикроскопические включения циркона (рис. 6).



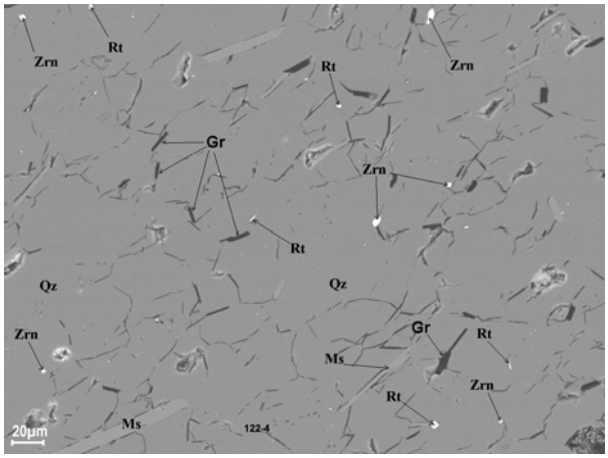


Рис. 5. Тонкозернистая структура первичного кварцевого субстрата с графитом (черное). Фото в проходящем свете. Николи II

Рис. 6. Минеральный состав субстрата: кварц (Qz), мусковит (Ms), графит (Gr), рутил (Rt), циркон (Zrn). Изображение в отраженных электронах

Но местами субстрат неравномерно рассланцован, пронизан минерализованными зонами сдвига, в которых сформированы жилки, где кроме первичных минералов – кварца, мусковита, рутила и графита, появляются новые минералы – циркон и монацит (рис. 7, 8). Мощность прожилков – до 5 мм. В основном они

проходят по субстрату, но также контактируют с конкрециями и параморфозами, пересекают их. Минеральный состав прожилков (%): кварц 85-93, мусковит 5, рутил 1-10, графит 0-1. Содержание примеси рутила и графита возрастает в тонких прожилках. Общее направление трещин согласуется с удлинением конкреций по сланцеватости. Жилки часто пересекаются, переходят одна в другую согласно плоскостям рассланцевания (рис. 8, 9). В жилках кварц, мусковит и графит обычно укрупняются относительно исходного субстрата (рис. 7).

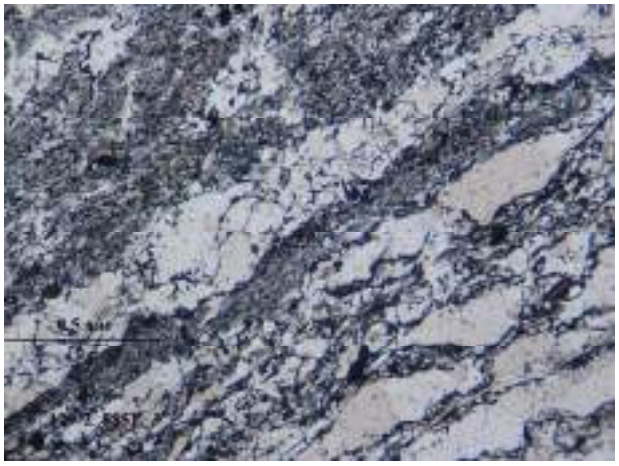


Рис. 7. Полосчатая текстура рассланцованного субстрата, видно укрупнение зерен кварца и мусковита между швами сдвига

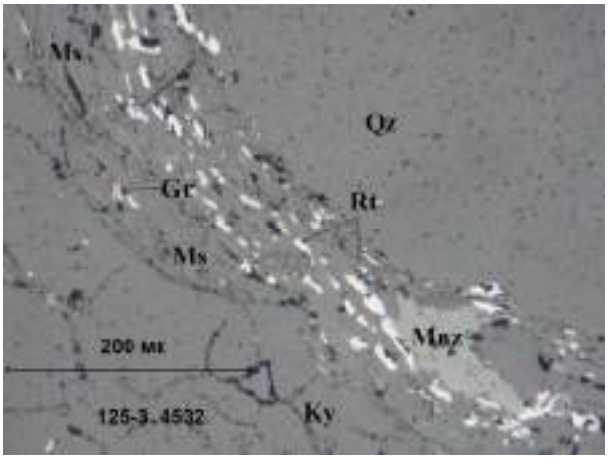


Рис. 8. Жилка мусковит-кварцевого (Ms-Qz) состава с примесью рутила (Rt), графита (Gr) и монацита (Mnz) по зоне рассланцевания. Фото в проходящем свете. Николи II

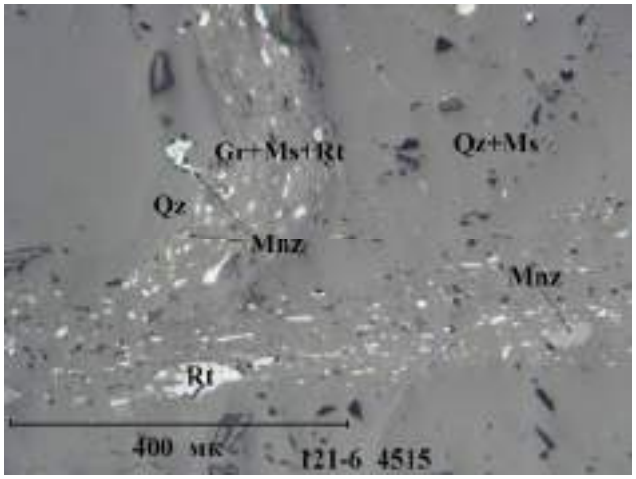


Рис. 9. Пересекающиеся жилки мусковит-кварцевого (Ms-Qz) состава с примесью рутила (Rt), графита (Gr) и монацита (Mnz) по зонам рассланцевания.

Таким образом, с конкрециями постоянно связаны кварцевые жилы, приуроченные к сложной системе флексурообразных тектонических трещин, пересекающихся между собой и, частично, обволакивающих конкреции. Образование кварцевых жил тесно связано с ростом конкреций кианита. Чем более крупные конкреции, тем больше в руде кварцевых жилок с поздними минералами. Тектонические трещины и формирующиеся в них жилки кварца важны для локализации минералов редких и редкоземельных элементов. В этих трещинах в ассоциации с кварцем, кроме мусковита, графита и рутила, локализуются циркон и монацит (рис. 8, 9). Обычно они имеют микрозернистые размеры и рассеяны в субстрате, но благодаря развитию тектонических трещин перекристаллизовываются и отлагаются в поздних мусковит-кварцевых жилах, которые фактически являются местом концентрирования переотложенных графита, рутила, монацита и циркона. Особенно интересен монацит, присутствие которого не выявлено в первичном субстрате (рис. 6).

Исследования руд с конкрециями разных размеров показали, что суммарная концентрация РЗЭ возрастает в крупноконкреционных рудах более чем в 4 раза по сравнению с мелкоконкреционными, при этом легкие РЗЭ (от La до Gd) возросли в 5 раз, а тяжелые (иттриевая группа) – в 3 раза. Содержания редких элементов в крупноконкреционных рудах уменьшились по сравнению с мелкоконкреционными в 1,5 раза, в основном за счет уменьшения Zr_2O_3. Отсюда следует вывод о различной подвижности редких и редкоземельных элементов и различных носителях РЗЭ. При формировании крупноконкреционных руд циркон менее подвижен, чем монацит.

Таблица 2. Содержание РЗЭ в конкреционных рудах и минералах месторождения Новая Шуурурта

	Лёгкие TR_{Ce}					Тяжёлые TR_{Y}										
	Лантаноиды Ln															Y
	Цериевые Ln_{Ce}					Иттриевые Ln_{Y}										
	Цериевые (легкие) Ln_{Ce}					Самариевые (средние) Ln_{Sm}						Эрбиевые (тяжелые) Ln_{Er}				
	La_2O_5	CeO_2	Pr_2O_3	Nd_2O_3	Pm	Sm_2O_3	Eu_2O_3	Gd_2O_3	Tb_2O_3	Dy_2O_3	Ho_2O_3	Er_2O_3	Tm_2O_3	Yb_2O_3	Lu_2O_3	Y_2O_3
Мелкоконкреционная руда	53,0	120,0	12,9	42,9	-	8,3	1,1	7,5	1,2	6,9	1,3	4,6	0,7	4,4	0,5	44,3
Крупноконкреционная руда	254,3	612,3	67,1	224,4	-	43,7	4,9	38,1	4,1	24,9	3,4	13,4	1,9	12,7	0,6	140,9
Кианит	10.9	35.6	3.9	11.1	-	2.9	0.4	2.5	0.8	3.2	0.7	2.6	0.5	2.5	0.2	23.6
Мусковит	88.9	193.7	21.2	76.9	-	15.4	3.7	12.2	2.8	16.5	3.1	10.6	1.8	11.7	1.0	121.2
Кварц	20.3	63.3	6.7	25.9	-	5.6	0.5	5.2	1.4	10.4	2.2	7.5	1.3	8.3	0.7	68.6
Графит	65.3	171.0	18.6	58.2	-	13.1	1.3	11.3	2.3	12.7	2.9	9.5	1.5	10.2	0.6	93.7
Концентрат	3042,5	7087,3	801,7	2935,7	-	567,1	55,5	421,6	30,15	192,6	10,9	82,7	8,75	59,6	0,875	866,5

Примечание: классификация РЗЭ приведена по [11].

Таблица 3. Содержание редких элементов в рудах и минералах месторождения Н. Шуурурта (ppm)

Минералы и руды	Компоненты			
	Sc_2O_3	ZrO_2	HfO_2	Th_2O_3
Мелкоконкреционная руда	6,7	2430	11,2	15,4
Крупноконкреционная руда	27,8	1503,8	27,1	65,1
Кианит	7,5	581	12,0	3,4
Мусковит	163,8	2168	39,5	19,1
Кварц	9,7	1101	25,1	8,2
Графит	4,1	1751	34,6	22,6
Концентрат	37,35	2769	43,4	843

Оценка баланса РЗЭ в кианитовых рудах

Лабораторным методом из крупноконкреционной руды нами был получен черновой концентрат редких и редкоземельных элементов. Достигнуто содержание суммы РЗЭ и иттрия 1,62%, редких элементов – 0,37%. Концентрирование РЗЭ происходит неравномерно, РЗЭ концентрировались в 11-13 раз относительно исходной руды, тяжелые РЗЭ – в 1,5-8 раз. В 13 раз увеличилась и концентрация Th. Рентгенометрические данные показали присутствие в концентрате монацита. С учетом всех минералогических данных можно предполагать, что основной концентратор РЗЭ цериевой группы и Th – монацит. Таким образом, доказана возможность получения концентрата редких и редкоземельных элементов из рядовых конкреционных кианитовых руд. Дальнейшие исследования позволят оценить реальный выход его при комплексном обогащении. Потенциальные ресурсы редких и редкоземельных элементов оцениваются нами как весьма высокие.

Результаты химических анализов редких и редкоземельных элементов показали, что в конкреционной кианитовой руде содержание РЗЭ может варьировать от 0,04 до 0,18%. В пересчете на прогнозные ресурсы кианитовых руд до глубины 100 м это даёт 11,7 млрд. т. [4], ресурсы РЗЭ – от 4,7 до 21,1 млн. т. Содержание Sc, Zr, Hf, Th составляет в сумме 0,23-0,25%, что позволяет оценить их ресурсы в 27-29 млн. т. По этим

показателям Б. Кейвы сопоставимы с крупными месторождениями РЗЭ [11, 12] и превосходят запасы некоторых стран-экспортёров РЗЭ, что позволяет рассматривать их как новую потенциальную базу редких элементов и редких земель.

Обсуждение результатов

Рассмотренные материалы показывают, что на кианитовые сланцы с конкрециями наложены поздние тектонические трещины, по которым проходили гидротермальные растворы, способствовавшие перекристаллизации первичных минералов (кварца, мусковита, графита, рутила) и привносу редкометалльных и редкоземельных элементов, концентрировавшихся в цирконе, монаците и других соединениях. На заключительном этапе кристаллизации кианит конкреций захватывал их в виде минеральных включений. В результате создались условия для обогащения минерализованных трещин и краевых частей конкреций РЗЭ.

В общем виде наши наблюдения согласуются с выводами И.В. Белькова [2], но мы рассматриваем механизм обогащения краевых частей конкреций титаном, цирконием и редкими элементами не только за счет накапливавшегося вещества, «выталкиваемого» кианитом в процессе роста. Скорее, имел место привнос редких элементов в сланцы и отложение (или переотложение) монацита на заключительной стадии формирования конкреций. Об этом свидетельствует значительная разница в концентрации РЗЭ в мелко- и крупноконкреционных рудах. Монацит – новая фаза в прожилках, ранее он не отмечался в кианитовых сланцах. Известен был ортит, но он не содержит фосфора, который фиксируется в ассоциации с Ce и другими TR.

Источником редкометальной минерализации могли быть сами кианитовые сланцы. Известно, что в разрезе кейвской серии сланцы пачек А, Б и Д обогащены редкими элементами за счет присутствия кластогенного материала [8], а в высокоглиноземистых породах пачки Д в Вост. и Мал. Кейвах [6] имеются древние редкометальные россыпи с цирконом, монацитом, ортитом, а также ильменитом, рутилом, титанитом, флюоритом, молибденитом и золотом. Метаморфизм мог привести к переотложению редких минералов первично осадочного происхождения.

Вместе с тем, редкие элементы и фосфор могли поступать со щелочными интрузиями, внедрившимися в кейвскую толщу на западе и оказавшими активное контактово-метасоматическое воздействие на кианитовые сланцы. Щелочные интрузии несут широкий спектр акцессорных минералов, по элементному составу соответствующий минерализации кейвских сланцев [1]. С этими интрузиями может быть связано поступление растворов, обогащенных Ce, P и обусловивших развитие монацитовой минерализации.

Образование монацита в поздних мусковит-кварцевых жилках, секущих кристаллические сланцы пачки Б, указывает на движение редких металлов с растворами в период метаморфизма зеленосланцевой фации и противоречит ранее сделанному заключению об инертности всех компонентов системы [2, 9]. В отдельных участках кианитовых сланцев создавались условия для переноса и концентрирования различных элементов.

Заключение

Проведенные минералого-геохимические исследования редкоземельной минерализации в высокоглиноземистых сланцах Б. Кейв свидетельствуют о нескольких формах нахождения РЗЭ: 1) в виде самостоятельной минеральной фазы – монацита, 2) в виде примеси в мусковите, графите, цирконе, ортите и других минералах.

Монацит, циркон, мусковит и графит входят в поздние прожилки, секущие глиноземистые сланцы. Развитие минералов РЗЭ по трещинам и в периферических частях конкреций кианита свидетельствует о подвижности РЗЭ в метаморфическом процессе и переносе их в пределах рассматриваемого типа сланцев. РЗЭ не были инертными в процессе метаморфизма и перемещались, по крайней мере, в пределах вмещающей толщи сланцев.

Образование монацита произошло вследствие переотложения минералов первично-осадочного материала или привноса РЗЭ под воздействием щелочных интрузий. По времени оно согласуется с заключительной стадией формирования конкреций кианита. Минералогические данные указывают на то, что первичные фазы редких и редкоземельных элементов имели субмикроскопические размеры и укрупнились в ходе метаморфизма. Он способствовал перераспределению РЗЭ в кианитовых сланцах, что не исключает переноса за их пределы. В ходе метаморфической кристаллизации монацита были созданы условия для его укрупнения, что является предпосылкой получения концентрата РЗЭ при промышленном использовании кианитовых сланцев.

Кейвские кианитовые сланцы имеют большие потенциальные ресурсы редких и редкоземельных элементов и заслуживают тщательного исследования как новое комплексное сырье.

ЛИТЕТАТУРА

1. *Бельков И.В.* Акцессорная минерализация щелочных гранитов западных Кейв // Матер. по минералогии Кольского п-ова. Вып. III. Выборг: Типография Леноблполиграфиздата, 1962. С. 5-20.

2. *Бельков И.В.* Кианитовые сланцы свиты Кейв. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1963. 21 с.

3. *Бельков И.В.* Минералы титана в кианитовых сланцах Кейв // Минералы и минеральные парагенезисы горных пород Кольского п-ова. Апатиты: Изд-во КФ АН СССР, 1981. С. 43-48.

4. *Бельков И.В., Истомин А.В., Матвеев Б.А.* Экономические предпосылки разработки кианитовых руд открытым способом месторождения Н. Шуурурта // Теория и практика работы карьеров Заполярья. Апатиты: Изд-во КФ АН СССР, 1974. С. 14-18.

5. *Виноградов А.П.* Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры // Геохимия. 1962. № 7. С. 125-132.

6. *Гаскельберг В.Г., Рубинраут Г.С.* Комплексная минерализация в разрезах Больших и Малых Кейв // Вопр. геологии и металлогении Кольского п-ова. Вып. V, ч. I. Апатиты: Изд-во КФ АН СССР, 1974. С. 208-212.

7. *Гоулс Г.Г.* Геохимия редкоземельных элементов в докембрийских плутонических породах // Тр. XXII МГК. Геология и геохимия рудных месторождений. М.: Мир, 1971. С. 248-257.

8. К геохимии метаморфических пород кейвской серии / *Бельков И.В., Белолипецкий А.П., Ильин Ю.И. и др.* // Геохимическая эволюция метаморфических комплексов докембрия Кольского п-ова. Апатиты: Изд-во КФ АН СССР, 1976. С. 5-14.

9. *Лутц Б.Г.* Парагенетический анализ и TR минерализация глиноземистых пород амфиболитовой и гранулитовой фаций Алдана и Кольского п-ова // Редкие элементы в породах различных метаморфических фаций. М.: Наука, 1967. С. 30-58.

10. Перспективы освоения новых видов минерального сырья северо-запада России *Войтеховский Ю.Л., Нерадовский Ю.Н., Касиков А.Г. и др.* // Северные территории России: проблемы и перспективы развития: Матер. Всерос. конф. Архангельск: изд. Ин-т экол. проблем Севера УрО РАН, 2008. С. 958-961.

11. Распоряжение МПР РФ № 37-р "Об утверждении Методических рекомендаций по применению Классификации запасов месторождений и прогнозных ресурсов твердых полезных ископаемых" от 05.06.2007.

12. *Самонов А.Е., Самсонов А.А.* // www.newchemistry.ru/letter.php?n_id=385

13. *Сидоренко С.А., Сидоренко А.В.* Органическое вещество в осадочно-метаморфических породах докембрия // Тр. ГИН АН СССР. М.: Наука, 1975. 115 с.

14. Relative and absolute terrestrial abundances of the rare earths / *Haskin L.A., Haskin M.A., Frey F.A. et al.* // Proc. Sym. of Int. Assoc. for Geochemistry and Cosmochemistry. Paris, 1967. P 150-155.

КОМПЛЕКСНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОДОЛЬНОВОЛОКНИСТОГО ХРИЗОТИЛ-АСБЕСТА БАЖЕНОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Лузин В.П.

ФГУП «ЦНИИгеолнеруд», Казань; root@geolnerud.net

Баженовское месторождение хризотил-асбеста расположено на Среднем Урале в Асбестовском районе Свердловской области. Оно открыто в 1885 году А.Я. Лодыженским.

Хризотил-асбест на месторождении представлен двумя видами – поперечноволокнистым хризотил-асбестом с расположением в жилах асбестовых агрегатов перпендикулярно стенкам трещин-вместилищ и продольноволокнистым хризотил-асбестом с расположением в жилах асбестовых агрегатов параллельно стенкам трещин-вместилищ. Наиболее распространенным является поперечноволокнистый хризотил-асбест, началом его добычи считается 1889 год. Продольноволокнистый хризотил-асбест имеет меньшее распространение, из-за недостаточной изученности он считался не пригодным к применению и при эксплуатации месторождения в течение 84 лет вывозился в отвалы пустых пород. Промышленное освоение продольноволокнистого хризотил-асбеста было начато после установления возможности применения его в различных направлениях индустрии по результатам глубокого изучения свойств комплексом методов в полевых, лабораторных и промышленных условиях.

Формы выделения и условия нахождения продольноволокнистого хризотил-асбеста

На Баженовском месторождении продольноволокнистый хризотил-асбест распространен в рассланцованных серпентинитах лизардитового или существенно лизардитового состава. Представлен он мягкими волокнами высокой (нормальной) прочности, которые имеют повсеместное распространение в названных породах, а также жесткими (ломкими) или полужесткими (полуломкими, пониженной прочности), которые встречаются локальными участками подобно аналогичным разновидностям поперечноволокнистого хризотил-асбеста.

В жилах расположение волокнистых агрегатов продольноволокнистого хризотил-асбеста параллельно по отношению к стенкам трещин-вместилищ обычно сохраняется и при изменении направления жилы. В естественном состоянии волокна хризотил-асбеста могут быть прямолинейными или изогнутыми. Размеры их самые разнообразные и исчисляются долями миллиметра, миллиметрами и десятками миллиметров (до 35 мм и больше). Таким образом, продольноволокнистый хризотил-асбест по длине волокон представлен, аналогично поперечноволокнистому хризотил-асбесту, всеми геологическими сортами (от АК и I до VII). Средняя длина

волокон геологических сортов составляет (мм): АК (крюд-асбест) – больше 18; I сорта – 16,0; II сорта – 12,0; III сорта – 9,0; IV сорта – 5,5; V сорта – 2,5; VI сорта – 1,0; VII сорта – <1.

В жилах продольное волокно, подобно поперечному, сплошное или разделено просечками на несколько частей. Просечки имеют вид прямой или ломаной линии. Расстояние между ними в агрегатах хризотил-асбеста различное и изменяется от долей миллиметра до первых сантиметров. Длина их измеряется долями миллиметра, миллиметрами и сантиметрами. Края просечек ровные прямолинейные или зазубрены. Очертания контуров противоположных краев просечек в деталях или совпадают, или различаются. Просечки полые, частично или полностью заполнены породообразующими минералами, серпофитом или офитом, магнетитом, карбонатом или бруситом.

Продольноволокнистый хризотил-асбест, подобно поперечноволокнистому хризотил-асбесту, примыкает непосредственно к вмещающей породе (рис. 1).

а

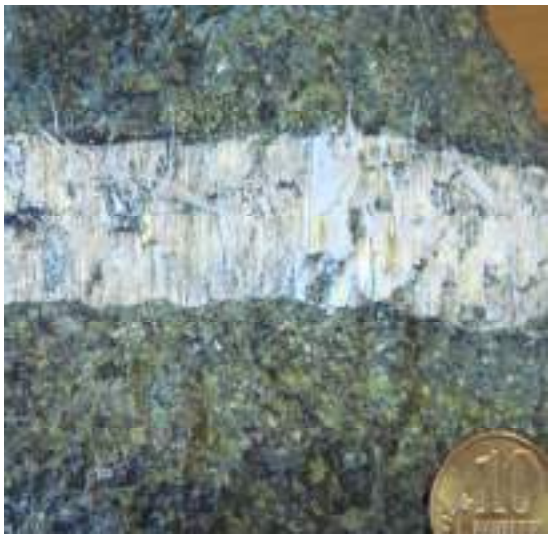

б

Рис. 1. а – серпентинит с продольноволокнистым хризотил-асбестом; б – серпентинит с жилой поперечноволокнистого хризотил-асбеста

Поверхности жил продольноволокнистого хризотил-асбеста, как и поперечноволокнистого, на контакте с вмещающими породами обычно неровные, зазубренные. Это может быть объяснено тем, что рост волокон хризотил-асбеста происходил с различными скоростями, в силу чего некоторые части агрегатов продвигались быстрее, образуя вогнутые участки контакта. При этом часто из-за плавного перехода продольного волокна в зерна исходной породы четкую границу между ними определить не всегда удается.

В составе жил продольноволокнистого хризоти-асбеста встречаются брусит, немалит и магнетит. В результате исследований установлено, что чем больше в агрегатах хризотил-асбеста брусита (немалита), тем выше в них содержание магнетита. Отмечаются псвдоморфозы магнетита по бруситу. При замещении форма кристаллов брусита хорошо сохраняется. Процессом замещения рассматривается причина того, что в участках совместного нахождения брусита и хризотил-асбеста скопления магнетита тяготеют больше к бруситу, чем к хризотил-асбесту. Кроме того, образование нитеподобных и столбчатых скоплений магнетита, располагающихся параллельно волокнам хризотил-асбеста, также представляется как результат замещения волокнистого брусита (немалита) магнетитом.

Из всех минералов, распространенных в жилах, хризотил-асбест можно спутать с немалитом и волокнистым пикролитом. От этих минералов хризотил-асбест отличается мягкостью волокна, почти всегда зеленой окраской, шелковистым отливом, прочностью волокна и хорошей распушиваемостью. Волокно пикролита прочное и гибкое, но в сравнении с волокнами хризотил-асбеста очень грубое и плохо поддается распушке, окраска его, как правило, бурая или грязно-бурая. Волокно немалита обычно хрупкое, ломкое, легко разрывается руками, плохо распушивается, практически всегда имеет белый цвет и в жилах, в основном, приурочено к ровным гладким стенкам трещин (плоскостям скольжения). Отмечается параллельный рост волокон немалита и хризотил-асбеста и их взаимное прорастание. На фигурах травления взаимно проросших агрегатов хорошо видны границы между этими минералами.

Характерной особенностью жил продольноволокнистого хризотил-асбеста является их незначительная мощность, которая измеряется долями миллиметра и первыми миллиметрами. Протяженность их зависит от размеров блоков рассланцованных вмещающих пород и изменяется от 1-2 см до 2,5-3,0 м. В жилах отмечаются раздувы и пережимы. В раздувах ориентировка продольного волокна не изменяется и соответствует общему направлению жилы. На некоторых участках жил строгая параллельная ориентировка волокон не выдерживается. Отклонения происходят часто на контакте хризотил-асбеста с вмещающими породами, где волокно стремится занять перпендикулярное или близкое к нему положение относительно одной или обеих стенок жил.

В некоторых жилах виден плавный или резкий переход поперечного волокна хризотил асбеста в продольное через косое. Таким образом, в одной и той же жиле возможно совместное нахождение продольноволокнистого, косоволокнистого и поперечноволокнистого хризотил-асбеста. Жилы чередуются с прослоями вмещающей их породы, располагаются параллельно друг другу или пересекаются между собой под различными углами и, в конечном счете, образуют сложные штокверкоподобные рудные тела. При пересечениях жилы сливаются одна с другой, или в месте пересечения отделяются тонкими пластинками серпофита, карбоната, брусита. В участках пересечения мощность их или сохраняется, или отмечается увеличение трещинного выполнения, что характерно и для жил поперечноволокнистого хризотил-асбеста.

Жилы продольноволокнистого хризотил-асбеста в серпентинитах могут находиться одновременно с жилами поперечноволокнистого хризотил-асбеста. При этом или жилы продольноволокнистого хризотил-асбеста пересекают жилы поперечноволокнистого хризотил-асбеста, или наоборот, жилы поперечноволокнистого хризотил-асбеста пересекают жилы продольноволокнистого, или они сливаются друг с другом и образуют единую жилу. Явное пересечение жил свидетельствует о том, что образование жил продольноволокнистого хризотил-асбеста происходило в несколько этапов, подобно жилам поперечноволокнистого хризотил-асбеста.

Серпентиновые породы (серпентиниты), минерализованные продольноволокнистым мягким хризотил-асбестом, содержание которого имеет промышленное значение, являются рудами продольноволокнистого хризотил-асбеста. Залегают они в краевых частях асбестовых залежей, где примыкают к штокверкоподобным рудным телам поперечноволокнистого хризотил-асбеста и подобно им прослеживаются в виде вытянутых в меридиональном направлении зон. Протяженность этих зон различна и колеблется от нескольких десятков метров до1000-1500 метров, мощность варьирует от единиц метров до 40-60 метров, достигая на отдельных участках 80-140 метров, глубина распространения соответствует вертикальному размаху залежей [1].

Физические свойства

Оптические свойства. Цвет продольноволокнистого хризотил-асбеста обычно зеленый с различными оттенками, реже белый, бурый, золотистый, коричневый или черный. В природных условиях в одном и том же агрегате этого минерала можно наблюдать наличие нескольких цветов, постепенно переходящих один в другой. Агрегаты бурой, золотистой и коричневой окраски приурочены в основном к приповерхностным частям залежей, обычно затронутых процессами выветривания. Условия нахождения зеленых, белых и черных разновидностей одинаковые. В тонких агрегатах рассматриваемый минерал прозрачен, просвечивает или непрозрачен, что присуще и поперечноволокнистому хризотил-асбесту. В распушенном состоянии светлоокрашенные разновидности его имеют белый цвет, а темно-окрашенные характеризуются светло-серым или серым. В водном растворе хлор-цинк-йода продольноволокнистый хризотил асбест, подобно поперечноволокнистому, окрашивается в бурый цвет или в бурый цвет со слабым фиолетовым оттенком. Жесткие (ломкие) разновидности этого минерала не окрашиваются.

Рентгенометрия. Внутренняя кристаллическая структура мягкого продольноволокнистого хризотил-асбеста по результатам рентгенометрического анализа такая же, как и у мягкого поперечноволокнистого. На дебаеграммах зафиксированы отражения от плоских сеток 201 (d=2,59 Å), 202^{-} (d=2,54 Å), и от 202 (d=2,46 Å), которые образуют триплет линий, характерный только для мягкого хризотил-асбеста (аналитик А.Н.Айзикович, Уральское территориальное геологическое управление).

Микроскопия. Под микроскопом в проходящем свете светлоокрашенный продольноволокнистый хризотил-асбест прозрачен или слабо плеохроирует в желтовато-зеленых тонах, а темноокрашенные разновидности обнаруживают плеохроизм по биотитовой схеме абсорбции. Плеохроизм выражается в изменении интенсивной окраски, по Ng интенсивность больше, чем по Np. Удлинение положительное, угасание прямое. В сходящемся свете двуосный, положительный. Ось Ng ориентирована вдоль волокнистости. Оптические константы: n_g 1,547-1,558, n_p 1,534-1,550, n_g - n_p 0,008-0,013 [2].

Люминесценсия. Люминесцентные свойства продольноволокнистого хризотил-асбеста сходны с таковыми поперечноволокнистого. При возбуждении ультрафиолетовым светом (λ=313 нм) люминесцируют с максимумами в области 470 нм только мягкие (нормальной прочности) разновидности хризотил-асбеста зеленого и золотистого цвета (рис. 2).

Мягкие хризотил-асбесты коричневого и черного цветов не люминесцируют. Жесткие (ломкие) разновидности хризотил-асбеста также характеризуются отсутствием свечения (аналитик Ю.А. Федоровских, институт Геологии и геохимии Уральского научного центра).

Спектры отражения. Спектрофотометрические измерения продольно- и поперечноволокнистого хризотил-асбеста, произведенные в видимой области (400-700 нм), показали идентичные результаты (рис. 3).

Наибольший коэффициент отражения (60-65%) получен для светлоокрашенных мягких разностей при длине волн 550-600 нм. В этой же области спектра у жесткого хризотил-асбеста коэффициент отражения составляет 47-48% (исследования выполнены В. П. Бакаевым в Уральском политехническом институте) [3].

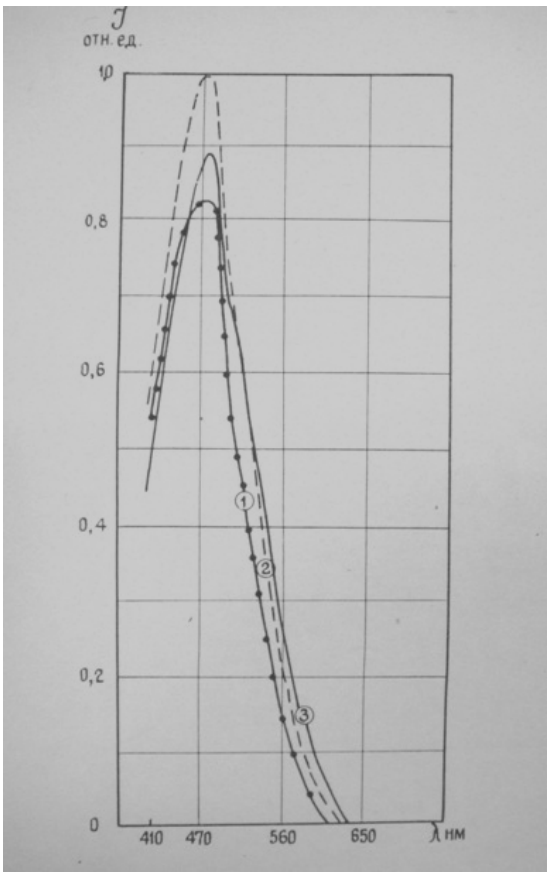


Рис. 2. Спектры люминесценции хризотил-асбестов: 1 –зеленый нормальной прочности продольноволокнистый; 2 – зеленый нормальной прочности поперечноволокнстый; 3 – золотистый нормальной прочности поперечноволокнистый

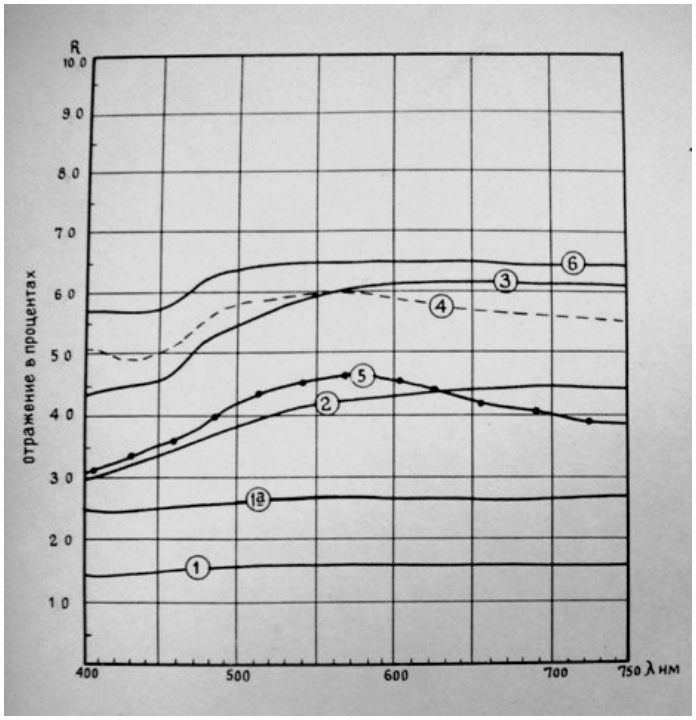


Рис. 3. Спектры отражения хризотил-асбестов: 1-4 - поперечноволокнистые нормальной прочности хризотил-асбесты (1 – черный, 1а – черный в распушенном состоянии, 2 – коричневый; 3 – золотистый, 4 – зеленый); 5 – поперечноволокнистый ломкий хризотил-асбест зеленого цвета; 6 – продольноволокнистый нормальной прочности хризотил-асбест белого цвета

Электронномикроскопия. На электронно-микроскопических снимках при увеличении в 17-19 тыс. раз мягкий продольноволокнистый хризотил-асбест по существу ничем не отличается от мягкого поперечноволокнистого. Дисперсные частицы имеют форму волокон, толщина которых изменяется от 180 до 480 Å, а внешние контуры ровные и гладкие (рис. 4). У некоторых из них виден осевой пролет, свидетельствующий о трубчатом строении (аналитик В.П. Аронскинд, Уральский горный университет).

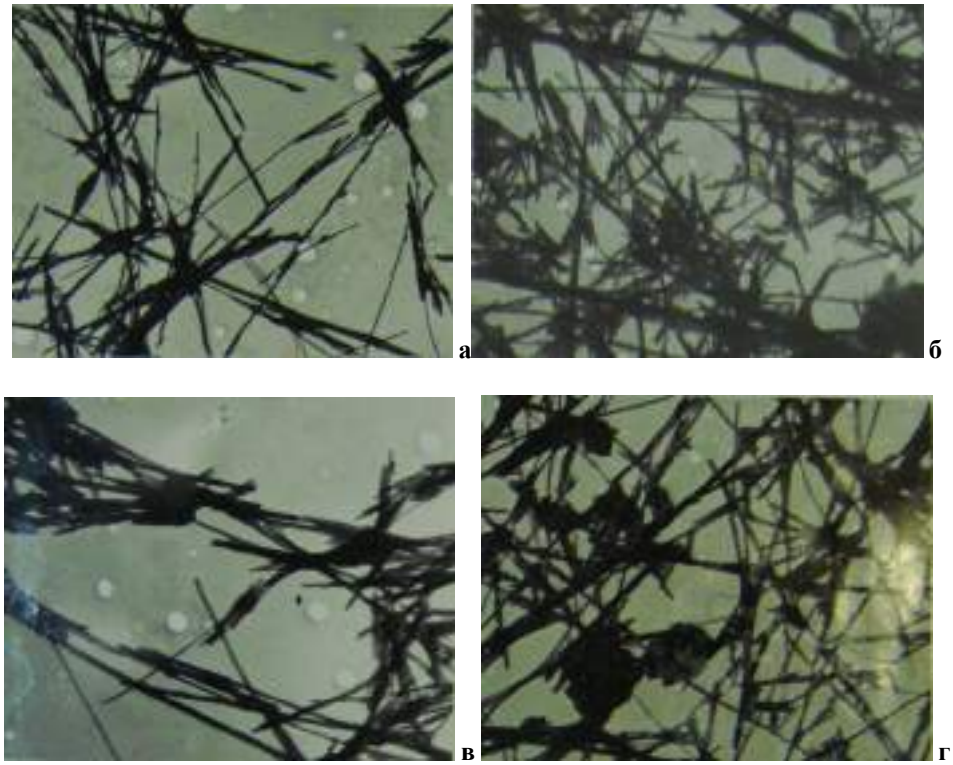


Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки хризотил-асбестов: а – продольноволокнистый хризотил-асбест нормальной прочности, увел. 17000; б – продольноволокнистый хризотил-асбест ломкий, увел. 1800; в – поперечноволокнистый хризотил-асбест нормальной прочности, увел. 19200; г – поперечноволокнистый хризотил-асбест ломкий, увел. 17000

ИК-спектроскопия. При определении разновидностей хризотил-асбестов по прочности волокон наиболее информативной в ИК-спектрах является область 950-1100 см$^{-1}$, отражающая состояние тетраэдрической сетки минерала. Согласно проведенным данным, в мягких (нормальной прочности) продольноволокнистых и поперечноволокнистых хризотил-асбестах структурообразующая кремнекислородная сетка наиболее упорядочена. В ИК-спектрах этих разновидностей четко выделяются три пика поглощения S-O связей в области 950-1100 см$^{-1}$ с характерным соотношением интенсивности линий. В жестких (ломких) разновидностях продольноволокнистых и поперечноволокнистых хризотил-асбестах увеличиваются деформации в тетраэдрической сетки минерала, что проявляется в ИК-спектрах в увеличении числа пиков поглощения S-O связей в области 950-1100 см$^{-1}$ до четырех. Интенсивности комбинирующих линий при этом имеют свои характерные отношения (аналитик Е.К. Варфоломеева, институт «ВНИИгеолнеруд») [4].

Механические свойства

Плотность естественного продольноволокнистого хризотил-асбеста составляет в среднем 2,47 г/см^3, а плотность поперечноволокнистого от 2,34 до 2,68 г/см^3 [3].

Твердость. Исследования показали, что одни агрегаты продольноволокнистого хризотил-асбеста легко или с трудом царапают гипс, но практически никогда не оставляют царапин на кальците. Таким образом, продольноволокристый хризотил-асбест характеризуется небольшой твердостью, которая варьирует, как и у мягкого поперечноволокнистого хризотил-асбеста высокой (нормальной) прочности, от 2 до 3. При прокаливании его твердость несколько повышается.

Расщепление. Продольноволокнистый хризотил-асбест, выделенный из кусковых агрегатов, обладает свойством расщепления (распушки) на тонкие мягкие волокна. В процессе термообработки способность распушки хризотил-асбеста изменяется. Так, если при температуре 20°С распушка, измеряемая в объемах навесок распушенного волокна в мл, составляет 4560 мл, то при 420°С она повышается до 5190 мл, а при 620°С снижается до 3600 мл (табл. 1). Изменение величины распушки волокна после нагревания при определенных температурах характерно и для других видов хризотил-асбеста (аналитик Н.Г. Рябова, институт «ВНИИпроектасбест») [2].

Таблица 1. Распушиваемость хризотил-асбеста при различных температурах нагревания

Хризотил-асбест (Баженовское месторождение)	Объем навески (в мл) распушенного волокна хризотил-асбеста после нагревания							
	20^0C	220^0C	320^0C	370^0C	420^0C	470^0C	5200^0C	620^0C
Продольноволокнистый нормальной прочности	4560	4640	4910	4780	5190	5300	4450	3600
Поперечноволокнистый нормальной прочности	3500	3700	4000	4350	4660	5440	5000	3700
Поперечноволокнистый пониженной прочности	5500	6870	6570	4570	4360	-	3140	3140
Поперечноволокнистый ломкий	6560	6950	5800	-	6050	-	5260	4470

Гибкость. Волокна продольноволокнистого хризотил-асбеста нормальной прочности в естественном состоянии способны изгибаться при механическом воздействии, не нарушая при этом своей структуры, и при достаточной длине скручиваться в нить. При нагревании свыше 500-700°С или при обработке окислителями его волокна теряют гибкость, прочность и становятся хрупкими, ломкими.

Прочность на разрыв продольноволокнистого хризотил-асбеста была определена на машинке «Скотта» и составляет 36,3-66,6 кг/мм^2. Мягкий поперечноволокнистый хризотил-асбест в таких же условиях имеет прочность 20,95-101,57 кг/мм^2 (аналитики В.П. Лузин, комбинат «Ураласбест», и Т.Н. Осинцева, ВНИИпроектасбест). При испытаниях было отмечено, что в одних случаях разрыв происходит точно посередине пучка, а в других – на некотором расстоянии от нее. Кроме того, встречаются такие агрегаты, у которых одни и те же волокна на одном конце разрываются без особого труда даже руками, а на другом попытки разорвать их остаются безуспешными. Наиболее прочными являются те части волокон, которые ближе расположены к вмещающей его породе. Все это свидетельствует о не всегда одинаковой прочности одного и того же волокна в разных его участках. Баженовский продольноволокнистый хризотил-асбест, подобно поперечноволокнистому, способен расщепляться на тонкие прочные и гибкие волокна, которые при достаточной длине можно скручивать в нить.

Термические свойства

Изменение цвета. Образцы с естественной окраской продольноволокнистого хризотил-асбеста изменяют свою окраску при нагревании. Они сначала темнеют, затем при температуре 300-400°С становятся практически черными и при дальнейшем повышении температуры приобретают желтовато-бурую, светло-желтую или золотистую окраску. Изменение окраски происходит постепенно, поэтому на участке перехода от не нагретой части волокнистого агрегата к нагретой наблюдаются все вновь появляющиеся разновидности.

Изменение твердости. После прокаливания твердость продольноволокнистого хризотила-асбеста несколько повышается, а мягкие и прочные его волокна превращаются в хрупкие и упругие.

Изменение массы и плотности. В закрытой трубке продольноволокнистый хризотил-асбест выделяет воду. После удаления воды плотность его увеличивается и при полном обезвоживании она составляет 3,0-3,2г/см^3. Потери при прокаливании продольноволокнистого хризотил-асбеста составляют 13,21-13,84%, мягкого поперечноволокнистого – 13,4-14,0% (аналитики А.Н. Айзикович, Уральское территориальное геологическое управление, Е.П. Крайнева, институт «ВНИИпроектасбест»).

Электромагнитные свойства

Относительная диэлектрическая проницаемость мягкого продольноволокнистого хризотил-асбеста равна 28,0-29,6 (аналитик Н.Г. Рябова, институт «ВНИИпроектасбест»).

Объемная магнитная восприимчивость около100х10^{-6} ед. СГСМ, удельная магнитная восприимчивость – 40х10^{-6} ед. СГСМ (аналитики В.П. Лузин В.П., комбинат «Ураласбест», В.П. Бакаев, Уральский горный университет).

Электрокинетический потенциал продольноволокнистого хризотил-сбеста положительный и варьирует от 0-1,2 до 37,1 (аналитик Г.К. Бызова, институт «ВНИИпроектасбест»). Метод определения электрокинетического потенциала в асбестодобывающей промышленности используется для косвенной оценки прочности асбестового волокна. Для мягких прочных хризотил-асбестов присущи положительные значения электрокинетического потенциала, а для пониженной прочности и ломкого – отрицательные значения.

Удельное электросопротивление продольноволокнистого нормальной прочности хризотил-асбеста в распушенном виде составляет от 0,95х10^{-7} до 2,56х10^{-7} Ом·см (аналитик Ю.А. Батурин, институт «ВНИИ асбестотехнических изделий»).

Химические свойства

Химический состав природного продольноволокнистого хризотил-асбеста, как и поперечноволокнистого хризотил-асбеста, по содержанию оксидов отличается от теоретического (MgO – 43,0%, SiO_2 - 44,1%, H_2O – 12,9%). В нем установлено наличие как базовых, так и примесных оксидов (% масс.): SiO_2 - 41,48; Al_2O_3 - 1,06; Fe_2O_3 - 0,60; FeO - 0,40; MnO - 0,23; MgO - 42,00; CaO - 0,18; Na_2O – 0; K_2O - 0,10; CO_2 - 0,08; NiO - 0,43 (аналитик Г.К. Бызова, институт «ВНИИпроектасбест»).

По содержанию MgO - 42% и SiO_2 - 41,48 % мягкий продольноволокнистый хризотил-асбест идентичен мягкому поперечноволокнистому, а от жесткого отличается повышенным содержанием MgO на 2,4-4,38%.

Устойчивость к агрессивным средам продольноволокнистого хризотил-асбеста была определена по его поведению в кислотах и щелочах. В результате было выявлено, что как в кислотах, так и в щелочах происходит его частичное растворение (табл. 2). При этом растворимость продольноволокнистого хризотил-асбеста при четырехчасовом кипячении в HCl плотностью 1,19 г/см^3 не превышает 55,53-56,0%, а в 25% KOH – 0,75-1,24% (аналитик Т.М. Баталова, институт «ВНИИпроектасбест») [2].

Таблица 2. Растворимость хризотил-асбеста в HCl и KOH

Хризотил-асбест	Месторождение	Растворимость, %	
		HCl	KOH
Продольноволокнистый нормальной прочности	Баженовское	55,53-56,76	0,75-1,24
Поперечноволокнистый нормальной прочности	Баженовское	54,77	1,28
Поперечноволокнистый ломкий	Баженовское	55,71	6,62
Поперечноволокнистый пониженной прочности	Джетыгаринское	54,40	3,07
Поперечноволокнистый нормальной прочности	Киембаевское	52,73	2,30

Адсорбционная способность продольноволокнистого хризотил-асбеста, установленная по поглощению йода из водного раствора хлор-цинк-йода, равна 14,75-16,24 мг/г (аналитик Г.К. Бызова, институт «ВНИИпроектасбест» [2].

Величина pH продольноволокнистого хризотил-асбеста составляет 7,6-8,7 (аналитик Т.М. Баталова, институт «ВНИИпроектасбест»).

Изменение свойств продольноволокнистого хризотил-асбеста при воздействии окислителей. При обработке окислителями (H_2O_2, HCl, HNO_3, H_2SO_4) окрашенные разности природного продольноволокнистого хризотил-асбеста сначала постепенно меняют свою окраску на более светлую, а затем обесцвечиваются полностью. Одновременно хризотил-асбест теряет свою эластичность, становится хрупким и ломким (аналитик В.П. Лузин).

Распределение продольноволокнистого хризотил-асбеста по сортам

Содержание геологических сортов продольного волокна по залежам месторождения неравномерное и составляет (% масс.): АК и I сорта – от 0,0 до 0,001 (в среднем 0,001); II сорта – от 0,0 до 0,004 (в среднем 0,002); III сорта – от 0,0 до 0,33 (в среднем 0,018); IV сорта – от 0,01 до 0,08 (в среднем 0,05); V сорта – от 0,09 до 0,22 (в среднем 0,12); VI сорта – от 0,96 до 1,63 (в среднем 1,35); VII сорта – от 0,95 до 3,32 (в среднем 1,60).

Среднее содержание волокна продольноволокнистого хризотил-асбеста по сумме I-III сортов в целом по месторождению равно 0,021%, а по отдельным залежам оно различное и составляет от 0,0 (залежь Центральная) до 0,037% (залежь Северная).

Среднее содержание продольноволокнистого хризотил-асбеста по сумме I-VI геологических сортов по отдельным асбестоносным залежам варьирует от 1,17% (залежь Северная) до 1,90% (залежь Центральная), а в целом по всем залежам месторождения оно составляет 1,54%. В зоне руд продольноволокнистого хризотил-асбеста среднее содержание волокна по сумме I-VI геологических сортов геологических сортов меньше, чем в зонах руд поперечноволокнистого хризотил-асбеста. Например, оно меньше по сравнению с зоной отороченных жил в 1,29 раз (1,99%), с зоной крупной сетки в 2,86 раз (4,41%), с зоной мелкой сетки в 1,42 раз (2,18%).

Среднее содержание продольного волокна по сумме I-VII геологических сортов по залежам изменяется от 2,12% (залежь Северная) до 4,22% (залежь Центральная) и в целом составляет 3,14% [1].

Если рассматривать отдельно взятые пробы руд продольноволокнистого хризотил-асбеста, то можно отметить, что содержание в них волокна по сумме I- III сортов колеблется от 0,0 до 0,030%, по сумме I-VI сортов от 1,0 до 7,0%, а содержание VII сорта достигает 5% и больше.

По удельному выходу геологических сортов асбестового волокна зона асбестоносности с продольноволокнистым хризотил-асбестом в целом соответствует зоне асбестоносности типа мелкой сетки поперечноволокнистого хризотил-асбеста. Однако в зоне асбестоносности типа мелкой сетки

продольноволокнистого хризотил-асбеста концентрация длинноволокнистого хризотил-асбеста больше в два раза по сумме I-III сортов и в 1,4 раза по IV сорту по сравнению с зоной асбестоносности типа мелкой сетки поперечноволокнистого хризотил-асбеста (табл. 3).

Таблица 3. Удельный выход геологических сортов волокна хризотил-асбеста в рудах по зонам асбестоносности

Вид хризотил-асбеста в рудах	Зона асбестоносности	Выход геологического сорта волокна, в % к итогу				
		I –III	IV	V	VI	I-VI
Поперечноволокнистый	Отороченные жилы	3,06	4,75	11,26	80,93	100
Поперечноволокнистый	Крупная сетка	3,38	4,72	11,49	80,41	100
Поперечноволокнистый	Мелкая сетка	0,66	2,18	7,56	89,60	100
Продольноволокнистый	Мелкая сетка	1,38	3,01	7,77	87,84	100

Наличие длинных волокон в рудах с продольноволокнистым хризотил-асбестом подтверждается также горным анализом и соответствующими товарными группами асбеста, вырабатываемыми из этих руд. Горный анализ, применяемый для определения содержания хризотил-асбеста в перерабатываемых рудах на обогатительных фабриках, показывает, что остаток волокна на первом и вторых ситах (длина сторон квадратной ячейки этих сит соответственно составляет 12,7 и 4,8 мм) канадского аппарата в рудах с продольноволокнистым хризотил-асбестом составляет от 5-8 до 25-30% [1].

Технологические испытания

Технологические испытания продольноволокнистого хризотил-асбеста были проведены на возможность его обогащения (извлечения из руд) и применения в асбестоцементных изделиях.

Испытания по обогащению были проведены на 2-х пробах руд продольноволокнистого хризотил-асбеста. Одна проба № П-1 (валовая) была представлена рудой из вскрытой и разрабатываемой части залежи Пожарной. Обогащение ее было проведено в производственных условиях на фабрике № 3 комбината «Ураласбест». Другая проба № П-2 была составлена из 114 керновых проб руд продольноволокнистого хризотил-асбеста, отобранных при доразведке глубинных (не вскрытых) частей залежей Пожарной и Центральной. Обогащение руды пробы № П-2 было осуществлено в лабораторных условиях (в Центральной производственной лаборатории комбината «Ураласбест») по схеме геологического анализа с последующей оценкой извлеченного волокна на контрольном аппарате и определения содержания фракции минус 200 меш. В процессе испытаний продольное волокно хорошо извлекалось по традиционной схеме обогащения, которая применяется для поперечноволокнистого хризотил-асбеста, с использованием серийного технологического оборудования. Обогащенное волокно согласно требованиям ГОСТ 12871 «Асбест хризотиловый» было отнесено к марке асбеста А-4-30 из валовой пробы руды № П-1 и марке асбеста А-4-5 из керновой пробы руды № П-2 [5].

Испытания в производстве асбестоцементных изделий обогащенного продольноволокнистого хризотил-асбеста было проведено в Магнитогорском горнометаллургическом институте (аналитики Л.К. Фомченко и А.И. Елфимов). Для объективности этих испытаний одновременно в таких же условиях проводили испытание хризотил-асбеста марки П-4-30 (проба № П-4-30), полученной обогащением традиционных руд поперечноволокнистого хризотил-асбеста на фабрике № 5 комбината «Ураласбест». Результаты испытаний показали, что технические характеристики асбестоцементных изделий, изготовленных с применением продольноволокнистого хризотил-асбеста и поперечноволокнистого хризотил-асбеста, имеют практически одинаковые значения (табл. 4). Это позволило сделать заключение о возможном использовании продольноволокнистого хризотил-асбеста в асбестоцементной промышленности, например, в изготовлении асбестоцементных труб ВТ-9 [6].

Таблица 4. Свойства лабораторных образцов изделий, изготовленных с применением портландцемента в смеске с продольноволокнистым и поперечноволокнистым хризотил-асбестами

Хризотил-асбест, применяемый для изготовления асбестоцементного образца	Влажность свежесформованного листа, %	Средняя плотность, кг/м^3	Ударная вязкость, кг.см/см^2	Предел прочности, кг/см^2	
				На изгиб	На разрыв
Продольноволокнистый (проба № П-1)	36,1	1660	3,43	320	85,7
Продольноволокнистый (проба № П-2)	24,5	1620	3,18	315	106,0
Поперечноволокнистый (проба № П-4-30)	24,7	1580	3,43	318	87,5

Эффективность освоения продольноволокнистого хризотил-асбеста

До 1973 г. руды с продольноволокнистым хризотил-асбестом не использовались асбестодобывающей промышленностью из-за недостаточного изучения полезных свойств основного полезного ископаемого – продольноволокнистого хризотил-асбеста, на основании которого он считался непригодным для производства асбестоцементных изделий. По этой причине этот вид полезного ископаемого был отнесен к забалансовым запасам и при эксплуатации месторождения вывозился в отвалы пустых пород. Однако выполненный комплекс минералогических, физических, химических и технологических исследований показал, что по технической (технологической) характеристике продольноволокнистый хризотил-асбест сходен с поперечноволокнистым хризотил-асбестом и может быть использован в индустрии. Принимая во внимание отмеченные выше исследования и их положительные результаты, комбинат «Ураласбест» начал с 1973 г. проводить добычу руд продольноволокнистого хризотил-асбеста и переработку их на обогатительных фабриках до 3-5 млн. тонн в год. В отдельные месяцы на некоторых фабриках количество перерабатываемых руд продольноволокнистого хризотил-асбеста достигало 38%. Рекламаций на качество асбестовой продукции, вырабатываемой из нетрадиционного для нашей страны асбестового сырья (продольноволокнистого хризотил-асбеста), в адрес комбината от потребителей не поступало.

Учитывая заинтересованность асбестодобывающей промышленности в сырье продольноволокнистого хризотил-асбеста, Министерство геологии СССР в период 1975-1984 гг. во время завершения детальной разведки запасов хризотил-асбеста Баженовского месторождения в проектных контурах карьеров Уральского горно-обогатительного комбината и по флангам этого месторождения осуществило перевод запасов продольноволокнистого хризотил-асбеста из забалансовых в балансовые запасы. Это способствовало увеличению балансовых запасов по категориям В, C_1 и C_2 асбестовых руд на 22% за счет руды продольноволокнистого хризотил-асбеста и запасов асбестового волокна на 15% за счет продольноволокнистого хризотил-асбеста.

Запасы продольноволокнистого хризотил-асбеста по кат. $B+C_1$ Баженовского месторождения по количеству превосходят запасы поперечноволокнистого хризотил-асбеста наиболее крупных, хорошо известных на Среднем Урале таких месторождений, как Красноуральского, Режевского, Лесного, Алапаевского и Луковского вместе взятых, а также превышают запасы Саянского месторождения в Красноярском крае и Ильчирского месторождения в Республике Бурятия.

Таким образом, освоение руд продольноволокнистого хризотил-асбеста: улучшает рациональное использование недр месторождения; увеличивает запасы асбестового сырья на месторождении и увеличивает его стоимость; уменьшает извлечение из недр традиционного асбестового сырья, представленного рудами поперечноволокнистого хризотил-асбеста; существенно компенсирует ощущающийся недостаток в рудах с поперечноволокнистым хризотил-асбестом при эксплуатации месторождения; сокращает добычу асбестовых руд из отвалов-хранилищ; приводит к значительной экономии не только текущих, но и капитальных затрат в меру снижения объемов добычи балансовых руд и соответствующего снижения вскрышных пород [8].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Лузин В.П.* Использование руд продольноволокнистого хризотил-асбеста // Реферативная информ., сер. «Промышленность нерудных и неметаллорудных материалов». Вып. 4. М.: ВНИИЭСМ, 1976. С. 26-32.

2. *Лузин В.П.* Использование продольноволокнистого хризотил-асбеста // Реферативная информ., сер. «Промышленность нерудных и неметаллорудных материалов». Вып. 2. М.: ВНИИЭСМ, 1976. С. 28-32.

3. *Бакаев В.П.. Лузин В.П.* Спектры отражения хризотил-асбеста Баженовского месторождения // Реферативная информ., сер. «Промышленность нерудных и неметаллорудных материалов». Вып. 12. М.: ВНИИЭСМ, 1976. С. 14-17.

4. *Варфоломеева Е.К., Ивойлова Э.Х., Лузин В.П.* Изучение природных хризотил-асбестов методом ИК-спектроскопии // Известия академии наук СССР. Сер. Геологическая. 1983. № 8. С. 112-118.

5. *Лузин В.П.* К обогатимости руд продольноволокнистого хризотил-асбеста // Проблемы повышения эффективности добычи и обогащения асбеста: Межвуз. научн. темат. сб. Вып.1. Свердловск: изд-во УПИ, 1977. С. 50-52.

6. *Лузин В.П., Елфимов А.И., Фомченко Л.К.* Результаты технологических испытаний в асбестоцементных изделиях продольноволокнистого хризотил-асбеста Баженовского месторождения // Проблемы повышения эффективности добычи и обогащения асбеста: Межвуз. научн. темат. сб. Вып.1. – Свердловск: изд-во УПИ, 1977. С. 76-79.

7. *Лузин В.П.* Асбесты. Нетрадиционные направления использования // Нетрадиционные виды минерального сырья. М.: Недра, 1990. С. 235-241.

8. *Лузин В.П., Коуров В.А., Казанцев Ю.Т., Бадулин А.П.* Экономическая эффективность использования дополнительных запасов асбестовых руд // Изв. вузов. Горный журнал. 1981. № 11. С. 24-27.

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ИЗУЧЕНИЮ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТОГО СЫРЬЯ КАРЕЛИИ

Бубнова Т.П., Щипцов В.В., Скамницкая Л.С.

Учреждение Российской академии наук Институт геологии КарНЦ РАН, Петрозаводск

Содержание алюминия в земной коре составляет по массе 8,8% - третье место после кислорода и кремния, а среди металлов – первое. Если говорить о высокоглиноземистых минералах как источнике небокситового алюминия, то промышленно разрабатываются нефелин и алунит, несмотря на относительно невысокое содержание в них Al_2O_3 (табл. 1). Также к ним можно добавить кислоторастворимый плагиоклаз – анортит [1]. Несмотря на то, что алюминий входит в состав около 300 минералов, но в качестве породообразующего он выступает в такой роли лишь в немногих минералах, которые показаны в табл.1.

Таблица 1. Содержание алюминия в высокоглиноземистых минералах

Минерал	Содержание Al_2O_3, %
Корунд Al_2O_3	100
Диаспор, бемит $Al_2O_3H_2O$	85.0
Шпинель $MgAl_2O_4$	71.8
Гиббсит (гидраргиллит) $Al_2O_33H_2O$	65.4
Кианит, андалузит, силлиманит $Al_2O_3SiO_2$	63.0
Каолинит $Al_2O_3\ 2SiO_22H_2O$	39.5
Серицит, мусковит $K_2O3Al_2O_36SiO_2\ 2H_2O$	38.4
Алунит $K_2S0_4A1_2(S0_4)_34A1(OH)_3$	37.0
Анортит $CaOAl_2O_32SiO_2$	36.7
Нефелин $(Na, K)_2OAl_2O_32SiO_2$	32.3-35.9
Лейцит $K_2OAl_2O_3.4SiO_2$	23.5
Альбит $Na_2O.Al_2O_3.6SiO_2$	19.3
Ортоклаз $K_2OAlO_36SiO_2$	18.4

Нефелинсодержащие породы используются в качестве алюминиевого сырья только в России. Разрабатываются Кия-Шалтырское месторождение в Кемеровской области и месторождения Кукисвумчорр, Юкспор, Расвумчорр на Кольском полуострове. В современных экономических условиях рентабельность их разработки оказывается под вопросом.

Третий вид алюминиевых руд - алуниты, разрабатывают только в Азербайджане (месторождение Заглик). В Узбекистане разведано Гушсайское месторождение алунитовых руд. По мнению республиканских экспертов, эти руды после предварительного обогащения могут перерабатываться в глинозем [2].

При этом необходимо отметить, что в мировой практике достаточно активен рынок минералов силлиманитовой группы, которые используются в качестве огнеупорного сырья (рис. 1). Мировая алюминиевая промышленность делает ставку на уникальные качества алюминия в производстве конструкционных материалом для высоких технологий, металлом для будущих поколений.

В Республике Карелия также располагаются потенциальные объекты высокоглиноземистого сырья, в основном сложенные минералами силлиманитовой группы (рис. 2): 9 месторождений и проявлений кианитсодержащих руд, а также андалузитовое, ставролитовое сырье [4].

История поисков и разведки кианитового сырья связана в первую очередь с геологическим изучением северной части Хизоваарской структуры (Лоухский район) [5]. Выявленное на ее территории кианитовое месторождение в настоящее время отнесено к группе госрезерва [4]. Кианитовые руды характеризуются невыдержанным минеральным составом и текстурно-структурными особенностями. При обогащении руды промышленного типа (метаморфогенно-метасоматический тип) флотационная технология обеспечивает получение концентратов, содержащих 55-58% глинозема при достаточно высоком извлечении [6] (табл. 2).

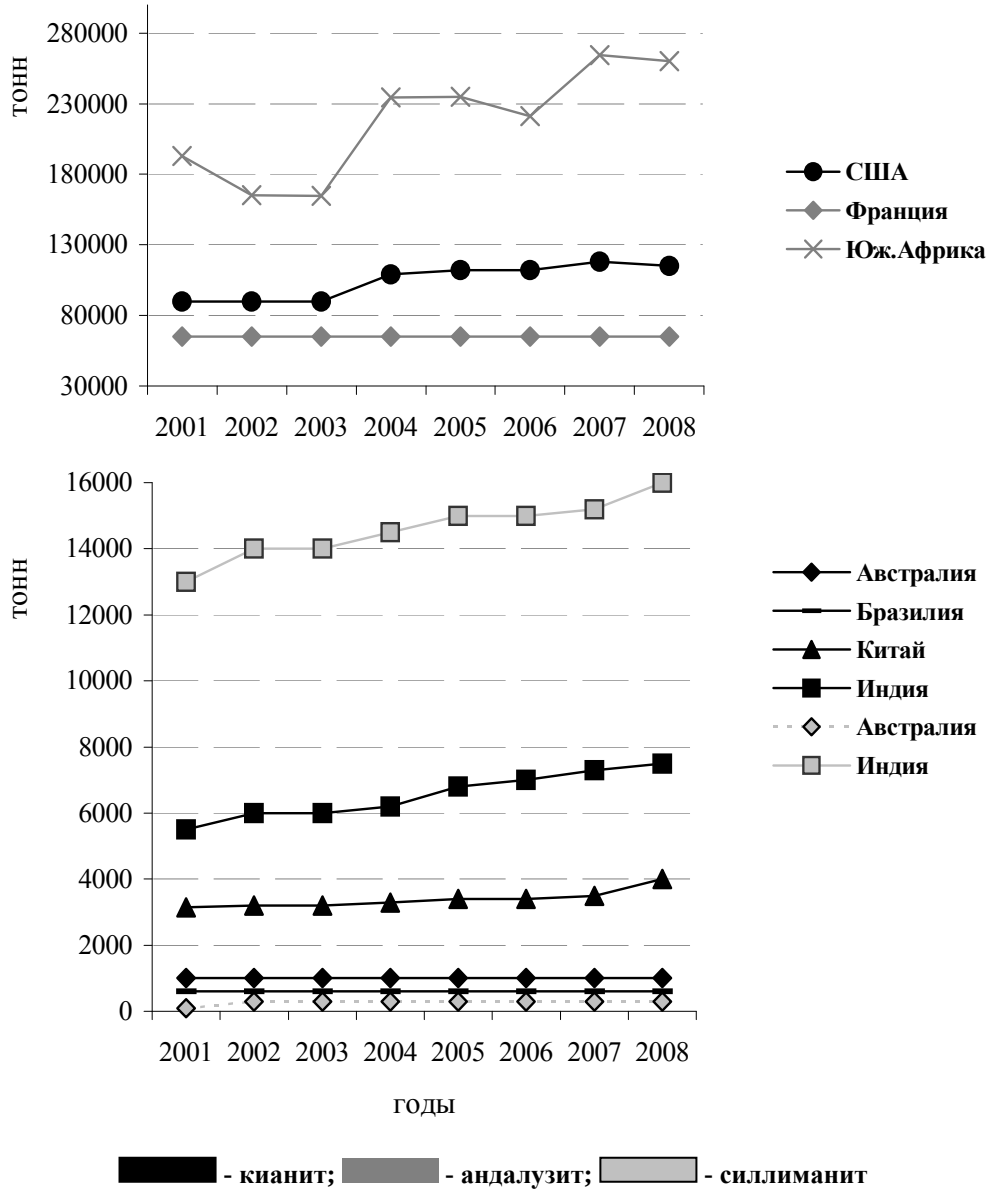


Рис. 1. Мировая промышленность минералов силлиманитовой группы [3]

Таблица 2. Результаты обогащения руд месторождения Хизоваара по единой схеме [5]

Генетический тип	Содержание Al_2O_3 в руде, %	Содержание Al_2O_3 в концентрате, %	Извлечение кианита, %
Метаморфогенный	24	52-53	20-23
Метаморфогенно-метасоматический	21	56-57	74-77
Метасоматический	17-22 16-20	56-57 26-48	38-60 18-40

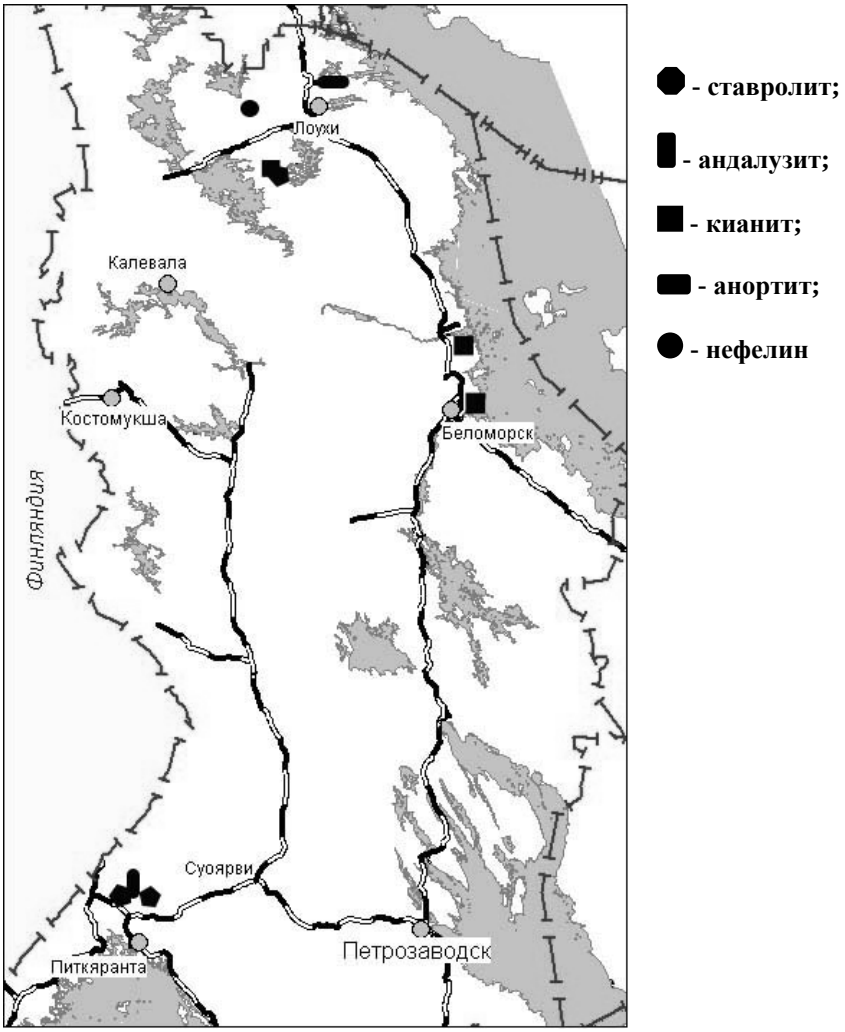


Рис. 2. Схема размещения высокоглиноземистых минералов на территории Республики Карелия

Основным фактором, определяющим качество кианита при обогащении, является количество и гранулометрия примесей (кварц, рутил, пирит) непосредственно в кианите. Изучение образцов с использованием сканирующего электронного микроскопа позволило изучить микроскопические пойкилобласты рутила, плагиоклаза и мелкие зерна пирита, апатита, которые обеспечивают значительную долю примесных оксидов Ti, Fe, Ca, K в кианитовом концентрате, но которые в свое время не могли быть выделены даже под микроскопом (рис. 3, табл. 3).

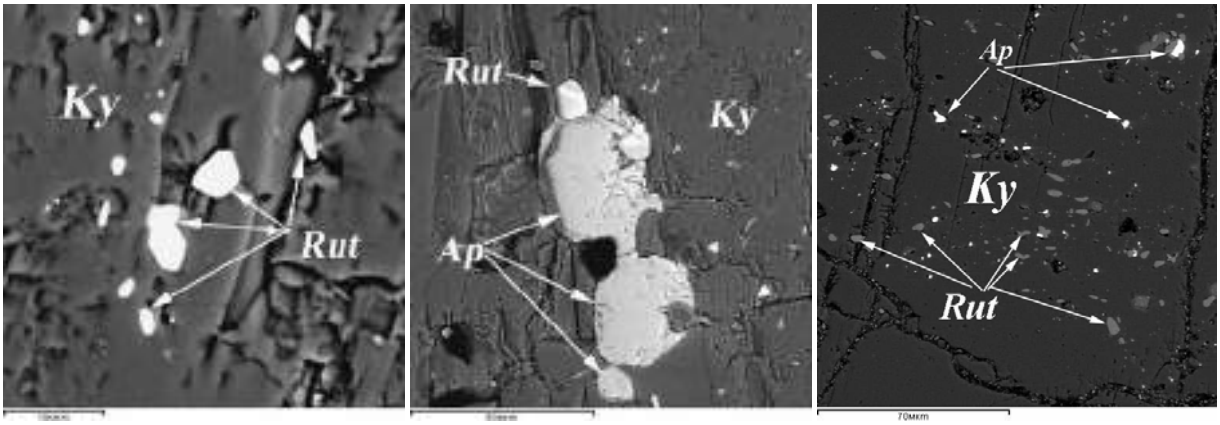


Рис. 3. Микровключения в кианите, где: Ky – кианит, Ap – апатит, Rut - рутил. Изображение выполнено на сканирующем электронном микроскопе VEGA II LMU

Таблица 3. Качество кианитового концентрата

Концентрат	Содержание оксидов, %						
	Al_2O_3	SiO_2	TiO_2	Fe_2O_3	FeO	Na_2O	K_2O
Товарный	57,10	37,80	1,46	0,61	0,28	0,04	0,03
Предельно обогащенный	60,02	37,50	1,20	0,40	0,03	0,05	0,04

Микрозондовый анализ также позволил определить количественный состав породообразующих минералов. При этом было обнаружено, что пирит, который присутствует в руде повсеместно и распределен крайне неравномерно, часто окаймлен каолинитом (рис. 4а,б, табл. 4). Кроме того, наблюдаются следы замещения каолинитом непосредственно кианита (рис. 4в).

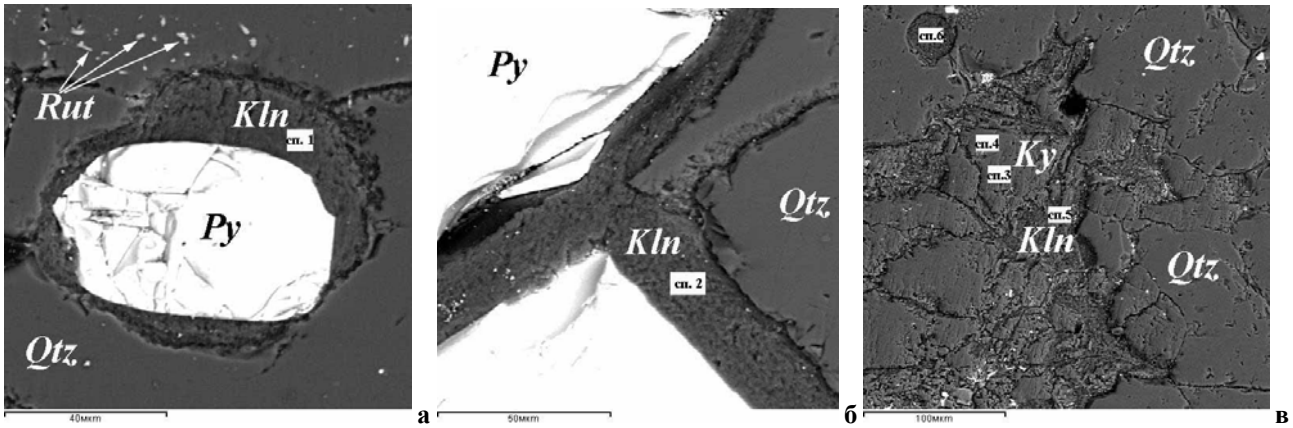


Рис. 4. Каолинит в кианитовых рудах, где: Ky – кианит, Kln – каолинит, Py – пирит, Qtz - кварц, Rut - рутил. Изображение выполнено на сканирующем электронном микроскопе VEGA II LMU

Таблица 4. Состав каолинита и кианита* по результатам микрозондового анализа

Участок определения состава	Содержание оксидов, %				
	SiO_2	Al_2O_3	$FeO+Fe_2O_3$	Cr_2O_3	H_2O
Спектр 1	51,06	42,12			6,72
Спектр 2	45,94	38,33			13,74
Спектр 3*	36,54	63,46			
Спектр 4	49,65	42,74			7,31
Спектр 5	45,12	36,09	1,23	0,36	13,79
Спектр 6	46,74	38,95	0,54		12,24

Применение статистических методов обработки имеющегося массива данных по качественно-количественному составу кианитовых руд произведено с привлечением факторного анализа. Разделение проб в плоскости I-II главных компонент по химическому составу и технологическим показателям позволило выделить 3 группы признаков, в пределах влияния которых компонуются соответствующие группы кианитовых проб. В первой группе проб кианит представлен в основном радиально-лучистыми разностями. Отмечается максимальное содержание Al_2O_3, Fe_2O_3, S. Наибольшие значения имеют и все технологические показатели. Вторая группа наиболее окварцованных проб характеризуется присутствием игольчатого кианита. Содержание оксидов серы и алюминия минимальное, а SiO_2 – максимальное. Показатели извлечения на среднем уровне. Для третьей группы характерен пластинчатый и таблитчатый кианит. Максимальные значения отмечаются у окислов, образующих слюды и темноцветные. Все технологические показатели минимальные.

В таблице 5 представлены статистические характеристики химико-технологических показателей для соответствующих групп проб.

Для составления уравнений прогнозирования использованы уравнения полиномиальной и множественной линейной регрессии. Регрессия для всего массива отличается громоздкостью и большой ошибкой прогноза при достаточно высоком показателе предсказания. Для отдельных групп проб уравнения прогнозирования извлечения кианита отличаются небольшими ошибками прогноза. Полученные модели значимы в 90% доверительном интервале, что позволяет проводить прогнозирование степени извлечения кианита.

Как правило, кианитсодержащие руды являются комплексными, где также в значимых количествах могут присутствовать кварц, гранат, ставролит, слюды. Ставролит в данном случае рассматривается как еще один высокоглиноземистый минерал. Но до последнего времени он изучался как попутно извлекаемый минерал при обогащении гранатовых руд. Так, при наработке опытной партии гранатового концентрата из гнейсов проявления Высота-181 (табл. 6) поисковые опыты показали, что в тяжелой фракции перечистки

промежуточного продукта концентрируется гранат и ставролит, причем, ставролита значительно больше, чем в концентрате основной. Учитывая это, концентрат перечистки промпродукта выделен в отдельный концентрат II (рис. 5).

Таблица 5. Статистические характеристики кианитовых проб

Показатель, %	Группы проб			
	Весь массив	1	2	3
SiO_2	68,46 (0,14)	58,68 (0,06)	79,20 (0,05)	64,85 (0,09)
TiO_2	0,73 (0,49)	0,71 (0,33)	0,34 (0,18)	1,08 (0,13)
Al_2O_3	20,16 (0,29)	27,04 (0,22)	15,03 (0,21)	20,65 (0,15)
Fe_2O_3	3,19 (0,89)	7,65 (0,27)	2,01 (0,75)	1,67 (0,43)
FeO	1,06 (1,17)	0,28 (0,66)	0,36 (0,67)	2,10 (0,65)
MnO	0,04 (1,42)	0,01 (0,00)	0,02 (1,15)	0,07 (0,99)
MgO	0,98 (1,31)	1,37 (0,81)	0,30 (0,94)	2,04 (0,69)
CaO	1,55 (1,29)	0,46 (0,38)	0,33 (0,52)	3,23 (0,69)
Na_2O	0,89 (1,24)	0,17 (0,63)	0,23 (1,54)	1,88 (0,59)
K_2O	0,53 (1,33)	1,22 (0,52)	0,42 (1,89)	0,86 (0,86)
H_2O	0,25 (0,41)	0,18 (0,17)	0,30 (0,36)	0,26 (0,46)
Ппп	2,15 (0,76)	4,57 (0,20)	1,55 (0,71)	1,29 (0,61)
S	1,61 (1,53)	4,76 (0,73)	1,14 (1,00)	0,22 (0,69)
Выход кианитового концентрата	22,94 (0,43)	36,02 (0,22)	24,06 (0,14)	14,50 (0,32)
Содержание Al2O3 в концентрате	48,30 (0,29)	56,43 (0,01)	45,81 (0,40)	45,80 (0,30)
Извлечение Al2O3 в концентрат	54,81 (0,45)	75,10 (0,01)	68,73 (0,24)	31,29 (0,52)

Примечание: в скобках приведены коэффициенты вариации.

Таблица 6. Минеральный состав укрупненной технологической пробы

Минералы	Содержание, % по массе
Кварц	48,06
Плагиоклаз	6,23
Биотит	11,79
Мусковит	5,39
Гранат	13,69
Ставролит	6,52
Кианит	7,32
Турмалин	1,29
Прочие (апатит, рутил, рудные, хлорит, амфибол)	1,25

Сводные технологические показатели обогащения приведены в таблице 7, где видно присутствие ставролита в большинстве продуктов, в т.ч. и гранатовом концентрате, что объясняется близостью физико-химических свойств этих двух минералов.

Таблица 7. Сводные показатели обогащения при укрупненных испытаниях гранатовой руды месторождения Высота 181

Продукт	Выход %	Содержание кианита, %	Содержание, %		Извлечение, %	
			Граната	Ставролита	Граната	Ставролита
Гранатовый концентрат I	15,94		79,3,1	13,2	92,34	32,27
Гранатовый концентрат II	1,03		59,00	36,1	4,44	5,7
Промпродукт	3,42		6,53	46,1	1,63	24,18
Кианитовый концентрат	7,73	45				
Кварцевый продукт	49,46		0,15	4,64	0,54	35,2
Хвосты гравитации (биотит)	9,92		0,2	1,1	0,14	1,5
Шлам	12,5		1,0	0,6	0,91	1,15
Итого	100		13,69	6,52	100	100

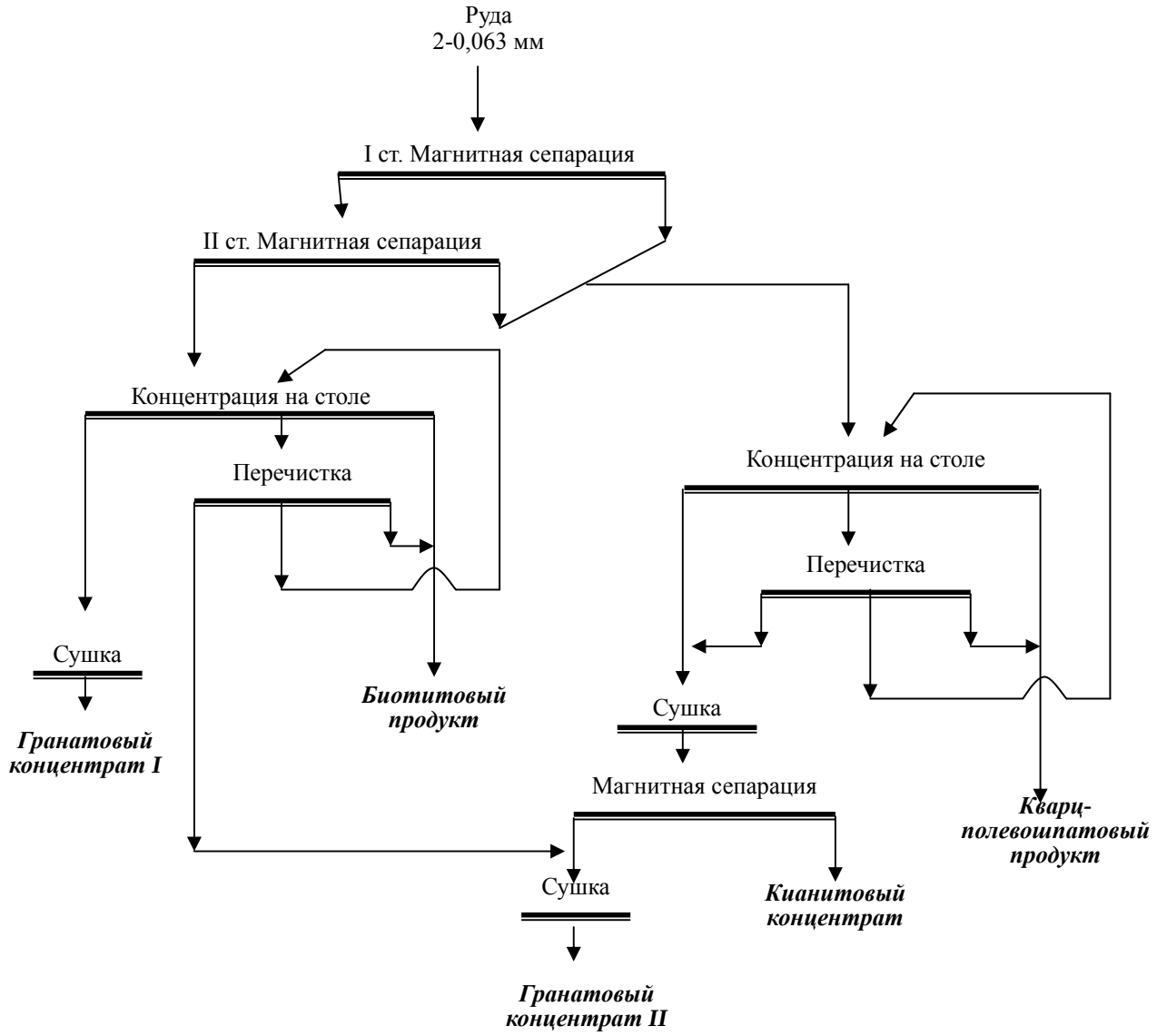


Рис. 5. Схема обогащения гранатовых руд проявления Высота-181

В рамках изучения гранатового сырья, проведено обогащение гранат-ставролитовых гнейсов проявления Западная Плотина, расположенного также в Лоухском районе. В этом случае конечный гранатовый концентрат также отличается биминеральным составом (гранат и ставролит), содержание в нем граната составляет около 65%. Общее извлечение граната со ставролитом составляет 91,13% [7].

Помимо северной части республики, высокоглиноземистые ставролитовые и андалузитовые сланцы получили распространение на территории Приладожья (Южная Карелия). В районе озер Вахваярви, Янисярви, Суйстамо породы ладожской серии образуют крупный сложноскладчатый синклинорий, протягивающийся в северо-западном направлении более чем на 60 км при ширине около 25 км. С целью более детального изучения ставролитовых сланцев в 2009-10 гг. сотрудниками ИГ КарНЦ РАН были проведены рекогносцировочные работы по оконтуриванию наиболее перспективных площадей в пределах этого района [8, 9, 10]. На территории между поселками Суйстамо и Леппясюрья мощность ставролитовых сланцев, относящихся к пялкъярвинской свите, составляет более 1000 м.

Загрязненность непосредственно ставролита примесными минералами и структурные соотношения породообразующих минералов таковы, что на сегодняшний день пока не получены концентраты удовлетворительного качества.

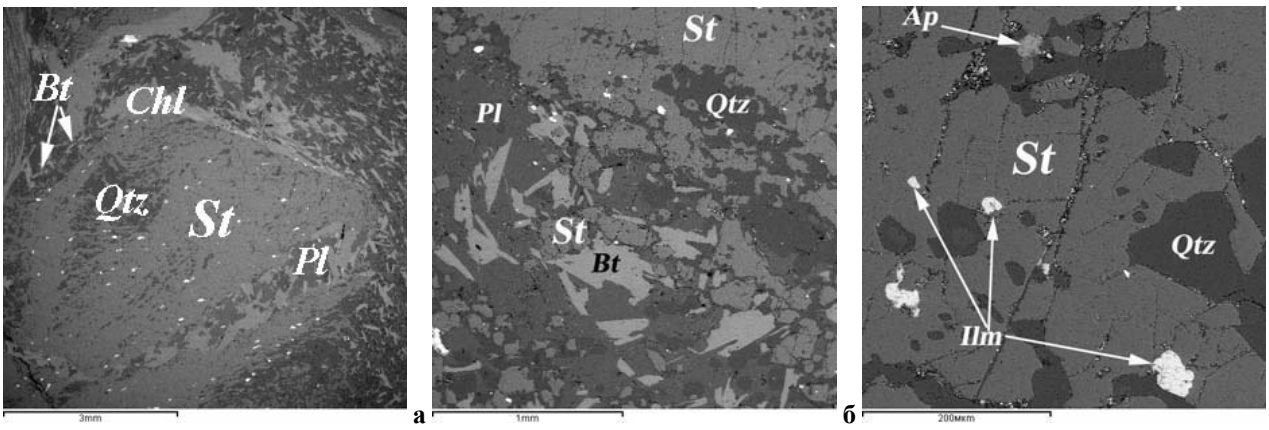


Рис. 6. Ставролитовые сланцы пялкъярвинской свиты: а, б - морфология ставролита в сланцах; в – включения в ставролите, где St – ставролит, Bt – биотит, Qtz – кварц, Chl – хлорит, Pl – плагиоклаз, Ap – апатит, Ilm - ильменит. Изображение выполнено на сканирующем электронном микроскопе VEGA II LMU

Тем не менее, на рынке абразивных материалов американской компанией Дюпон предлагаются ставролитовые продукты различной зернистости, которые идеально подходят для удаления тяжелых красок с пленок или для создания более глубокого профиля, чем тот, который может быть получен с другими абразивами. Это превосходный, повторно использующийся материал в индустрии производства памятников, образующий меньшее количество пыли при большей наглядности полировки.

Таким образом, при выборе оптимальных вариантов обогащения сырья нами предложены следующие критерии оценки промышленной значимости индустриальных минералов:

- стабильность состава в пределах месторождения;
- выявление на стадии лабораторных исследований минералогических особенностей минералов различных генетических типов;
- возможность многоцелевого использования продуктов обогащения;
- комплексность использования сырья;
- максимально возможная экологичность технологической схемы;
- конкурентоспособность получаемой продукции.

ЛИТЕРАТУРА

1. http://www.aluminiumleader.com
2. Геолого-технологические особенности нефелиновых сиенитов Фенноскандинавского щита / *Щипцов В.В. Скамницкая Л.С. Бубнова Т.П.* // Современная минералогия: от теории к практике: Материалы конференции XI Съезд РМО. СПб, 2010. С. 393-395.
3. http://minerals.usgs.gov/minerals
4. Минерально-сырьевая база Республики Карелия. Петрозаводск, 2006. С. 69-71.
5. Хизоварское кианитовое поле (Северная Карелия) / *Щипцов В.В., Скамницкая Л.С. и др*. Петрозаводск, 1988. 105 с.
6. *Скамницкая Л.С., Бубнова Т.П.* Обзор обогащения кианитовых руд Карелии // Проблемы освоения кианитовых месторождений Кольского полуострова, Карелии и Урал: Материалы Всероссийского совещания. Апатиты: изд. ГИ КНЦ РАН, 2010. С. 35-45.
7. Гранатовые руды Карелии / *Щипцов В.В., Бубнова Т.П., Скамницкая Л,С., Гаранжа А.В., Ручьев А.М.* Петрозаводск: изд. КарНЦ РАН, 2009. 208 с.
8. Роль геологических, минералогических и технологических исследований Института геологии КарНЦ РАН в оценке потенциала минерально-сырьевой базы Республики Карелия / *Щипцов В.В., Скамницкая Л.С., Бубнова Т.П., Данилевская Л.А.* // Технологическая минералогия, методы переработкиминерального сырья и новые материалы: материалы 4 Российского семинара по технологической минералогии. Петрозаводск: изд. КарНЦ РАН, 2010. С. 37-55.
9. Типоморфные особенности ставролитов пялкъярвинской свиты (Приладожье) и Хизоваарской структуры (сев. Карелия) / *Бубнова Т.П., Гаранжа, А.В. Скамницкая Л.С.* // Материалы VII Всероссийской (с международным участием) Ферсмановской научной сессии. Апатиты: изд. ГИ КНЦ РАН, 2010. С. 19-22.
10. Технологическая минералогия ставролитовых сланцев пялкъярвинской свиты (северное приладожье) / *Бубнова Т.П. Гаранжа А.В., Скамницкая Л.С.* // Современная минералогия : от теории к практике: Материалы конференции XI Съезд РМО. СПб, 2010. С. 313-315.

ВИДЫ ПРИМЕСНЫХ ФАЗ И ЭЛЕМЕНТОВ-ПРИМЕСЕЙ, ВЫДЕЛЯЕМЫХ НА РАЗЛИЧНЫХ СТАДИЯХ ОБОГАЩЕНИЯ КВАРЦА

Данилевская Л.А.[1], Скамницкая Л.С.[1], Дубинчук В.Т.[2], Раков Л.Т.[3]

[1] Учреждение Российской академии наук Институт геологии КарНЦ РАН, Петрозаводск
[2] ФГУП «ВИМС», Москва
[3] Учреждение Российской академии наук ИГЕМ РАН, Москва

Основной проблемой в настоящее время в кварцевой отрасли является подбор оптимальных схем обогащения природного кварца для получения высококачественных, химически чистых кварцевых продуктов, которые могут быть конкурентоспособны на мировом рынке. Важными этапами в решении этой проблемы являются комплексное изучение физико-химических свойств кварца конкретного месторождения и учет их при разработке технологий обогащения. Принципиально важным является понимание, какие примеси, существующие в данном типе кварца, могут быть удалены и на каких стадиях технологической обработки.

В данной статье рассматриваются общие принципы разработки схем обогащения кварца, которые могут быть использованы для всех видов кварцевого сырья. Предлагаемая концепция основана на результатах анализа литературных данных и учитывает собственный опыт авторов в изучении кварцевого сырья различных типов Карело-Кольского региона.

Примеси в кварце. Известно, что концентрация, состав и характер распределения примесей определяют степень обогатимости кварцевого сырья и, соответственно, возможности использования кварцевых продуктов после обогащения в различных областях промышленности [12].

Примеси в кварце с точки зрения возможностей их извлечения могут быть подразделены следующим образом:

1. по видам – на минеральные зерна, пленочные образования, газово-жидкие включения, рассеянные и структурные элементы-примеси;
2. по размерности – на крупные (>10 мкм), средние (5-10 мкм), мелкие (<5 мкм);
3. по характеру локализации – располагающиеся на границах зерен, по микротрещинам, по местам выхода дислокаций, внутри целых зерен.

Минералого-технологические характеристики основных видов примесей. Каждый из вышеуказанных видов примесей характеризуется своей формой вхождения в кварц и влиянием на качество конечного продукта.

Минеральные зерна могут загрязнять кварцевые концентраты собственными минеральными тонкодисперсными обособлениями и целым набором элементов-примесей (Al, Fe, Mg, Na, K и т.д.), присутствие которых могут приводить к окрашиванию продукта передела и снижению его качества. По возможности удаления они могут быть:

1) легко удаляемые – крупные, средние и мелкие зерна минералов, находящиеся на границах индивидов кварца, по микротрещинам (рис. 1);

2) трудноудаляемые – средние и мелкие зерна, расположенные по микротрещинам, вблизи границ зерен, по зонам дислокаций (рис. 2);

3) практически не удаляемые – мелкие включения, находящиеся внутри кварцевых зерен, не приуроченные к зонам дислокаций и микротрещинам (сингенетичные) (рис. 3).

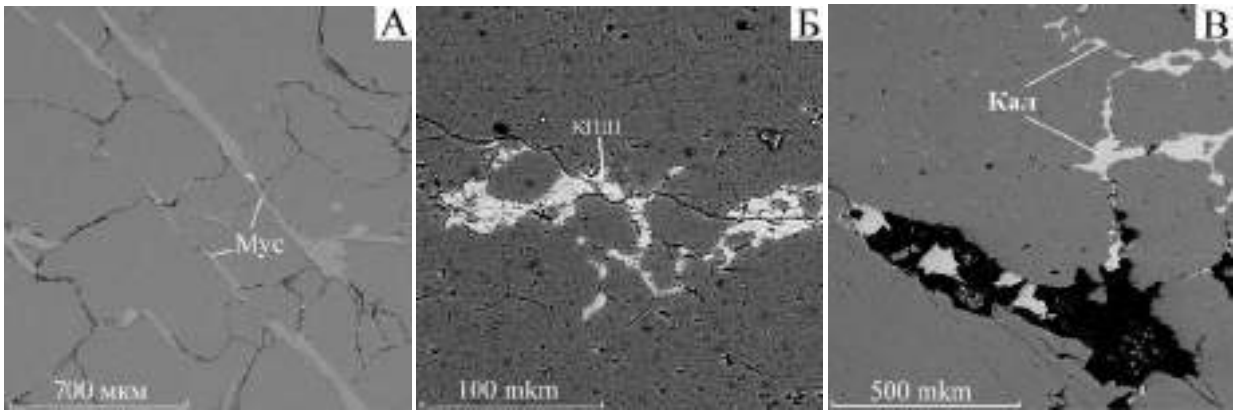


Рис. 1. Легко удаляемые минеральные примеси: А – мусковит, Б – К-полевой шпат, В – кальцит

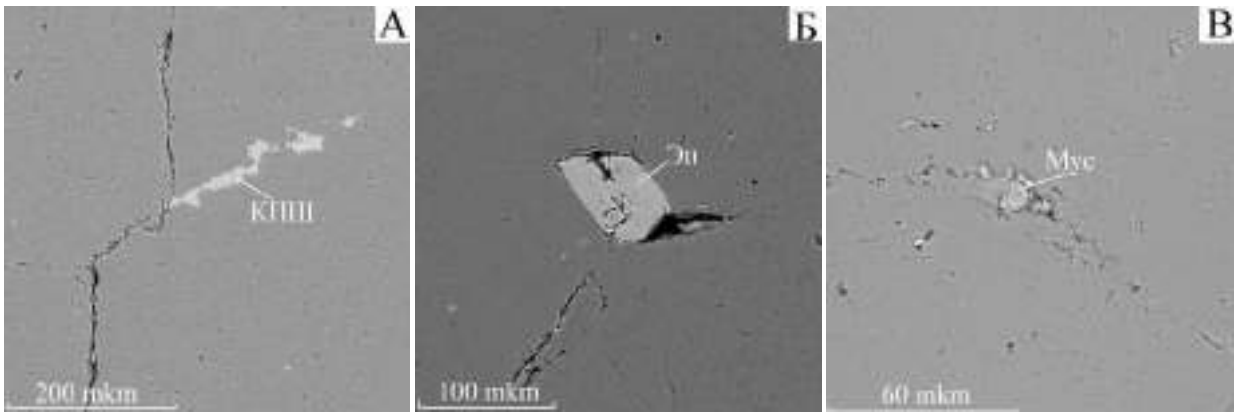


Рис. 2. Трудноудаляемые минеральные включения: А – К-полевой шпат, Б – эпидот, В – мусковит

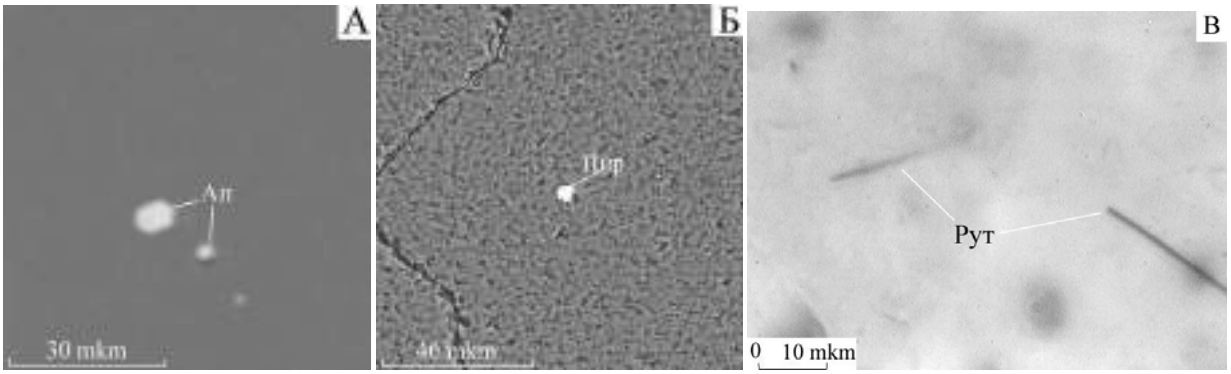


Рис. 3. Практически не удаляемые минеральные микровключения: А – апатит, Б – пирит, В – рутил

Пленочные образования чаще всего связаны с поверхностными налетами гидрооксидов железа, марганца, карбонатов и образованием в процессе измельчения аморфной фазы, а также адгезией пылеватых и глинистых частиц.

Газово-жидкие включения являются источниками высокодисперсных минеральных образований и элементов-примесей и в основном Na, K, Ca, Mg (мг/л: Na - 77-361, K - 51-420, Ca - 1-19, Mg - 0,6-16), повышенное содержание которых существенно загрязняет кварцевые концентраты. Кроме того, в составе газово-жидких включений могут присутствовать следующие примеси: NH_4^+ - до 1, HCO_3^- - 34-1113, CO_3^- до 123, Cl^- - 47-228, F^- до 4 SO_4 и др [14]. Для примера в табл. 1 представлены содержания примесей в газово-жидких включениях одного из месторождений пегматитового кварца Карелии.

Таблица 1. Состав примесей в газово-жидких включениях пегматитового кварца месторождения Кюрьяла по данным водных вытяжек (методика ВСЕГЕИ)

Вытяжки	Концентрация, мг/л										
	pH	Fe	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^{1+}	K^{1+}	Li^{1+}	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	$C_{орг}$
1	7,62	0.15	1,4	0,4	2,5	2,4	0,19	16,4	4,4	5,5	2,7
2	6,97	2.70	1,0	0,2	2,3	0,9	0,08	6,8	5,2	4,6	2,7

Приведенные данные свидетельствуют о преимущественно сульфатно-хлоридно-бикарбонатном составе газово-жидких исследованных включений. Среди катионов присутствуют Fe^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+, K^+, Li^+ [11].

Газово-жидкие включения в различных типах кварца и на разных месторождениях значительно варьируют не только по составу, но и по размеру включений и по их количеству. Наиболее легко удаляются газово-жидкие включения размером > 10 мкм, если они находятся в межзерновом пространстве, по микротрещинам залечивания и вблизи границ зерен (рис. 4). Включения размером <10 мкм трудноудалимы стандартными методами обработки, особенно если они находятся внутри зерен кварца (рис. 5).

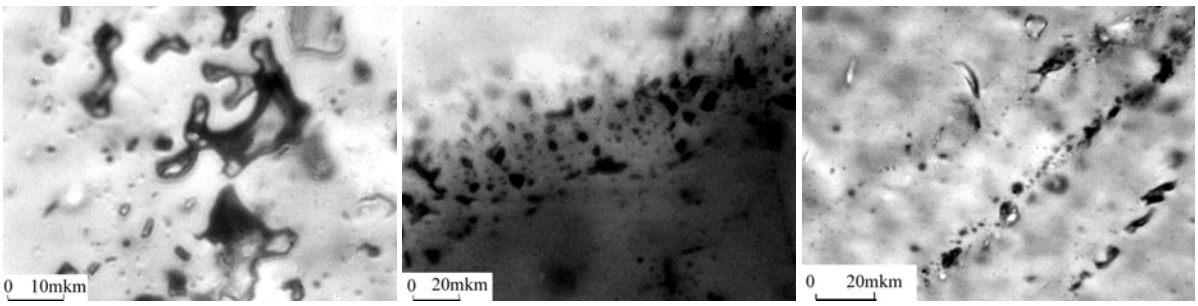


Рис. 4. Наиболее легко удаляемые ГЖВ: крупные (>10 мкм), находящиеся в межзерновом пространстве, по микротрещинам залечивания и вблизи границ зерен

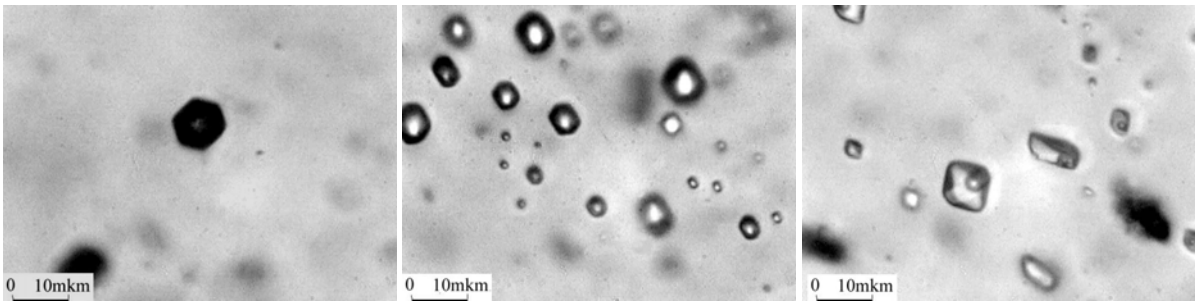


Рис. 5. Трудноудаляемые ГЖВ: мелкие (<10 мкм), внутри зерен кварца, не приурочены к деформациям

Из-за высокой вязкости кварцевого расплава, газово-жидкие включения сохраняются в стеклах в виде пузырей, и тем самым понижают температуру кристобалитизации, ускоряя при этом скорость процесса плавления.

Рассеянные и структурные примеси (Al, Ti, Li, Ge, Na и др.) присутствуют в кварце в виде отдельных атомов или молекул, сконцентрированных в демпферных зонах [9], вблизи точечных структурных дефектов или выступающих в качестве изоморфных примесей в минерале.

Особыми свойствами обладают рассеянные элементы-примеси. Некоторые из них можно удалить простой термической обработкой в дистиллированной воде [8]. Другие же требуют специального подхода к их очистке.

Подвижность рассеянных примесей определяется степенью их связи с кристаллической решеткой кварца. Примеси, находящиеся в демпферных зонах, связаны с ней слабо и поэтому обладают высокой диффузионной подвижностью. Данное свойство рассеянных примесей может быть заложено в основу технологий очистки кварца. При определенных операциях обработки они частично удаляются из кварца. Однако, в свою очередь, при неправильно подобранных операциях очистки, рассеянные примеси могут мигрировать в решетку кварца, откуда удалить их уже невозможно.

Структурные примеси можно подразделить на идеально изоморфные и связанные с точечными дефектами в кристаллической структуре кварца. На современном этапе развития технологической науки каждый из этих видов структурных примесей также недоступен для удаления при процессах обогащения сырья. Тем не менее, существуют предпосылки для создания технологий очистки кварца от структурных примесей второго вида.

Методы обогащения кварцевого сырья. Существуют традиционные методы обогащения кварцевого сырья, применяемые на разных стадиях обработки и позволяющие удалять определенные виды примесей. Кроме того, известны методы направленного воздействия, меняющие свойства минералов и дающие возможность наиболее эффективно устранять трудноудаляемые примеси из кварца [4].

Магнитная и электромагнитная сепарации как традиционно применяемые методы обогащения кварцевого сырья решают проблемы, связанные с удалением темноцветных магнитных минералов (магнетит, биотит турмалин и др.), слюд (мусковит, хлорит, фуксит и др.) и силикатов. Удаление железосодержащих примесей из кварца осуществляется электромагнитной сепарацией, реже электрической.

Флотация позволяет удалять из кварцевой руды не только железосодержащие примеси, но и силикаты (полевой шпат, кианит, мусковит и др.) [10, 16]. Флотационные свойства окислов и силикатов близки. Общие закономерности флотации полевых шпатов, кварца и кианита с собирателями различного типа в широком диапазоне pH и в присутствии различных регуляторов исследованы и описаны в литературе достаточно широко [5, 10, 1]. Анализ указанных работ показывает, что флотацией полевой шпат и кианит эффективно отделяются катионными собирателями в кислой среде. При флотации анионными собирателями в щелочной среде селективность отделения кварца, полевых шпатов и кианита ниже. Флотация при своей универсальности не

позволяет проводить полную очистку от минералов-примесей, поэтому используется в сочетаниях с другими методами.

С применением вышеуказанных (стандартных) методов удаляются, как правило, минеральные включения >10-5 мкм, находящиеся на границах зерен, вскрывшиеся в процессах дробления, измельчения.

Для удаления минеральных пленок применяется *выщелачивание* в растворах соляной, серной, плавиковой, щавелевой кислот и других веществ, использование которых в зависимости от концентрации и продолжительности режима эффективно на завершающей стадии.

Проводимое на различных стадиях выщелачивание (с использованием соляной, азотной, плавиковой кислот) позволяет высвобождаться от минеральных примесей размерами до 2-5 мкм, если они располагаются вблизи границ зерен, по микротрещинам.

Термообработка (окислительный и восстановительный обжиги и др.), широко используются во всем мире в доводочных операциях в схемах обогащения кварца [6, 7, 13]. Отжиги и высокотемпературная обработка применяются во многих схемах обогащения кварцевого сырья, начиная с термодробления. Термообработка способствует возгонке газово-жидких включений, увеличению степени кристалличности, повышению устойчивости к радиационным повреждениям, но при этом снижается коэффициент светопропускания, повышается склонность к сорбции, образуются и укрупняются поры. При отжиге до температуры фазового перехода происходит декрепитация газово-жидких включений. Основная масса удаляемых в результате термообработки газово-жидких включений – это крупные включения (>10 мкм), расположенные по трещинкам залечивания, в межзерновом пространстве, образующие ореолы вблизи границ зерен. В то время как включения размерами <10 мкм не удаляются даже при отжиге до 900^0С. В некоторых типах кварца таких включений может быть более половины всего объема [2].

Однако термообработка кварца может играть как положительную, так и отрицательную роль. Нашими исследованиями, проведенными на различных типах кварцевого сырья Карелии, установлено, что в ряде случаев после термообработки в нем значительно увеличивается содержание изоморфного алюминия. Обогащение кварца этой примесью обусловлено переходом рассеянного Al из демпферных зон в кристаллическую решетку кварца [3].

Наряду с перечисленными традиционными методами разработаны новые способы очистки кварцевого сырья, позволяющие проводить глубокое обогащение кварца. В Англии, Германии, США успешно применяется метод высокотемпературного (900-1200°С) хлорирования [17]. Для получения концентратов ультравысокой чистоты разработаны следующие методы: электролитический способ в статическом режиме, очистка во взвешенном состоянии, электрохимическая очистка кварца, очистка методом спонтанной гидротермальной перекристаллизации. Однако следует учитывать, что эти методы не являются универсальными. Их успешное использование возможно только после соответствующей адаптации к конкретным типам кварца.

Все рассмотренные выше методы позволяют удалять практически все минеральные включения, за исключением микровключений (1-2 мкм), находящихся внутри зерен кварца. Эти методы также не дают возможность очищать кварцевые концентраты от мелких (<10 мкм) газово-жидких включений, которые иногда могут играть существенную роль в загрязнении кварца элементами-примесями.

При получении концентратов ультравысокой чистоты (с суммарным содержанием примесей 10-20 ppm) необходимо учитывать примеси, находящиеся в рассеянной и структурной формах. В этой связи особой задачей при разработке современных технологий очистки кварца является создание эффективных приемов удаления указанных примесей из кварцевого сырья. Важным моментом при этом является подбор методов и их последовательности, чтобы не допустить перехода рассеянных примесей в структурные.

Проведенные нами исследования на ряде объектов Карелии показали, что для удаления микроминеральных включений (до 1-2 мкм), находящихся вблизи поверхности зерен кварца, распределенных по микротрещинам, внутри зерен и по границам дислокаций, а также для вскрытия газово-жидких включений (<10 мкм), которые не удаляются стандартными методами очистки, эффективно применение методов направленного энергетического воздействия на минерал. Их использование способствует образованию каналов пробоя, по которым при последующем выщелачивании могут быть удалены примеси [9].

Эффективность энергетического воздействия зависит от свойств кварца и способа его обработки: мощности и вида источника энергии, а также длительности облучения кварца. При правильном подборе режимов обработки можно перевести скопления примесей в состояние, благоприятное для их удаления из минерала, путем стимулирования их диффузии в заданном направлении или создания зон избыточного давления в местах их локализации. В последнем случае возможен "прорыв" примесей через образовавшиеся каналы за пределы микроблоков кварца.

Появление таких каналов (или пор) в кварце после энергетического воздействия демонстрируются на микрофотографиях, полученных в результате исследования кварца методом растровой электронной микроскопии (рис. 6, 7). На них видно, что, как правило, поры пусты - все содержимое из них выброшено во внешнее пространство (рис. 6).

Однако встречаются случаи, когда наиболее крупные примеси застревают в них. На рис. 7 показано зерно кварца из кварцевого концентрата, подвергшегося воздействию энергетических полей. В зерне наблюдается большое количество пор. Более крупная пора, показанная пунктирной стрелкой, заполнена обломочным кварцем. Рядом видна другая пора, в которой наблюдается пластинчатое обособление вещества

(выделенное квадратом). На спектрограмме, полученной с этого образования, присутствуют в небольших количествах металлы, а также кремнезем, обязанный своим появлением матрице.

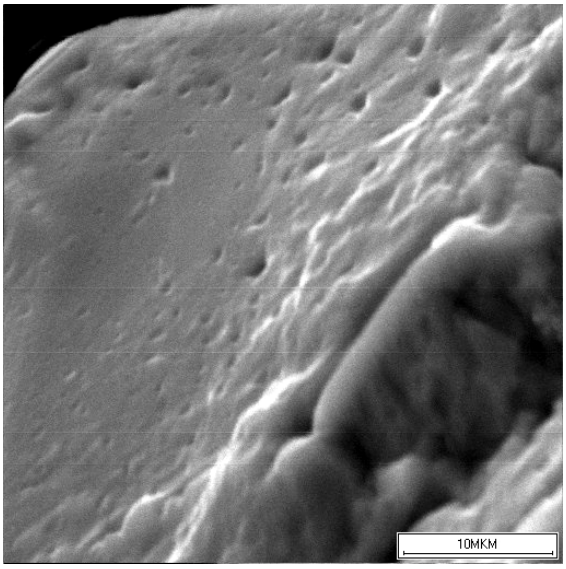
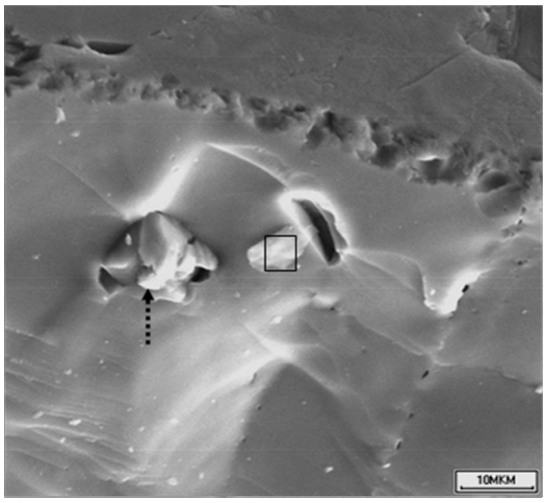
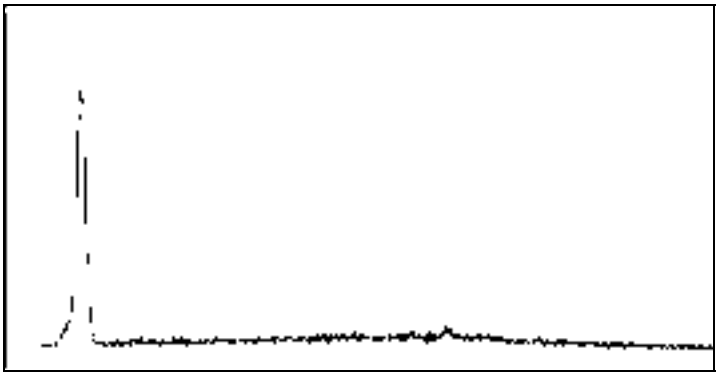


Рис. 6. Поверхность зерна кварца после энергетического воздействий. На поверхности наблюдается большое количество микропор без вещества в них





Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	NiO	CuO
3,35	84,20	2,81	3,87	5,78

Рис. 7. Поверхность зерна кварца после энергетического воздействия. Крупная пора (пунктирная стрелка), заполненная обломочным кварцем, и пора с веществом (квадрат), с которого получен спектр и химический анализ вещества (справа)

Однако на данном этапе использование методов направленного энергетического воздействия не позволяет удалять микровключения (1-2 мкм), находящиеся глубоко внутри зерен кварца и не приуроченные к деформациям кристаллической структуры (микротрещинам и др.), куда могут проникнуть химически агрессивные компоненты. В качестве примера таких включений можно назвать иглы рутила в кварце, удаление которых является значительной проблемой и может быть задачей для будущих работ.

Структурные примеси считаются практически не удаляемыми при современных способах очистки кварца. Вместе с тем работы в данном направлении проводятся. В частности на кафедре минералогии МГУ предложен метод перекристаллизации кварца для очищения его от структурных примесей. Показано, что можно существенно снизить концентрацию структурных примесей: алюминия до первых ат. ppm, германия до концентраций менее 0,02 ат. ppm [15].

Выводы. Таким образом, применение традиционных методов в сочетании с методами направленного энергетического воздействия позволяет удалять большинство примесей в кварце на разных этапах технологического процесса (табл. 2). Практически неудаляемыми примесями являются микроминеральные (<1-2 мкм) и газово-жидкие включения (<10 мкм), находящиеся внутри зерен кварца и не приуроченные к деформационным искажениям, а также структурные (изоморфные) примеси.

Таблица 2. Примеси в кварце и методы их удаления.

Этапы технологической обработки	Примесные фазы	Методы очистки
1	Минеральные включения >10-5 мкм, приуроченные к границам зерен, микротрещинам	Магнитная, электрическая сепарация, флотация, термообработка, выщелачивание и др.
	Газово-жидкие включения (>10 мкм), приуроченные к границам зерен, микротрещинам залечивания	
	Пленочные образования	Выщелачивание
2	Минеральные включения 2-5 мкм, приуроченные к границам зерен, микротрещинам	Методы глубокого обогащения – высокотемпературное хлорирование, двойное выщелачивание и др.
	Газово-жидкие включения (>10 мкм). приуроченные к границам зерен, микротрещинам залечивания	
3	Микроминеральные включения (1-2 мкм), приуроченные к границам зерен, микротрещинам, зонам дислокаций	Методы направленного энергетического воздействия в сочетании с традиционными методами.
	Газово-жидкие включения (<10 мкм), приуроченные к границам зерен, микротрещинам, зонам дислокаций	
	Некоторые виды рассеянных примесей	
4	Микроминеральные включения (1-2 мкм), внутри зерен кварца	Практически не разработаны
	Газово-жидкие включения (<10 мкм) внутри зерен кварца	
	Структурные примеси	

Реализация этапов технологической очистки кварца может проводиться в иной последовательности, чем указано в табл. 2. Выбор этой последовательности осуществляться с учетом физико-химических особенностей исследуемых образцов кварцевого сырья.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Алексеев В.С.* Теория и практика обогащения кианитовых руд. Л.: Наука, 1976. 200 с.
2. *Данилевская Л.А.* Кварцевое сырье Карелии // Труды Карельского научного центра РАН. Вып. 9. Петрозаводск, 2006. С. 50-67.
3. *Данилевская Л.А., Раков Л.Т.* Структурные примеси в кварце как важный критерий оценки качества кварцевого сырья и прогноза его технологических свойств // Результаты фундаментальных и прикладных исследований по разработке методик технологической оценки руд металлов и промышленных минералов на ранних стадиях геологоразведочных работ. Матер. Первого Российского семинара по технологической минералогии. – Петрозаводск, 2006. С. 119-124.
4. *Данилевская Л.А., Скамницкая Л.С., Щипцов В.В.* Кварцевое сырье Карелии. Петрозаводск, 2004. 222 с.
5. *Классен В.И., Мокроусов В.А.* Введение в теорию флотации. М., 1959. 636с.
6. *Кравец Б.Н.* Практика переработки кварцевого сырья // Известие Вузов. Горный журнал. 1995, №8. С. 160-168.
7. *Кравец Б.Н.* Специальные и комбинированные методы обогащения. М: Недра, 1987. С. 101-122.
8. *Кряжев С.Г., Прокофьев В.Ю., Васюта Ю.В.* Геохимические особенности включений в кварце золоторудных месторождений по данным анализа водных вытяжек методом ICP MS//Материалы XIII Международной конференции по термобарогеохимии и IV симпозиума APIFIS. Том 1. ИГЕМ 2008. С. 30-33.
9. *Раков Л.Т., Дубинчук В.Т.* Физика процессов обогащения кварца // Материалы IV Всероссийского семинара “Технологическая минералогия, методы переработки минерального сырья и новые материалы”. Казань. 2009.
10. *Ревнивцев В.И.* Обогащение полевых шпатов и кварца. М: Недра, 1970, 129 с.
11. *Скамницкая Л.С., Каменева Е Е.* Изучение газово-жидких включений в минералах с позиций технологической минералогии. Обогащение руд. 2005. №2. С. 31-36.
12. *Скамницкая Л.С. Данилевская Л.А.* Выбор методов обогащения жильного кварца на основе закономерностей распределения и форм нахождения в нем примесей (на примере участков Меломайс и

Фенькина Лампи) // Новые методы технологической минералогии при оценке руд металлов и промышленных минералов: сб. ст. по матер. III Всерос. Семинара по технологической минералогии. Петрозаводск, 2008. С. 863-94.

13. *Ташкер Э.М.* Методические рекомендации по оценке качества кварцевого сырья для плавки и оптического стекловарения. М, 1983. 68 с.

14. Токсичные органические вещества в рудах твердых полезных ископаемых и их влияние на экологическую обстановку / *Богомолов О.Н., Бушев А.Г., Кудрин В.С., Соколов С.В., Сидоренко Г.А., Петров Н.Н., Поленов Ю.А., Семенов Е.И.* // Геоэкология. Серия Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. 1996. Вып 3. С. 113-121.

15. *Федющенко С.В.* Структурные примеси в промышленном жильном кварце и породообразующем кварце гранитоидов. Автореф. дис. канд. геол-мин. наук. М., 2004. 22 с.

16. *Эйгелес М.А.* Основы флотации несульфидных минералов. М.: Недра, 1964. 407 с.

17. *Jung L.* High purity natural quartz. Quartz Tehnology. Inc. New. Jersey, 1995. 550 P.

ЭЛЕМЕНТЫ-ПРИМЕСИ В КВАРЦЕ И ОСОБО ЧИСТОЕ КВАРЦЕВОЕ СЫРЬЕ

Светова Е.Н.[1], Кузнецов С.К.[2], Шанина С.Н.[2], Филиппов В.Н.[2]

[1]Учреждение Российской академии наук Институт геологии Карельского научного центра РАН, Петрозаводск
[2]Учреждение Российской академии наук Институт геологии Коми научного центра УрО РАН, Сыктывкар

Содержание элементов-примесей является важным критерием при качественно-технологической оценке кварцевого сырья. Наиболее чистые в отношении примесей жильный кварц и горный хрусталь гидротермальных месторождений используются для получения пьезооптических изделий и стекла, синтеза монокристаллов. Увеличивающийся спрос на высокотехнологичные материалы, в частности, на оптическое стекло, а также строгие промышленные требования к ним, обозначили в последние годы проблему особо чистого кварцевого сырья [2, 12 и др.]. В решение данной проблемы вовлечены различные академические и отраслевые институты: Институт геологии Коми НЦ УрО РАН; Институт геологии КарНЦ РАН; Институт минералогии УрО РАН, ФГУП «ВИМС», ФГУП «ЦНИИгеолнеруд», такие предприятия как «Полярный кварц», «Центркварц», «Кыштымский ГОК» и др. Большое значение в настоящее время имеет выявление среди различных минералого-технологических типов кварца особо чистых разностей, характеризующихся минимальным содержанием элементов-примесей, повышение эффективности методов обогащения и переработки кварцевого сырья [1, 3, 6, 9 и др.].

Значительные запасы жильного кварца и горного хрусталя, перспективного для промышленного использования известны на Приполярном Урале. Среди кварцевых жил специалистами выделяются несколько минералого-технологических типов кварца, детально описанных в ряде работ [8 и др.]. Наиболее широко в пределах всего региона распространен гигантозернистый слабопрозрачный кварц. В основной массе такого кварца всегда присутствуют участки прозрачного и высокопрозрачного кварца, почти лишенного минеральных и газово-жидких включений. Выделяются также жилы гранулированного кварца, развивающиеся по гигантозернистому слабопрозрачному кварцу при его кристаллизации под давлением в связи с проявлением процессов дислокационного или регионального метаморфизма. Вместе с этим, в породах разного состава и возраста наблюдаются линзовидные жилы стекловидного кварца, а также небольшие жилы и прожилки, сложенные первично мелкозернистым серым кварцем. Многие кварцевые жилы хрусталеносны. Качество жильного кварца и горного хрусталя как промышленного сырья сильно варьирует в зависимости от содержания элементов-примесей, минеральных, газово-жидких включений и других характеристик. Имеется большое количество аналитических данных, выполнены минералого-технологические исследования. Однако получение высококачественных концентратов на основе приполярноуральского кварца пока остается проблематичным.

Нами с использованием методов химического и микрозондового анализа, электронной микроскопии, газовой хроматографии и радиоспектроскопии изучены формы вхождения элементов-примесей в промышленных разновидностях жильного кварца и горного хрусталя гидротермально-метаморфогенных месторождений Приполярного Урала. Проанализированы пробы кварца гигантозернистого слабопрозрачного, прозрачного, гранулированного, стекловидного, мелкозернистого и горного хрусталя. Для оценки эффективности обогащения крупки кварца и выявления особенностей удаления минеральных примесей и газовожидких включений проведено сравнительное изучение исходных проб кварца и проб кварца, протравленных в течении часа 26%-ным раствором плавиковой кислоты при 95°С. Исследована также крупка гигантозернистого слабопрозрачного кварца, для которой было дополнительно применено горячее хлорирование (кварц прогревался в 25%-ном растворе HCl при 1000°С). Такой процесс очистки считается пригодным для удаления примесей переходных металлов, преобразующихся при высокой температуре взаимодействия в летучие хлориды.

Результаты оценки валового содержания элементов-примесей в различных типах кварца до и после кислотной обработки приведены в таблице 1. Исходный кварц содержит довольно большое количество

элементов примесей: Al, B, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ti, среди которых во всех типах кварца доминирует железо. Обращает на себя внимание также большое содержание алюминия. Наиболее загрязненным практически всеми примесями, особенно кальцием, железом, натрием, алюминием и титаном является первично-мелкозернистый кварц, содержащий большое количество различных минеральных включений.

После магнитной сепарации и кислотной обработки крупки исходного кварца содержание практически всех примесей сильно снижается. Вследствие удаления магнитных минералов, в десятки раз падает содержание железа. Под воздействием кислот, происходит растворение кварцевых зерен, содержащих различные минеральные и газово-жидкие включения, существенно снижается содержание натрия, калия, кальция, марганца, магния, меди. Исключение составляет литий, концентрация которого, во всех типах кварца в процессе очистки остается почти неизменной. Наиболее сложноудаляемой примесью в кварце является алюминий, его содержание в кварце после обработки преобладает над содержанием других элементов. Причем в исходно сильно загрязненном мелкозернистом кварце содержание алюминия в результате эксперимента сокращается на порядок и приблизительно выравнивается с содержанием алюминия в остальных типах кварца. Происходит это в связи с удалением минеральных включений, прежде всего слюд. Минимальным содержанием элементов-примесей (около 8 ppm), по нашим данным, характеризуется обработанный гранулированный кварц.

Таблица 1. Элементы-примеси в основных типах жильного кварца Приполярного Урала, ppm

Номер проб	Al	B	Ca	Cr	Cu	Fe	K	Li	Mg	Mn	Na	Ti	Zr	Сумма
	Исходная проба													
2215	23	0.27	3.66	0.12	1.3	141	4.4	0.97	0.31	1.06	16	0.63	0.02	193
3095	23	0.15	1.03	0.19	1.1	187	1.2	1.31	0.21	1.32	4.1	0.77	0.02	221
3102	39	0.13	6	0.19	154	197	9.5	1.33	3	1.91	3.1	1.7	0.06	417
3105	25	0.17	6.2	0.14	1.40	132	5.41	0.26	2.4	1.0	1.5	1.1	0.04	177
24/86а	195	0.84	2620	0.84	2.94	872	158	0.3	46	75	435	96	0.76	4503
2234	16	0.1	2.44	0.16	1.58	172	0.58	1.81	0.30	1.31	1.6	0.45	0.01	198
	После магнитной сепарации и кислотной обработки													
2215	18	0.15	0.61	0	0.01	0.17	2.01	0.81	0.06	0.03	6.11	0.45	0	28
3095	13	0.09	0.01	0.01	0	0.13	0.26	1.23	0	0	2.57	0.54	0	18
3102	10	0.09	0.02	0	0	0.02	0.07	1.18	0	0	0.54	0.64	0	13
3105	5.2	0.14	0.62	0	0	0.16	0.57	0.19	0.12	0.01	0.31	0.62	0	8
24/86а	16	0.12	15	0.01	0.15	7.6	3.0	0.17	1.32	0.47	1.7	1.3	0.04	47
2234	9.8	0.04	0.14	0.01	0.01	0.1	0.02	1.58	0.03	0	0.09	0.36	0	12

Примечание: Характеристика кварца: 2215 – гигантозернистый слабопрозрачный (м-е Желанное); 3095 – прозрачный реликтовый (м-е Желанное); 3102 – стекловидный (м-е Игшор-Николайшор); 3105 – гранулированный (проявление Нижнеколайшор); 24/86а – мелкозернистый (Верхнекожымский р-н); 2234 – горный хрусталь (м-е Желанное). Анализы выполнены методом ICP-OES в ОАО «Полярный кварц», г. Москва. Параметры кислотной обработки: HF 26%, 95ºС, 1 час + промывка в дистиллированной воде + HF 26%, 95ºС, 1 час + промывка в дистиллированной воде.

Изучение состава и содержания газовых включений, выделяющихся из кварца при его нагревании, выполнено нами с использованием хроматографа Цвет-800 с пиролитической приставкой. Измерения проводились при поинтервальном (100–600 и 600–1000ºС) нагреве крупки навеской около 500 мг, предварительно промытой в дистиллированной воде и прогретой до 100ºС для удаления воды, сорбированнной поверхностью кварцевых зерен. Основными компонентами газовой фазы, выделяющейся из кварца при нагревании являются H_2O, CO_2, CO (табл. 2). В меньшем количестве присутствуют N_2, H_2 и углеводородные соединения. Большая часть газов выделяется в области до 600ºС в связи с растрескиванием относительно крупных газово-жидких включений. В высокотемпературной области (600–1000ºС) газоотделение заметно снижается, что обусловлено, вероятно, вскрытием мельчайших газово-жидких включений, а так же удалением структурно-связанной воды [4].

Наиболее газонасыщенным является слабопрозрачный гигантозернистый кварц – общее содержание газов, выделившихся при нагревании от 100 до 1000ºС варьирует от 190 до 476 ppm. Далее следуют мелкозернистый и гранулированный кварц. Особенностью мелкозернистого кварца является значительное выделение CO_2 в высокотемпературной области, вероятно, за счет разложения микровключений карбонатов. В визуально высокопрозрачных разностях кварца содержание выделившихся газов наиболее низкое: в стекловидном – 70–109 ppm, в дымчатых кристаллах горного хрусталя – 79–94 ppm. Существенное различие в количестве выделившихся газов в области 100–600ºС для разных типов кварца с переходом в область высоких температур сглаживается.

Таблица 2. Состав газовой фазы, выделившихся при нагревании основных промышленных типов кварца Прполярного Урала, ppm

Характеристика кварца	Число проб	Интервал нагрева, ºС	H_2O	CO_2	CO	N_2	Сумма
Гигантозернистый слабопрозрачный	16	100-600	150-429 / 267	5-22 / 11	0.4-2 / 1	0.8-4.3 / 1.9	162-445 / 281
		600-1000	17-44 / 27	0.6-17 / 3	1-10 / 4	0-2 / 0.4	22-49 / 35
Гигантозернистый прозрачный (реликты в слабопрозрачном кварце)	5	100-600	57-183 / 120	2-13 / 7	0.6-1.8 / 1.2	0-0.3 / 0.6	60-198 / 129
		600-1000	13-53 / 32	1-6 / 3	2-17 / 9.3	0-1.6 / 0.6	17-75 / 45
Гигантозернистый стекловидный	4	100-600	30-75 / 50	1-6 / 3	0.5-1.1 / 0.8	0-0.08 / 0.03	33-83 / 54
		600-1000	18-32 / 24	0.6-3.8 / 1.5	1.8-4.3 / 3.3	0-0.3 / 0.1	21-37 / 29
Гранулированный	5	100-600	67-125 / 101	1-8 / 4	0.1-1.5 / 0.8	0-0.4 / 0.2	72-131 / 107
		600-1000	10-31 / 22	0.6-5.6 / 3.2	1.5-9 / 4.2	0-0.4 / 0.1	14-43 / 30
Мелкозернистый	4	100-600	102-133 / 117	5-22 / 12	0.4-1.8 / 1.4	0-0.4 / 0.1	116-144 / 131
		600-1000	21-37 / 28	6-142 / 55	1.2-18 / 9	0-0.8 / 0.3	52-183 / 93
Дымчатые кристаллы горного хрусталя	4	100-600	57-73 / 66	0.7-3.7 / 1.9	0-1.2 / 0.6	0-0.08 / 0.02	59-76 / 68
		600-1000	8-18 / 14	0.3-1.0 / 0.5	1.1-2.1 / 1.7	0-1.6 / 0.5	10-20 / 17

Примечание: Анализы выполнены в ИГ Коми НЦ УрО РАН на газовом хроматографе «Цвет-800». Здесь и далее в числителе – минимальные и максимальные значения, в знаменателе – среднее значение.

Для контроля чистоты кварцевой крупки и выявления особенностей удаления минеральных примесей в ходе ее кислотной обработки проведено электронно-микроскопическое изучение поверхности зерен кварца. На сканирующем электронном микроскопе JSM-6400 с энергодисперсионной приставкой Link анализировалась крупка фракции 0.1–0.5 мм до и после обработки ее 26% раствором HF при температуре 95ºС. Крупка исходного гигантозернистого слабопрозрачного кварца представлена относительно изометричными зернами с ровной, местами сильно шероховатой бугорчатой, ступенчатой поверхностью (рис. 1а). На сколах наблюдаются множественные следы от вскрытых газово-жидких включений в виде пор с находящимися около них мельчайшими осколками кварца (рис. 1б). На поверхности зерен часто обнаруживаются выделения хлоридов натрия и калия, связанных с кристаллизацией и содержимого газово-жидких включений (рис. 1в). После обработки кислотой поверхность зерен становится чистой, но сильно протравленной, в редких случаях встречаются оставшиеся твердые микровключения. Очевидно, что растворение зерен происходило преимущественно около газово-жидких включений, вдоль залеченных трещин, содержащих эти включения (рис. 2а-в).

Зерна прозрачного реликтового, стекловидного кварца и горного хрусталя в отличие от слабопрозрачного кварца часто имеют угловатые зерна с гладкими гранями и характерной для кварца, разлистованностью сколов (рис. 1г-е). Такие поверхности весьма характерны для моноблоков, лишенных включений, трещин и других дефектов. Более неоднородны по морфологии поверхности, но тоже чистые – зерна гранулированного кварца (рис. 1ж). После кислотного травления на поверхности появляются каверны, в том числе сложной, щелевидной формы (рис. 2д, е). На зернах прозрачного кварца нередко наблюдались солевые лепестковидные выделения 10-20 мкм, образованные, по-нашему мнению, во время подготовки образцов (рис. 2г). До этого они были скрыты за тончайшими кварцевыми стенками, а, попав в вакуум при напылении, прорвали их.

Первично-мелкозернистый кварц, являющийся по нашим данным наиболее загрязненным различными элементами-примесями, отличается присутствием большого количества минеральных включений, в частности, хлорита, мусковита (рис. 1з-и). Во многих случаях на зернах исходного кварца наблюдаются глубокие поры или каналы. Местами зерна несут следы природного растворения, с образованием глобулярных неровностей. Мелкозернистый кварц наиболее сильно подвержен воздействию кислоты. Обработанные кислотой зерна сплошь покрыты кавернами и бороздами травления, что обусловлено исходной неоднородностью кварца, высвобождением минеральных включений (рис. 2ж-и).

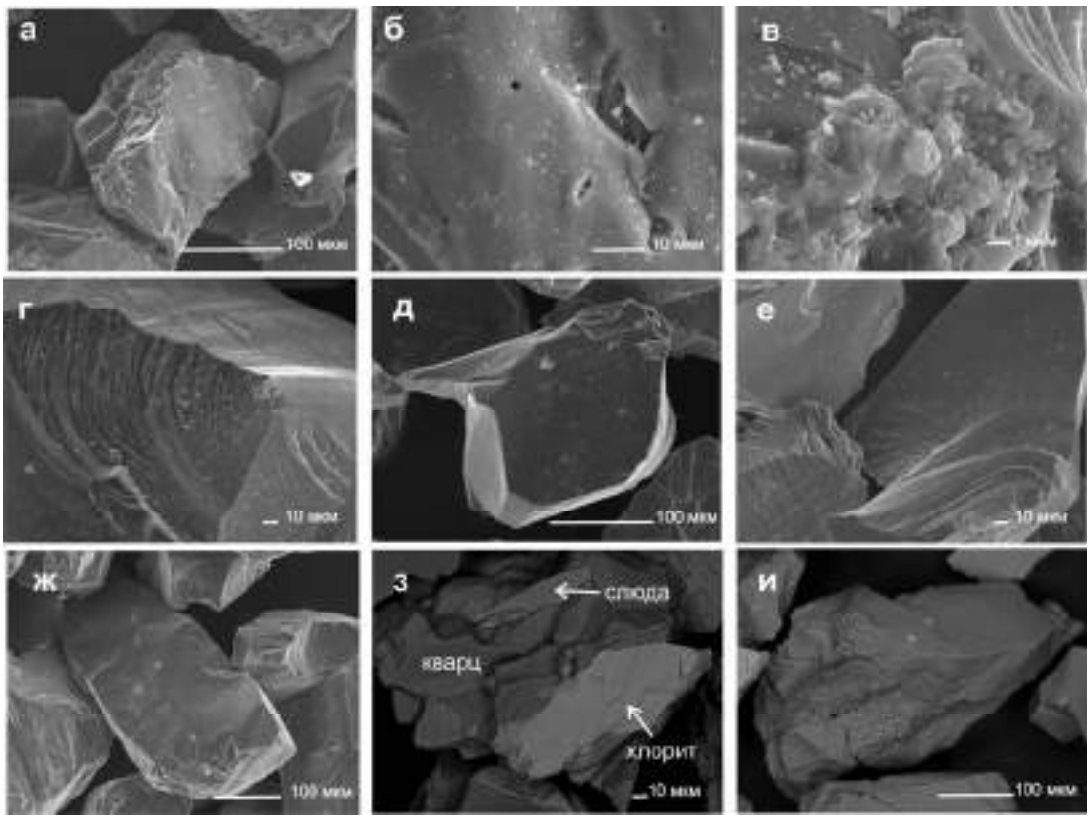


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения исходных зерен кварца: а–в – гигантозернистый слабопрозрачный; г – стекловидный; д – прозрачный е – горный хрусталь, ж – гранулированный; з-и – мелкозернистый

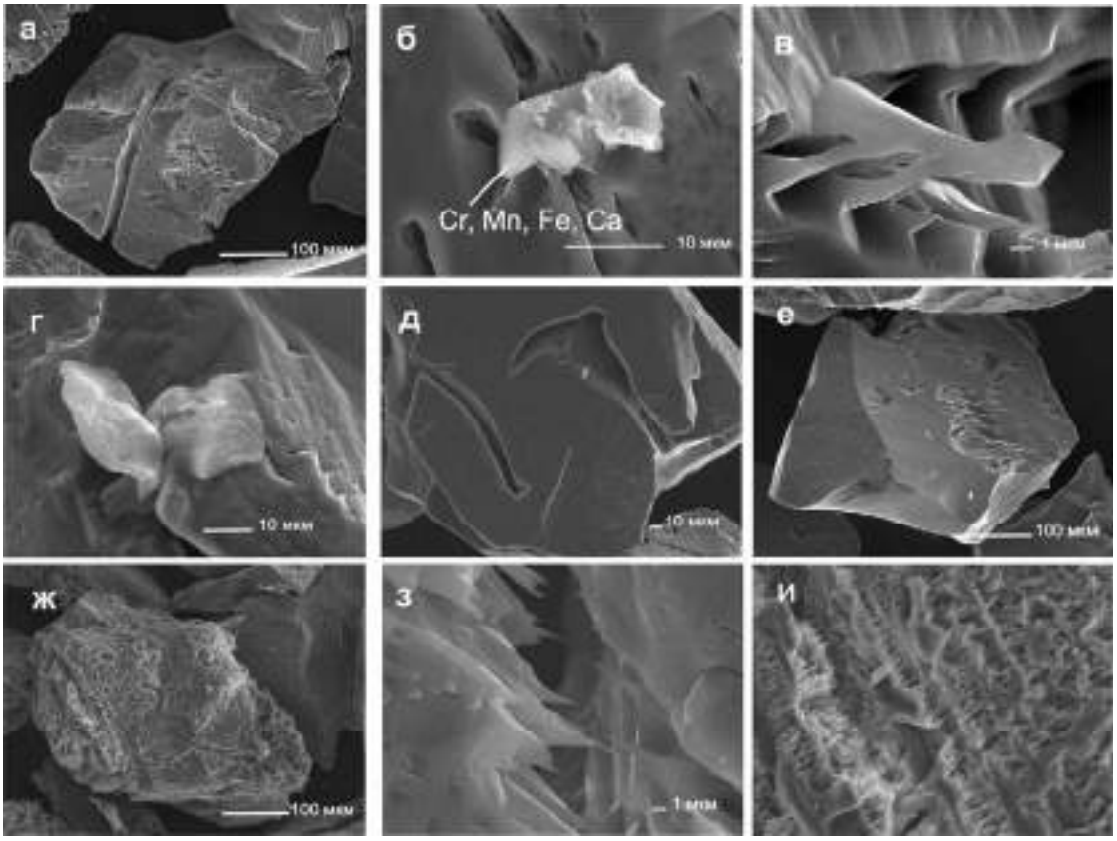


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения зерен кварца после обработки плавиковой кислотой (26 % р-р HF, 95ºС): а–в – гигантозернистый слабопрозрачный; г – прозрачный; д – стекловидный е – горный хрусталь, ж-и – мелкозернистый

Важной технологической задачей является удаление газово-жидких включений из гигантозернистого слабопрозрачного кварца. В связи с этим, в специализированной лаборатории «Анзаплан» в Германии были проведены эксперименты по обогащению крупки такого кварца с использованием магнитной сепарации, травления плавиковой кислотой и горячего хлорирования. В ходе испытаний осуществлялся контроль содержания элементов примесей в кварце методом ICP-MS. Обогащенная разными способами крупка изучена нами методами газовой хроматографии и электронной микроскопии. В таблице 3 приведена динамика изменения содержания элементов примесей в кварце на разных стадиях очистки. Суммарное содержание примесей в исходном кварце (после магнитной сепарации проб) по данным химического анализа составляет 44 ppm. После обработки кварца 26% раствором HF суммарное содержание примесей в кварце снижается в два раза (до 22 ppm). Кардинально уменьшается количество железа, сокращается количество натрия, калия и кальция, а так же других элементов. Процедура горячего хлорирования ведет к снижению суммарной концентрации элементов-примесей в кварце по отношению к исходному приблизительно в три раза (до 15 ppm). В данном случае наблюдается эффект резкого уменьшения содержания не только железа, но и натрия, калия, кальция и даже лития. Сравнивая данные химического анализа гигантозернистого слабопрозрачного кварца, подвергнутого горячему хлорированию с аналогичными данными IOTA кварца (высококачественного кварцевого концентрата фирмы ЮНИМИН, США), нетрудно заметить, что обогащенный слабопрозрачный кварц превосходит по качеству кварцевый концентрат IOTA-STD и уступает концентрату IOTA-4 в содержании алюминия.

Таблица 3 Содержание элементов-примесей в гигантозернистом слабопрозрачном кварце на разных стадиях обогащения , ppm

Этап обработки	Al	Fe	Na	K	Li	Ti	Zr	Ca	Mg	Cr	Mn	Cu	Ni	P	B	∑
После магн. сепарации	18	12.0	7.8	2.6	0.6	0.5	<0.1	1.6	0.2	0.1	0.2	0.1	<0.1	<0.1	0.2	44
После HF	14	0.15	4.5	1.5	0.5	0.6	<0.1	0.6	0.1	<0.05	<0.05	<0.05	<0.1	<0.1	Н.о.	22
После гор. хлорирования	14	0.11	0.1	0.1	0.2	0.4	<0.1	0.2	0.1	<0.05	<0.05	<0.05	<0.1	<0.1	Н.о	15
IOTA-STD*	16.2	0.23	0.9	0.6	0.9	1.3	1.3	0.5	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0.1	0.1	0.08	20.9
IOTA-4*	8.0	0.3	0.9	0.35	0.15	1.4	0.1	0.6	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.1	0.04	11.8

Примечание. Анализы выполнены методом ICP-MS в лаборатории «Анзаплан», Германия. Параметры обработки: HF - травление в 26% р-ре HF при 95 °С, горячее хлорирование - прогрев крупки до 1000 °С в 25% р-ре HCl.

*– высококачественные кварцевые концентраты, производимые фирмой Unimin, США; источник данных www.iotaquartz.com

При электронно-микроскопическом изучении обнаруживается, что поверхности зерен после горячего хлорирования протравлены гораздо сильнее, чем после обработки плавиковой кислотой, гладкие грани почти отсутствуют (рис. 3). Наблюдаются множественные следы от высвободившихся крупных и мелких твердых включений, а так же газовожидких включений, образующих длинные цепочки вдоль ослабленных плоскостей. Встречаются зерна очень глубоко протравленные (до 2–5 мкм), с образованием тонких кварцевых стенок-перегородок. Микроминеральных включений в кварце, обработанном горячим хлорированием, нами обнаружено не было.

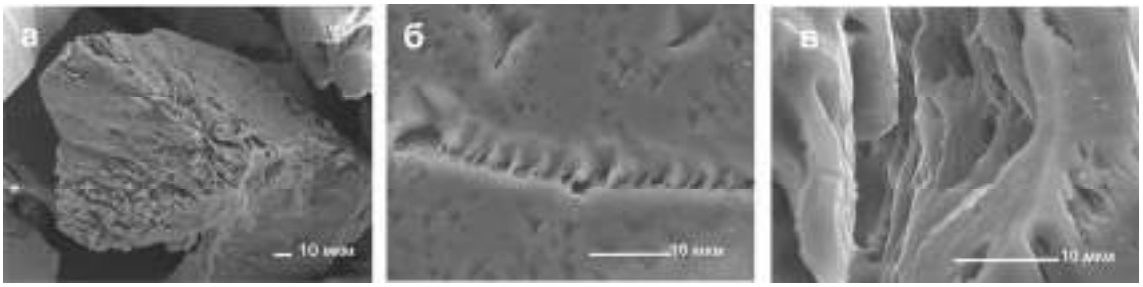


Рис. 3. Электронно-микроскопические изображения поверхности зерен гигантозернистого слабопрозрачного кварца после обработки горячим хлорированием (25% -р-р HCl, 1000ºС)

Для сравнения под электронным микроскопом нами изучены зерна двух сортов кварцевой крупки IOTA (рис. 4). Обращает на себя внимание сильно протравленная поверхность зерен кварца IOTA-STD, содержащая множественные следы растворения включений: крупных, возможно, слюд и мелких, подобных тем, что мы наблюдали на протравленной поверхности зерен гигантозернистого и мелкозернистого жильного кварца. Следовательно, исходный кварцевый материал для концентрата IOTA-STD был достаточно загрязнен минеральными примесями, эффективно извлеченными в процессе очистки. Зерна кварцевой крупки сорта IOTA-4 выглядят иначе: имеют больше гладких, почти нетронутых травлением поверхностей, с острыми краями граней, что свидетельствует, видимо, об исходно более совершенном в отношении чистоты кварце.

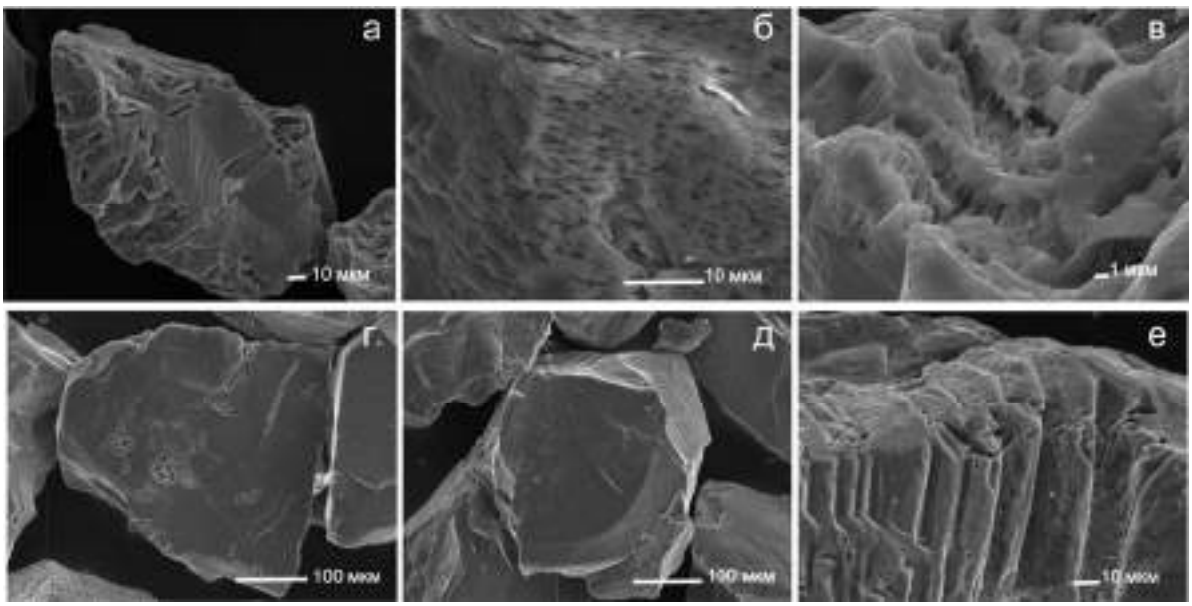


Рис. 4. Электронно-микроскопические изображения поверхности зерен кварцевой крупки фирмы ЮНИМИН (США): а–в – сорт IOTA-STD; г–е – сорт IOTA-4

Данные газовой хроматографии показали, что содержание газовой фазы, выделенной при нагревании гигантозернистого слабопрозрачного кварца после горячего хлорирования снижается более чем в 10 раз – с 256 до 19.4 ppm, из которых 19 ppm – составляют пары воды (табл. 4). Такое снижение содержания элементов-примесей связано с высокотемпературной (1000°С) обработкой кварца, при которой происходит растрескивание газовожидких включений. Газохроматографическое исследование крупки кварца JOTA-STD свидетельствует о том, что при ее нагревании до 1000°С содержание выделяющихся газов примерно в 3 раза выше, чем в обработанном горячим хлорированием приполярноуральском слабопрозрачном кварце.

Таблица 4. Состав газовой фазы, выделившейся из гигантозернистого слабопрозрачного кварца при нагревании до 1000ºС, ppm

Этап обработки кварца	H_2O	CO_2	CO	N_2	H_2	∑
Исходный	252	3.5	0.3	0	0	256
После HF	219	1.6	0.3	0	0	221
После горячего хлорирования	19	0.2	0.2	0	0	19.4
IOTA-STD	58	5.5	3.2	0.61	0.07	67.4

Примечание. Анализы выполнены в ИГ Коми НЦ УрО РАН на газовом хроматографе «Цвет-800».

Важное значение при качественно-технологической оценке кварцевого сырья имеют сведения об элементах-примесях, входящих в кристаллическую решетку кварца. Современные методы обогащения не позволяют пока извлекать такие примеси, поэтому их количественная оценка задает предельную чистоту сырья, достигаемую после удаления из него всех других форм примесей. Методом электронного парамагнитного резонанса нами оценено содержание в кварце структурных примесей алюминия и германия, относящихся к доминирующим изоморфным примесям в природном кварце. Их определение основано на регистрации и оценке концентрации связанных с ними парамагнитных алюминиевых $[AlO_4]^0$- и германиевых $[GeO_4/Li^+]^0$-центров [11]. Измерения нами выполнены на серийном радиоспектрометре X-диапазона SE/X2547 (RadioPAN, Польша) в порошковых препаратах кварца по известной методике [13]. Результаты оценки содержания $[AlO_4]^0$ и $[GeO_4/Li^+]^0$-центров в различных типах кварца приведены в таблице 5. Установлено, что наименьшее содержание $[AlO_4]^0$ и $[GeO_4/Li^+]^0$-центров, и, следовательно, структурных примесей алюминия и герамания характерно для гранулированного кварца, немного больше их содержится в гиганто-зернистом слабопрозрачном кварце, а наибольшие значения отмечены в прозрачном, стекловидном кварце и горном хрустале, что согласуется с результатами ранее проведенных исследований [7, 10]. Сопоставление данных о содержании парамагнитных центров в приполярноуральском гидротермальном кварце и в кварцевых концентратах (JOTA-STD и JOTA-4) фирмы ЮНИМИН, позволяет заметить, что среди промышленных типов приполярноуральского кварца отмечается кварц с незначительным содержанием алюминиевых центров, равным или значительно более низким, по сравнению с содержанием таких центров в эталонном JOTA кварце. К сожалению, содержание структурных элементов-примесей пока не поддается точной количественной оценке, что не позволяет оценить их долю в общем содержании примесей [5].

Таблица 5. Содержание примесных парамагнитных центров в основных промышленных типах кварца Приполярного Урала и кварцевых концентратах фирмы ЮНИМИН

Характеристика кварца	Число проб	$[AlO_4]^0$, усл.ед.	$[GeO_4/Li^+]^0$, усл. ед.
Гигантозернистый слабопрозрачный	31	12–41 / 22	0.03–0.5 / 0.2
Гигантозернистый прозрачный (реликты в слабопрозрачном кварце)	9	17–51 / 39	0.2–0.5 / 0.4
Гигантозернистый стекловидный	7	30–66 / 52	0.3–0.4 / 0.3
Гранулированный	15	1–36 / 19	0–0.1 / 0.05
Мелкозернистый	11	7–23 / 13	0–0.4 / 0.2
Дымчатые кристаллы горного хрусталя	12	15–63 / 33	0.2–0.7 / 0.4
Сорт IOTA-4	1	42	0.15
Сорт IOTA-STD	1	39	0.07

Примечание. Измерения выполнены в ИГ Коми НЦ УрО РАН на радиоспектрометре SE/X-2547 (RadioPAN, Польша). Активация парамагнитных центров осуществлялась предварительным отжигом проб при 500°С и облучением: дозой 30 Мрад для $[AlO_4]^0$,0.5 Мрад для $[GeO_4/Li^+]^0$.

Результаты исследований свидетельствуют о широких вариациях содержания структурных и неструктурных элементов-примесей в различных типах жильного кварца Приполярноуральской провинции. Наиболее низкое содержание примесей характерно для гранулированного и высокопрозрачного крупнозернистого кварца. Гигантозернистый слабопрозрачный кварц, составляющий основную часть промышленных запасов, отличается повышенным содержанием газово-жидких включений, в состав которых входят натрий, калий, кальций. В ходе глубокого обогащения, включающего горячее хлорирование, происходит существенное понижение этих примесей и возрастание качества сырья.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Jung L.* High purity natural quartz. V.1. // Quartz Technology. Inc. New Jersey. 1992. 550 с.
2. *Бурьян Ю.И., Борисов Л.А., Красильников П.А.* Кварцевое сырье – важнейший вид минеральных ресурсов для высокотехнологичных отраслей промышленности // Разведка и охрана недр. 2007. №.10. С. 9–12.
3. *Данилевская Л.А., Скамницкая Л.С.* Микропримеси в кварце и их влияние на степень очистки при обогащении. // Материалы II Российского семинара по технологической минералогии. Петрозаводск: ИГ КарНЦ РАН, 2007. С. 128-135.
4. *Крейсберг В.А., Ракчеев В.П., Серых Н.М., Борисов Л.А.* Диагностика газово-жидких примесей в кварце масс-спектрометрическим методом // Разведка и охрана недр. 2007. №10. С. 12–18.
5. *Крылова Г.И.* Вопросы надежности идентификации форм и количественных содержаний элементов-примесей в природных кварцах. Материалы II Российского семинара по технологической минералогии. Петрозаводск. Кар НЦ РАН, 2007. С. 104–128.
6. *Кузнецов С.К., Лютоев В.П., Котова Е.Н., Шанина С.Н.* Приполярноуральская кварцевожильно-хрусталеносная провинция и перспективы поисков месторождений особо чистого кварца // Разведка и охрана недр. 2007. №.10. С. 36–43.
7. *Кузнецов С.К., Лютоев В.П.* Закономерности распределения примесных парамагнитных центров в кварце гидротермальных жил. Научные доклады / Коми научный центр УрО РАН. 1993. Вып. 309. 16 с.
8. *Кузнецов С.К.* Жильный кварц Приполярного Урала. СПб.: Наука, 1998. 203 с.
9. *Кузьмина Н.И.* Критерии определения пределов обогатимости различных природных типов кварцевого сырья // Разведка и охрана недр. 2007. №.10. С. 49–51.
10. *Лютоев В.П.* Парамагнитные центры в кварце хрусталеносных жил (Приполярный Урал): Автореф. дис. канд. геол.-мин. наук. Казань: Изд-во КГУ, 1991. 16 с.
11. *Раков Л.Т., Миловидова Н.Д., Моисеев Б.М., Огурцов В.Г.* Новый метод оценки кварцевого сырья // Разведка и охрана недр. 1993. №7. С. 36–38.
12. *Серых Н.М., Борисов Н.М., Гулин Е.Н., Кайряк А.Д.* О перспективах использования МСБ кварцевого сырья России в промышленности высоких технологий // Разведка и охрана недр. 2003. № 1. С. 17–20.
13. Экспрессное определение методом ЭПР содержаний изоморфных примесей в образцах кварцевого сырья: Методические рекомендации. М.: ВИМС, 1991.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ И МИНЕРАЛОГО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА РАЗЛИЧНЫХ ФОРМАЦИОННЫХ ТИПОВ СЕРПЕНТИНИТОВ КАРЕЛИИ

Фролов П.В., Лебедева Г.А., Ильина В.П., Попова Т.В., Соколов В.И.

Учреждение Российской академии наук Институт геологии КарНЦ РАН, Петрозаводск

Введение

Серпентинсодержащие породы представляют собой комплексное минеральное сырье. Существующие в настоящее время технологии позволяют использовать как серпентиниты, так и продукты их переработки в металлургической, огнеупорной, стекольной, керамической, химической и других отраслях промышленности, триботехнике, а также в сельском хозяйстве.

Целью данной работы является изучение серпентиновых пород Карелии различных формационных типов и предварительная их геологическая и минералого-технологическая оценка для выявления областей практического применения. Рассматриваются серпентинизированные ультрамафиты объектов Аганозеро, Светлоозеро, Хаутаваара, Вожемский участок, Таловейс, термообработанные серпентиниты массива Ханкус и участка Кропотнаволок (рис. 1).

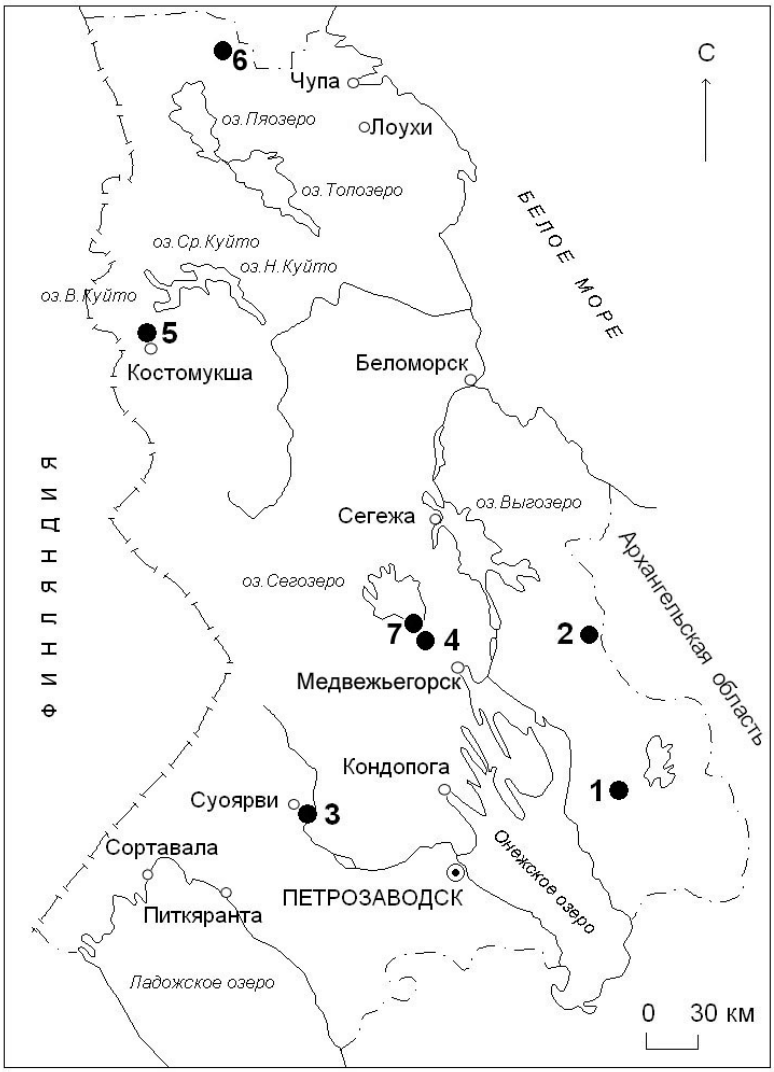


Рис. 1. Схема размещения участков серпентинизированных ультрамафитов: 1 – Аганозеро, 2 – Светлоозеро, 3 – Хаутаваара, 4 – Вожемское, 5 – Таловейс, 6 – Ханкус, 7 – Кропотнаволок

Серпентин и его свойства

Серпентиновые минералы относятся к группе водных силикатов магния и отвечают химической формуле $3MgO{\times}2SiO_2{\times}2H_2O$ [6]. По кристаллической структуре серпентин относится к сложным минералам. Основные минералы группы: хризотил, лизардит, антигорит. Имеют, главным образом, структурные различия,

в ряде случаев определяющие области практического использования. Содержание окислов в серпентине следующее, вес. %: MgO - 43,0; SiO_2 - 44,1 и H_2O - 12,9; соотношение между компонентами колеблется в незначительных пределах. В виде примесей всегда присутствуют окислы железа FeO и Fe_2O_3, а также NiO. Цвет серпентина от темно-зеленого до зеленовато-черного, твердость 2,4-3,0, плотность 2,5-2,7 г/см^3, прочность на сжатие порядка 400-625 кг/см^2. Серпентин обладает способностью удерживать 10-13% химически связанной воды при высоких температурах (~до 500°С).

Формационные типы

Серпентинсодержащие породы распространены в Карелии, являясь продуктами автометаморфического и метасоматического преобразования мафит-ультрамафитов гранит-зеленокаменной области Карельского кратона. По генезису серпентиниты подразделяются на следующие формационные типы: серпентинизированные ультрамафиты *эффузивной* (лавовой) и *интрузивной* (расслоенные и недифференцированные интрузии) фаций магматизма.

Значительное распространение имеют серпентинизированные коматииты, так как ультраосновные лавы являются основой геологических разрезов зеленокаменных структур. К таким объектам относятся серпентиниты Костомукшской структуры, Вожемское проявление, объект Кропотнаволок Сегозерской площади, серпентинизированные перидотитовые коматииты Хаутаваарской структуры и другие, к ним также можно относить серпентиниты Светлоозерской субвулканической интрузии Каменноозерской структуры Восточной Карелии.

Серпентиниты эффузивной фации ультрамафитов в ряде случаев являются вмещающими породами для медно-никелевых проявлений, залежей талькового сырья (Светлоозерский объект и другие).

Аганозерско-Бураковский масссив является типичным представителем ультрамафит-мафитовых расслоенных интрузий, распространенных в восточной части Фенноскандинавского щита. Несет хромовую и платиновую минерализации.

Зеленокаменные структуры могут включать недифференцированные интрузии ультраосновного состава, как правило, серпентинизированные. Примером является пластовая интрузия в районе озера Ханкусъярви Лоухского района (массив Ханкус). Мелкомасштабные тела имеют место в пределах Костомукшской, Каменноозерской и других структурах.

Общие геологические сведения об объектах

Ультрамафиты нижнепротерозойской Аганозерско-Бураковской расслоенной интрузии являются вмещающими породами, в первую очередь, для хромовых руд. Серпентиниты Аганозерского массива залегают в основании хромитового горизонта на глубину до 900 м. Верхний горизонт серпентинитов Аганозерского массива (20-70 м) представлен массивными породами, более глубокие горизонты - рыхлыми разностями (кемиститами). Размер интрузива 50×13-16 км, глубина залегания подошвы до 3,5-7 км, форма лополитообразная, овальная, внутреннее строение синклиналеподобное (рис. 2). Характерна высокая степень дифференцированности и присутствие стратиформных хромитовых залежей. Выделяется пять зон пород расслоенной серии (сверху вниз): магнетитовых габбро-диоритов, габбровая, габбронoритовая, переходная, ультрамафитовая. Возраст интрузива 2,45 млн. лет [11].

Светлоозерская субвулканическая интрузия, площадью около 9 км^2, располагается в южной части Каменноозерской верхнеархейской зеленокаменной структуры. Интрузия относится к Вожминской группе никеленосных дифференцированных массивов лопия, приуроченных к основанию верхнеархейской осадочно-вулканогенной толщи вожминской серии - кумбуксинской свите. В составе последней широко развиты горизонты ультраосновных лав, являющиеся, вероятно, комагматами таких массивов. Светлоозерская субвулканическая интрузия представлена Западно-Светлоозерским и Восточно-Светлоозерским массивами (рис. 3). На современном денудационном срезе они находятся на расстоянии до 0,8 км друг от друга и разделяются дислоцированной толщей туффитов средне-кислого состава. На глубине восточная часть интрузии соединяется с западной, где, вероятно, находится ее корневая часть - магмоподводящий канал. В обрамлении обоих массивов установлены горизонты коматиитов [16, 20].

В разрезах зеленокаменных структур Ведлозерско-Сегозерского верхнеархейского пояса преобладают вулканиты коматиит-базальтовой и известково-щелочной серии, формирующие вулканические постройки центрального типа [2]. Часть разреза Хаутаваарской структуры наблюдается в отдельных обнажениях в районе ж/д станции Хаутаваара (Суоярвский район) (рис. 4). Эффузивная фация представлена семью потоками лав перидотитовых, базальтовых коматиитов и их туфами [4]. *Перидотитовые коматииты серпентинизированы.* Породы вцелом однородные, зеленовато-синевато-серые, с поверхности до коричневато-бурых, тонкозернистые массивные, с зонами карбонатизации. В вертикальных стенках обнажений характерна поверхность "хлебной корки".

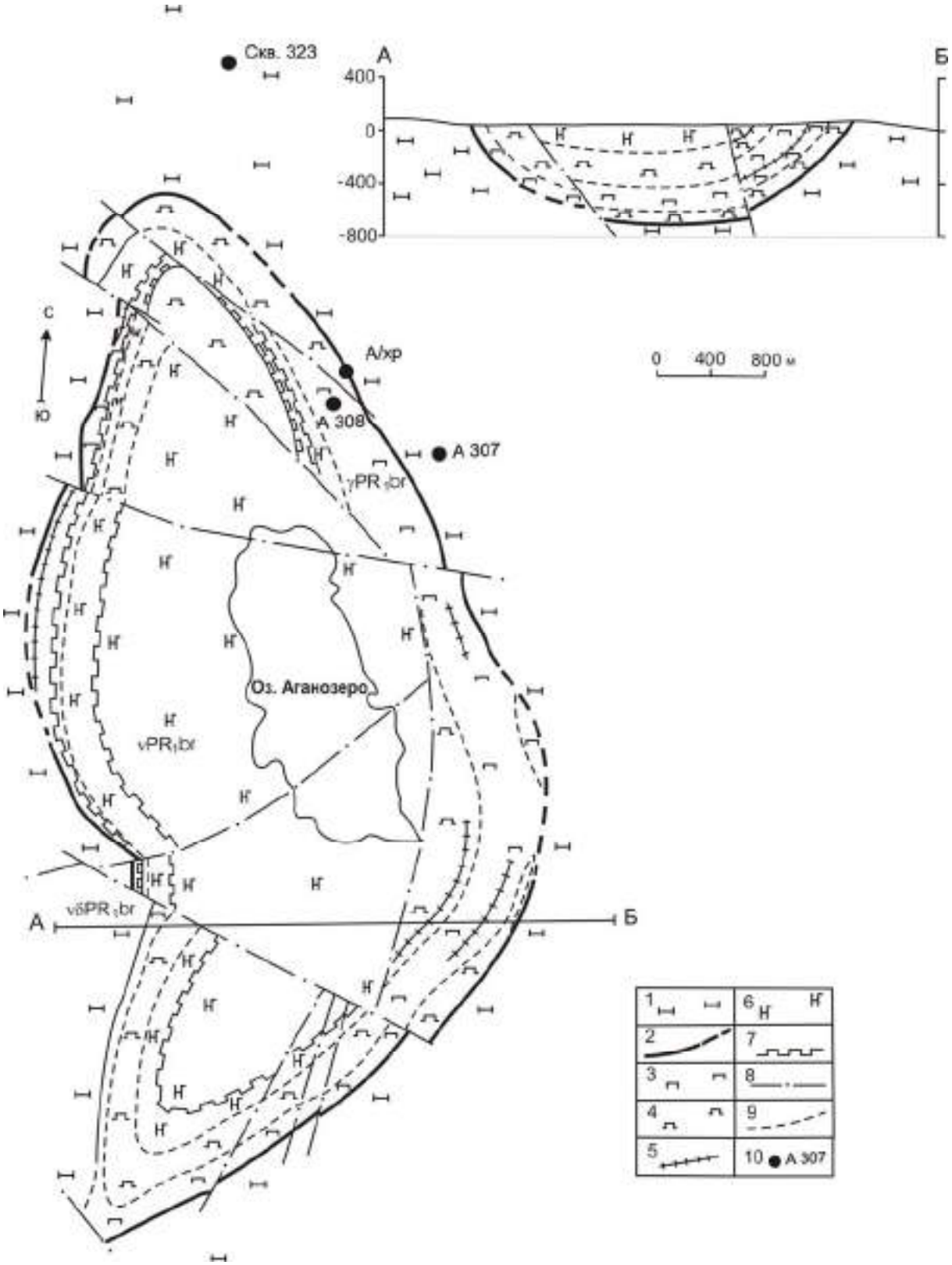


Рис. 2. Схематический геологический план Аганозерского месторождения хромовых руд (Логинов, 1995 [14]), схематический геологический разрез по линии А-Б: нижний протерозой, бураковский комплекс расслоенных интрузий: 1 - ультраосновная зона, перидотиты, 2 – главный хромитовый горизонт (ГХК) в кровле; пироксенитовая зона, клинопироксениты, в т.ч.:3 - оливиновые, 4 - вебстериты, 5 - прослои верлитов; габбронoритовая зона: 6 - габбронориты, 7 - горизонты и линзы вебстеритов; 8 - тектонические нарушения; 9 - геологические границы; 10 - места отбора проб и номера

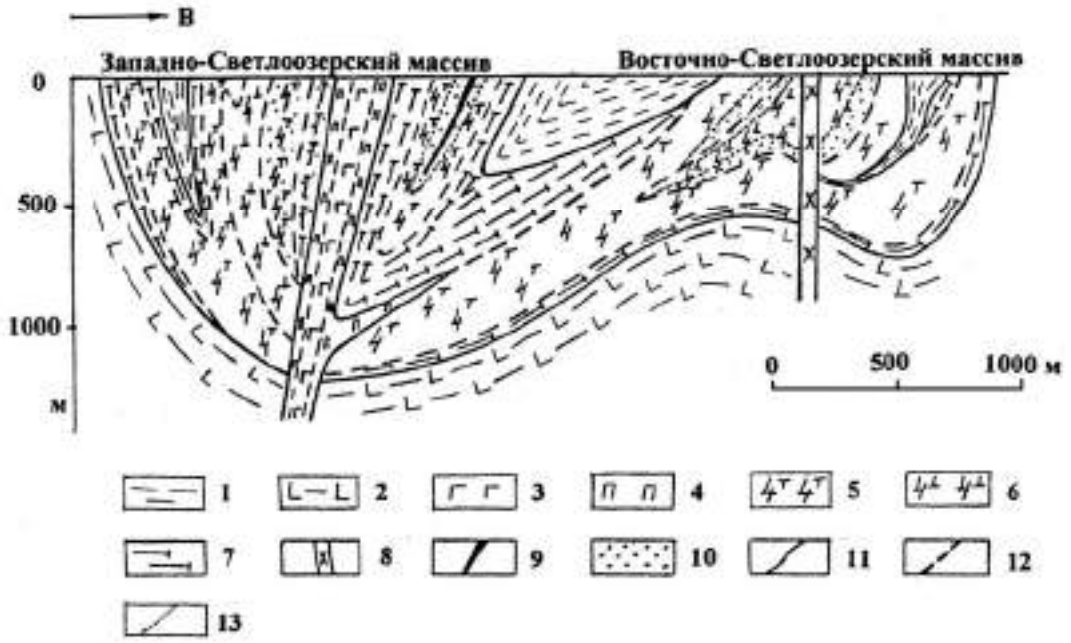


Рис. 3. Схема палеореконструкции Светлоозерской субвулканической интрузии, разрез (составлена по данным В. Н. Фурмана, 1989 г. [19]): 1 - эффузивы, туфы и туффиты кислого состава с подчиненными горизонтами пород средне-основного состава; 2 - сланцеватые и массивные метабазальты коматиитового и толеитового ряда, горизонты измененных перидотитовых коматиитов, туфов основного состава, углеродистых сланцев; 3 - метагаббро; 4 - метапироксениты; 5 - серпентиниты апоперидотитовые преимущественно антигоритового состава; 6 - серпентиниты аподунитовые преимущественно лизардитового состава; 7 - интенсивно измененные ультрамафиты: тальк-карбонатные, карбонат-тальковые, серпентин-карбонат-тальковые, хлорит-тальковые породы, в Восточно-Светлоозерском массиве - со значительными содержаниями тремолита и антофиллита; 8 - дайка субщелочных диоритов; 9 - рядовые прожилковые, прожилково-вкрапленные медно-никелевые руды со средним содержанием никеля по отдельным сечениям более 0,5%; 10 - бедные вкрапленные медно-никелевые руды с содержанием никеля более 0,3%; 11 - границы между разновозрастными породами; 12 - границы между одновозрастными породами; 13 - границы зон вкрапленной минерализации с содержанием никеля более 0,3%

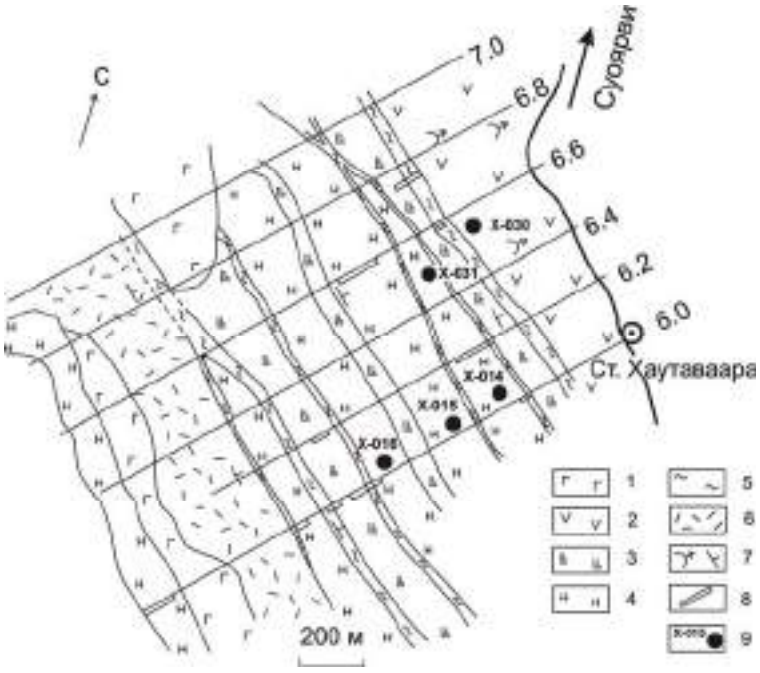


Рис. 4. Геологическая схема участка Хаутоваара (по данным С. А. Светова [4]): 1 - габбро; 2 - пироксенитовые коматииты; 3 - коматиитовые базальты; 4 - перидотитовые коматииты; 5 - графитистые сланцы; 6 - туфы коматиитов, туффиты; 7 - элементы залегания; 8 - канавы; 9 - места отбора проб и номера

На Сегозерской площади (верхнеархейская Сегозерская блоковая структура) имеют место ряд проявлений талькового камня. Одно из них - Вожемское. Вожемский участок расположен в пределах Сайозерской архейской зеленокаменной структуры [18]. Структура сложена осадочно-вулканогенными образованиями семчереченской толщи парандовской серии. Толща залегает среди гранитоидов, представлена амфиболитами, базальтами и серпентинитами. Породы основного состава при картировании выделяются магнитным полем интенсивностью до 1000 нТл. Ультраосновные породы образуют пластообразные крутопадающие (70-90º) тела, сложенные в основном серпентинитами, характеризуются линейно-вытянутыми сильно изрезанными положительными магнитными аномалиями интенсивностью до 14000 нТл. Они переслаиваются с метабазальтами и формируют совместно с ними субмеридионально ориентированные полосы шириной до 1 км. Одна из таких полос была ранее отмечена на Вожемском участке при проведении наземной магнитной съемки. На ней выделена продуктивная полоса ультрамафитов (6×0,8 км), с которой связаны зоны отальковання и залежи тальк-хлоритовых пород. Эта полоса разбита субширотными разломами на отдельные блоки, смещенные относительно друг друга. В пределах указанной полосы выделены три залежи горшечного камня (тальк-карбонат-хлоритовые породы), которые отличаются содержанием талька, хлорита, амфибола и серпентина. Вмещающими для тальксодержащих образований породами являются серпентиновые породы. Изучается возможность получения блочного камня из отальковaнных серпентинитов, имеющих хорошие декоративные свойства.

Костомукшская верхнеархейская зеленокаменная структура расположена в западной части Западно-Карельской структурно-формационной зоны. Структура вытянута по длинной оси в северо-восточном направлении более чем на 20 км. Она отличается наиболее полным комплексом лопийских супракрустальных образований. По В.Н. Кожевникову, породы супракрустального комплекса подразделяются на две группы [9]:

1 - ранняя мафическая стратотектоническая ассоциация с возрастом 2849±39 млн. лет, представлена толеитовыми метабазальтами и метакоматиитами (ниемиярвинская и рувинварская свиты);

2 - поздняя - гимольская стратотектоническая ассоциация с возрастом 2795±29 млн. лет, включает кислые вулканогенные, железисто-кремнистые и терригенные образования (нюкозерская толща, шурловарская, суккозерская, костомукшская и сурлампинская свиты).

Юго-западная часть Костомукшской зеленокаменной структуры сложена мафическим и вулканогенно-осадочным комплексами, южное и восточное ее обрамление представлено массивами гранитоидов. Значительную роль в разрезе играют ультраосновные вулканиты, не имеющие широкого развития за пределами указанной части структуры. Супракрустальные образования исследуемой площади по составу, пространственному положению и данным определения абсолютного возраста подразделяются на три толщи: базальтовая, ультраосновная (мафическая СТА), железисто-кремнистая сланцевая (гимольская СТА) [17]. Серпентиновые породы участка Таловейс могут быть одним из видов полезного ископаемого комплексного объекта.

Массив Ханкус представляет собой пластовую интрузию ультрамафитов, смятую вместе с вмещающими породами в синклинальную складку. Общая площадь массива около 4 км^2. В строении проявлена метаморфическая зональность. Контактовая зона представлена каймой хлорит-амфиболовых и карбонатных пород мощностью до нескольких метров. К центру массива породы сменяются 20-100-метровой зоной серпентинитов. Центральная часть сложена гарцбургитами и оливинитами [10]. Серпентиниты зеленовато-светло-серые массивные среднезернистые, с прожилками асбеста. В минеральном составе присутствуют округлые зерна оливина (5-10%) [15].

В западной части мыса Кропотнаволок южного побережья оз.Сегозеро имеет место резкий прямолинейный контакт сильно рассланцованных талькитов (где талька около 85%, с хлоритом и карбонатами) с вмещающими их серпентинитами. Таким образом, на объекте Кропотнаволок произошла серпентинизация при автометаморфизме перидотитовых коматиитов; талькообразование происходило впоследствии по серпентинитам.

Области применения и требования к сырью

На основании патентного поиска, обзора литературы, собственных исследований представлены широкие возможности применения серпентиновых пород (рис. 5).

Возможность использования серпентинитов в различных направлениях определяется постоянством состава, содержанием сопутствующих минералов - магнетита, хлоритов, слюд, карбонатов, определяющих химический состав сырья, а также структурой и агрегатным состоянием серпентиновых минералов. Наиболее однородными по составу и наиболее благоприятными для практического использования являются серпентиниты с минимальным количеством примесей [12].

Для получения огнеупоров и электрокерамики отрицательное воздействие оказывает присутствие в сырье оксидов кальция, алюминия, железа, снижающих огнеупорность и электросопротивление. Вредны примеси карбонатов кальция и хлоритов [1].

Исходя из ТУ, разработанных для серпентин-магнезиальных пород Халиловского железорудного месторождения (Оренбургская область), определены требования к серпентинитам для ряда областей применения [1, 5, 13] (табл. 1).

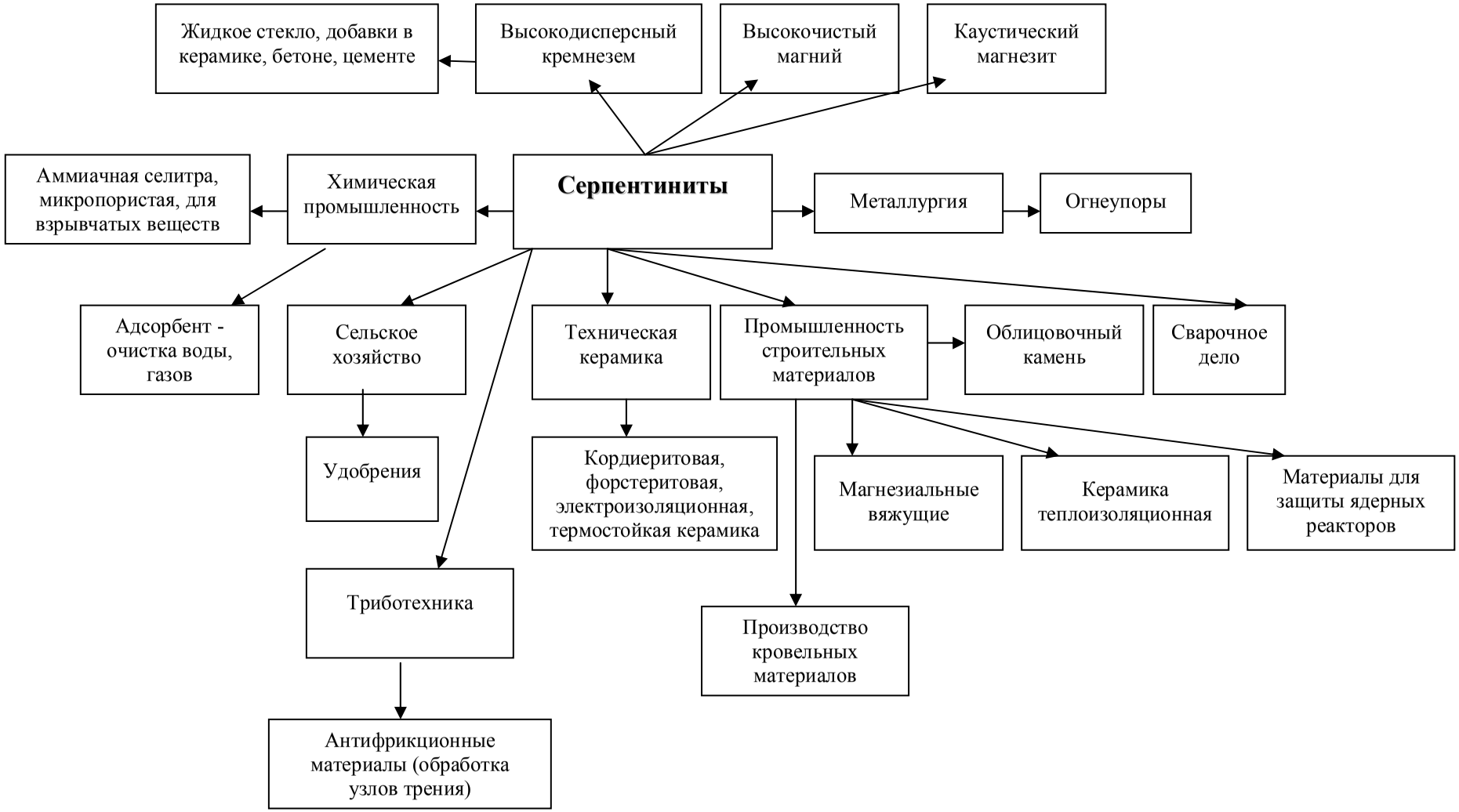


Рис. 5. Области промышленного использования серпентинитов

Таблица 1. Требования к химическому составу сырья для различных областей использования (мас.%)

Область применения	CaO	Al_2O_3	SiO_2	MgO	$FeO+Fe_2O_3$	п.п.п.	H_2O
Форстеритовые огнеупоры	1,5-2	2-3			Не более 6		
Кордиеритовая электрокерамика	0,5-0,8				3,5		
Материалы для металлургии	Не более 2		Не более 38	Не менее 38	Не более 5	Не более 18	
Материалы для биологической защиты ядерных реакторов: засыпка, заполнитель бетона							Не менее 7 Не менее 9-10
Адсорбенты для очистки воды и газов	Не более 2		Не менее 30	Не менее 35	Не более 5	Не более 18	

Например, серпентинит, используемый в качестве биологической защиты ядерных реакторов, должен содержать не менее 7% кристаллизационной воды при использовании в виде засыпки и не менее 9-10% - при использовании его как заполнителя в бетоне. Кроме того, в отличие от других областей применения, большое количество железа в серпентините, используемом в качестве заполнителя бетона, не является недостатком. "Железосерпентиновый" бетон обладает более высоким объемным весом, повышенными защитными свойствами и сохраняет работоспособность при высоких температурах [5].

Режим обжига сырья при производстве термоактивированного серпентинита для получения вяжущих и мелиорантов определяется видом серпентинового минерала, т. к. структурные особенности серпентиновых минералов (хризотила, лизардита, антигорита) влияют на температуру дегидратации.

Минеральный и химический состав исследованных серпентиновых пород

Минеральный состав исследованных пород определен с помощью оптической микроскопии, рентгенофазового анализа, породы дополнительно изучались под электронным микроскопом LSH с приставкой для микроанализа. Рентгенофазовый анализ выполнен на дифрактометре ARL X'TRA с излучением CuKl в области углов 2ө=2-90°; с использованием программы Siroquant для количественного анализа содержания основных минералов в образце. Минеральный состав серпентинитов приведен в табл. 2.

Таблица 2. Минеральный состав серпентинитов

Участок	Минеральный состав
Светлоозеро	Серпентин (преимущественно антигорит) - 70-80%, магнезит, брейнерит - 3-10%, магнетит - 7-10%, пирротин, сульфид никеля, пентландит, титаномагнетит, халькопирит, хромит
Аганозеро, кемистит (средний состав)	Серпентин (преимущественно лизардит) - 78%, карбонаты и гидрокарбонаты - 12%, хлорит, магнетит, хромит, сульфиды железа и никеля
Аганозеро, массивный серпентинит	Серпентин (преимущественно лизардит) - 80-90%, хлорит 5%, магнетит - 5%, апатит, сульфид никеля - ед. зерна
Хаутаваара	Серпентин - 16-30%, хлорит - 28-40%, тремолит - 33-50%, оливин, магнетит, пентландит, хромит
Таловейс	Серпентин - 25-70%, хлорит, тремолит, магнетит, карбонаты
Вожемский	Серпентин - 40%, тремолит - 40%, магнетит - 15%, хлорит, галенит, пирит, пентландит
Ханкус	Серпентин (преимущественно лизардит) – до 80%, оливин – 5-10%, магнетит, хлорит, карбонат
Кропотнаволок	Серпентин – до 80%, тальк, хлорит, карбонат, магнетит

Наиболее высокие содержания серпентина (70-80%) отмечаются в породах Светлоозерского и Аганозерского участков. Содержание хлорита не превышает 5%, тремолит практически отсутствует. Сопутствуют карбонаты магния, магнетит, сульфиды железа и никеля. Согласно данным дифференциально-термического анализа (рис. 6 в), серпентин в Светлоозерских серпентинитах относится к антигориту, для которого характерен эндоэффект в области 700-830°С и слабый экзоэффект при 850-880°С [7]. В серпентинитах

Аганозерского месторождения серпентин, входящий в состав как массивного серпентинита, так и кемистита, относится к лизардиту, характеризующемуся сильными экзоэффектом при 830-865°С и эндоэффектом при 645-660°С (рис. 6 а, б).

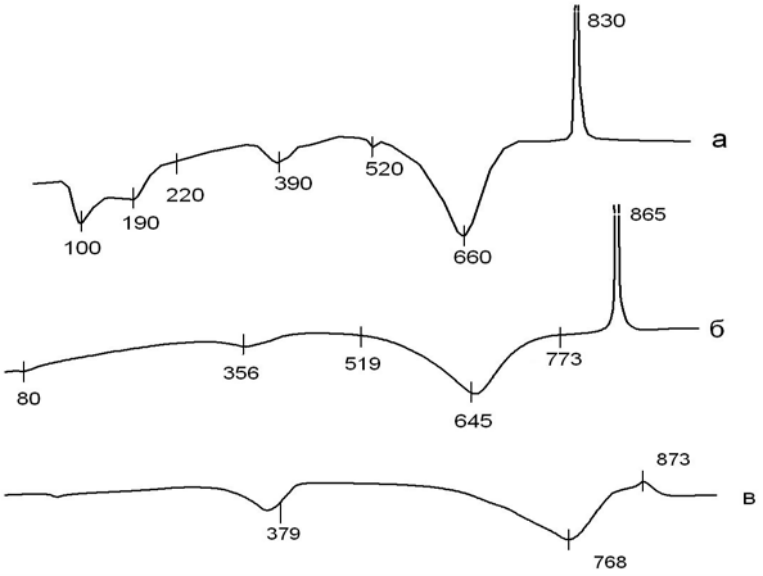


Рис. 6. Дериватограммы серпентинитов: а - кемистит, б - массивный серпентинит Аганозерского объекта; в - серпентинит Светлоозерского объекта

Зерна магнетита в породах Светлоозерского участка имеют размер от 0,01 до 0,4 мм, при этом преобладают наиболее крупные зерна. Магнетит располагается, главным образом, по границам серпентиновых агрегатов (рис. 7 а).

Зерна магнетита в серпентините Аганозера имеют размеры от 0,01 до 0,2 мм, расположены как между агрегатами серпентина, так и внутри них, часто в виде микровключений (рис. 7 б). Размер и характер распределения магнетитовых зерен оказывает влияние на возможность получения из серпентинитов маложелезистых концентратов для огнеупоров и электрокерамики.

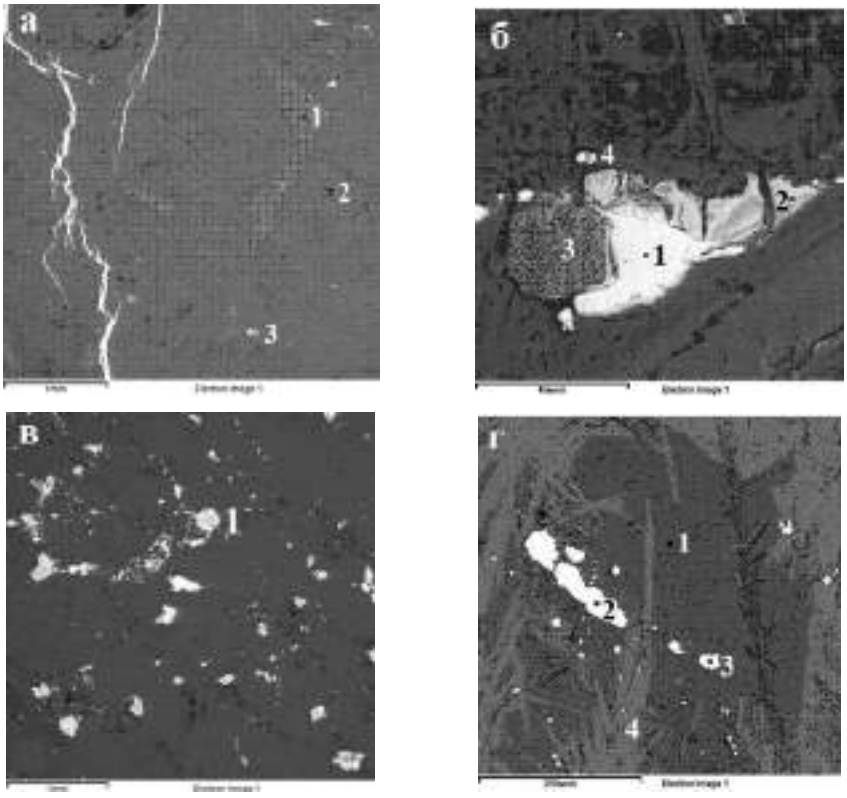


Рис. 7. Электронное изображение включений магнетита в серпентинитах: Аганозеро (а - 1-хлорит, 2-серпентин, 3- магнетит; б – миллерит, 2- магнетит, 3- апатит, 4-пентландит). Светлозеро (в – 1 – магнетит; г - 1- брейнерит, 2,3- магнетит, 4-серпентин

Серпентиновые породы участков Хаутаваара, Таловейс и Вожемского, относящиеся к эффузивной фации ультрамафитов, содержат от 16 до 70% серпентина, с хлоритом, тремолитом, карбонатами. Рудные минералы представлены, главным образом, магнетитом, присутствуют сульфиды железа и никеля.

Различия в минеральном составе исследованных пород отражаются на их химическом составе (табл. 3). Кемиститы и серпентиниты Аганозерского участка наиболее богаты магнием (36-38%) и содержат незначительное количество примесей Al_2O_3 (0,1-0,5%) и CaO (0,24-0,5%). Средний состав Светлоозерских серпентинитов (по 30 пробам) также показывает достаточно высокое содержание MgO (34%) и малое количество примесей Al_2O_3 (0,2-3%) и CaO (0-2%). Породы остальных участков характеризуются более низким содержанием MgO (25,7-35,35%) и значительно более высоким содержанием Al_2O_3 (3-6%) и CaO (2,9-5,8%).

Таблица 3. Химический состав серпентиновых пород, %

Участок	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	Cr_2O_3	NiO	CO_2	п.п.п.
Светлоозеро: (по 8 пробам)	33,7-37,9	0,08-0,19	0,21-3,05	4,6-8,47	3,33-7,75	0,09-0,2	34,38-38,18	0-2,04	0,01-0,03	<0,01	0,03-0,08	0,3-0,88	0,17-0,47	1,31-4,6	10,6-14,94
Светлозеро (среднее по 30 пробам)	32,85	0,05	0,78	12,3		0,64	34,32	0,64							18,41
Аганозеро: массивные серпентиниты (среднее по 16 пробам)	34,06	0,01	0,51	10,02	2,03	0,12	35,69	0,5	0,03	0,02	0,03	0,3	0,38	0,57	17
Аганозеро: кемиститы (среднее по 40 пробам)	32,59	0,02	0,1	9,8	3,78	0,14	37,16	0,24	0,03	0,02	0,03	0,38	0,42	0,66	15,03
Хаутаваара (по 5 пробам)	41,66-42,6	0,25-0,31	4,52-6,12	2,34-4,75	4,6-6,4	0,137-0,174	27,67-29,59	3,68-5,81	0,04-0,13	0,01-0,04	0,07-0,11		0,125-0,16		6,55-8,17
Таловейс (по 4 пробам)	36,6-42,4	0,2-0,35	2,98-6,59	1,98-4,8	3,91-6,46	0,111-0,134	27,22-35,35	3,94-5,4	0,01-0,06	<0,01	0,02-0,03	0,19-0,28	0,176-0,264	1,11-7,23	8,34-11,8
Вожемское (по 2 пробам)	38,28-42,96	0,22-0,4	4,33-5,11	6,55-6,75	8,76-8,88	0,147-0,154	25,68-26,11	2,93-5,15	0,01-0,04	0,01-0,04	<0,01	0,26	0,16		6,88-9,91
Ханкус (среднее по 9 пробам)	33,99	0,12	0,50	7,30	2,06	0,19	40,84	-	0,06	-	0,034	0,25	0,20		14,57
Кропотнаволок (по одной пробе)	39,66	0,24	3,8	3,24	9,41	0,164	32,08	0,49	0,03	-	0,07	-	0,136	-	10,39

Средние составы серпентинитов объектов Светлоозеро, Аганозеро, Ханкус приведены по данным публикаций [3, 16, 10].

Данные по термообработке серпентинитов разных формационных типов

Некоторые перспективные направления использования серпентинитов связаны с возможностью получения материала при термообработке. Для правильной интерпретации результатов изучения свойств термообработанных серпентинитов необходимо знание процессов, происходящих в них при нагревании. Для этой цели проведены рентгенографические исследования природных и термообработанных серпентинитов массива Ханкус (Лоухский район) и участка Кропотнаволок (Медвежьегорский район) [15]. Образцы в виде порошка получены обжигом серпентинитов при температурах до 1250°С с выдержкой их при фиксированных температурах в течение трех часов. В состав пород входит до 80% серпентина.

Значения коэффициентов теплопроводности природных серпентинитов обоих проявлений близки и составляют приблизительно 2,4 Вт/(м×град).

Физико-механические свойства серпентинитов участка Кропотнаволок в значительной степени зависят от температуры их обработки (табл. 4). Зависимости показателей плотностных свойств серпентинитов данного месторождения от температуры обработки аналогичны соответствующим зависимостям их для серпентинитов массива Ханкус: с ростом температуры обжига до температур 900-1000°С объемный вес образцов уменьшается, пористость и водопоглощение возрастают, при дальнейшем повышении температуры обработки наблюдается обратная зависимость соответствующих показателей свойств.

Особенностью зависимости теплопроводности серпентинитов проявления Кропотнаволок от температуры их обжига является то, что при температурах выше 1000˚С, при уменьшении пористости, продукты обжига сохраняют низкие значения теплопроводности, в отличие от термообработанных серпентинитов проявления Ханкус.

Для продуктов низкотемпературного обжига серпентинитов (до 500°С) наблюдается зависимость коэффициента теплопроводности от температуры нагрева, характерная для кристаллических тел - уменьшение λ от температуры нагрева. Такая же зависимость наблюдается и для серпентинитов, обожженных при температурах 1200°С и выше.

Для обожженных серпентинитов при температурах 500-1100°С устанавливается зависимость $\lambda=f(t_{н.})$, характерная для аморфных тел, когда увеличивается теплопроводность с ростом температуры нагрева. Математическая обработка результатов зависимостей коэффициента теплопроводности от температуры нагрева показывает, что они, при довольно высоких значениях коэффициентов корреляции R, подчиняются закону:

$\lambda=A+B\cdot t_н$,

где А и В - постоянные коэффициенты, характеризующие материал;

$t_н$ - температура нагрева.

Угол наклона данных зависимостей к оси температур характеризует степень кристалличности материалов, полученных термообработкой серпентинитов. Для данной прямолинейной зависимости коэффициент "В" (его знак и величина) будет характеризовать соотношение между количеством образовавшихся кристаллической и аморфной фаз (табл. 5). С увеличением температуры обжига до 1000°С содержание аморфной фазы возрастает (степень кристалличности уменьшается), при дальнейшем увеличении температуры обработки серпентинитов степень кристалличности за счет перекристаллизации возрастает. Это указывает на то, что температуры около 1000°С являются наиболее оптимальными для спекания образцов из серпентинитов и мелкие фракции их могут быть использованы для изготовления высокоэффективных изделий методом прессования и последующим обжигом.

Таблица 4. Физико-механические характеристики термообработанных серпентинитов участка Кропотнаволок

Температура обжига, °С	Объемный вес, г/см^3	Водопоглощение, %	Эффективная пористость, %	Прочность на сжатие, МПа
100	2,76	0,13	0,43	77-114
				93
500	2,76	0,14	0,38	42-141
				75
600	2,77	0,10	0,78	38-84
				63
700	2,58	4,52	11,57	67-124
				80
800	2,54	7,81	19,82	60-163
				94
900	2,53	8,48	21,53	104-200
				148
1000	2,58	9,21	23,68	47-150
				83
1100	2,75	6,07	16,80	40-195
				155
1200	3,00	3,00	9,25	53-160

Таблица 5. Параметры, характеризующие изменение коэффициентов теплопроводности термообработанных серпентинитов массива Ханкус от температуры их нагрева

Параметры	Температура обжига, С							
	25	600	700	800	900	1000	1100	1200
λ25 ˚С, Вт/(м·×К)	2,41	0,89	0,88	0,85	0,75	0,60	1,38	2,06
λ125 ˚С, Вт/(м×К)	2,35	0,96	0,81	0,86	0,79	0,6	1,40	1,95
А	2,44	0,88	0,87	0,84	0,73	0,58	1,98	2,08
$B\cdot10^{-4}$	-13,72	5,77	4,94	3,91	7,20	6,71	2,11	-7,08
R	0,94	0,99	0,87	0,98	0,99	0,99	0,78	0,79

Примечание: λ 25°С - определены методом динамического разогрева; λ′25 °С - измерены стационарным сравнительным методом.

Технологические исследования

Особенности минералогического и химического состава обусловливают ограничение для использования серпентинитов эффузивной фации ультрамафитов в целом ряде технологий (получение магния, огнеупоров, компонентов шихт в металлургии и др.). Серпентиниты Светлоозерского и Аганозерского месторождений по содержанию MgO, CaO, SiO_2, Al_2O_3 отвечают требованиям к сырью для огнеупоров, электрокерамики, жаростойких цементов, для использования в металлургии, однако содержат повышенное количество оксидов железа, поэтому применение этих пород в данных направлениях связано с необходимостью получения маложелезистых концентратов.

По содержанию конституционной воды (входящей в состав п.п.п.) серпентиниты данных месторождений пригодны для биологической защиты ядерных реакторов, при этом высокие содержания оксидов железа в них являются положительным фактором.

В ИГ КарНЦ РАН проведены исследования по обогащению серпентинитов Светлоозерского и Аганозерского месторождений. Методом магнитной сепарации из пробы Светлоозерского серпентинита (С-8) получен концентрат, содержащий 3,75% оксидов железа [8]. Из Аганозерского серпентинита и кемистита маложелезистый концентрат получить не удалось вследствие присутствия в зернах серпентинита микровключений магнетита, а также вхождения железа в кристаллическую решетку серпентина (до 6%, по аналитическим данным).

С использованием серпентинового концентрата Светлоозерского месторождения разработан состав и получены образцы кордиеритовой керамики с электроизолирующими свойствами и низким коэффициентом термического расширения. Основные характеристики керамики находятся в пределах требований к пористым кордиеритовым материалам [13]: диэлектрическая проницаемость - 2,97 отн. ед.; удельное электрическое сопротивление - $\rho=10^{8,1}$ Ом×см (lg ρ=8,1); диэлектрические потери - tg δ=0,04; плотность - 2,08 г/см^3, водопоглощение - 12%; термический коэффициент линейного расширения при нагреве от 20 до 400°С - ТКЛР=$1,1\times10^{-6}$ °С$^{-1}$.

Необогащенный кемистит Аганозера применим для получения термостойкой кордиеритовой керамики. Получены образцы керамики со следующими свойствами: плотность - 1,89-2,1 г/см^3, пористость открытая - 11,7-21,1%, термостойкость - 1000°С, ТКЛР - $(2,3\text{-}2,6)\times10^{-6}$ °С$^{-1}$.

В настоящее время проводятся исследования необогащенных серпенитинитов Аганозера в качестве сырья для получения теплоизоляционных материалов для тепловых агрегатов.

В период проведения геологоразведочных работ на Аганозерском месторождении выполнены технологические исследования кемиститов как сырья для получения магния и никеля. Среднее содержание NiO в породах составляет 0,38%; он содержится, главным образом, в серпентине, но присутствует также и в других минералах. По содержанию MgO кемиститы приближаются к магнезиту (36-42% и 45-50% соответственно) и являются ценным сырьем высокочистого MgO для металлургии, а также сульфата никеля.

Технологическая схема переработки кемиститовых комплексных никель-магнезиальных руд Аганозерского месторождения включает выщелачивание руды, очистку раствора от железа, сорбцию никеля на ионитах, осаждение сульфата магния, его термическое разложение до оксида магния. Товарными продуктами являются оксид магния (MgO 96-98%) и водный сульфат никеля (Ni 21-27%). Геолого-экономические расчеты предприятия по производству оксида магния и никеля ориентировались на производительность карьера по руде 2440 т/год. Выход ценных продуктов: 96-250 кг/т MgO и 11,5 кг/т сульфата никеля [3].

Предварительные исследования серпентинитов Хаутаваары указывают на перспективность их применения для сварочного дела.

Выводы

Таким образом, на основании геологических и минералого-технологических исследований серпентинитов различных формационных типов выявлено, что серпентиниты Аганозерского и Светлоозерского объектов являются наиболее перспективными для получения без обогащения термостойкой керамики, теплоизоляционных строительных материалов, сульфата никеля, оксида магния, высокодисперсного кремнезема, мелиорантов, материалов для биологической защиты ядерных реакторов.

Кроме того, обогащенные Светлоозерские серпентиниты могут быть пригодны для получения электроизоляционной керамики, огнеупоров, адсорбентов.

Серпентинсодержащие породы эффузивной фации ультрамафитов ряда объектов (Вожемское, Таловейс, Хаутаваара) имеют ограниченное применение вследствие недостаточно высокого содержания серпентина. Они могут быть использованы в качестве наполнителя строительной керамики, как сварочные материалы, а также для получения плавленых фосфатно-магниевых удобрений, и в качестве декоративного и облицовочного камня.

Серпентинизированные ультрамафиты нередко являются вмещающими для различных полезных ископаемых – медно-никелевых, хромовых руд, золоторудной минерализации, тальковых руд, талькового камня и некоторых других. В таких случаях объекты серпентинсодержащих пород возможно рассматривать как комплексные.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Будников П.П., Балкевич В.Л.* и др. Химическая технология керамики и огнеупоров. М.: изд. литературы по строительству, 1972. 551 с.
2. Вулканические постройки протерозоя Карелии. Л.: Наука, 1978. 154 с.
3. *Горошко А.Ф.* Новый геолого-промышленный тип месторождений комплексного никель-магнезиального сырья в ультрамафитах Карелии // Геология и полезные ископаемые Карелии. Вып.1. Петрозаводск, 1998. С. 24 - 35.
4. Гранит-зеленокаменные системы архея и их поздние аналоги. Материалы научной конференции и путеводитель экскурсий. Петрозаводск, 2009. С. 9–11.
5. *Гришин Н.Н., Крашенинников О.Н., Белогурова О.А., Бастрыгина С.В.* Огнеупоры и жаростойкие бетоны из сырья Кольского полуострова // Формирование основ современной стратегии природопользования в Евро-Арктическом регионе. Апатиты: КНЦ РАН, 2005. С. 206-217.
6. *Дир У.А., Хауи Р.А., Дж. Зусман.* Породообразующие минералы. Том 3. М.: изд. Мир, 1966. 318 с.
7. *Иванова В.П., Касатов Б К. и др.* Термический анализ минералов и горных пород Л.: Недра, 1974, 399 с.
8. *Каменева Е.Е., Лебедева Г.А., Соколов В.И., Фролов П.В.* Исследование вещественного состава и технологических свойств серпентинитов Карелии // Материалы годичного собрания Российского минералогического общества «Современные методы минералого-геохимических исследований как основа выявления новых типов руд и технологии их комплексного освоения». СПб., 2006. С. 22-24.
9. *Кожевников В.Н.* Архейские зеленокаменные пояса Карельского кратона как аккреционные орогены. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2000. 223 с.
10. *Лавров М. М.* Гипербазиты и расслоенные перидотит-габбро-норитовые интрузии докембрия Северной Карелии. Л.: «Наука», 1979. 136 с.
11. *Лавров М.М., Голубев А.И., Трофимов Н Н.* Геохимия и рудоносность Бураковской расслоенной интрузии. // Геология и полезные ископаемые Карелии. Вып. 7. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2004. С. 75-92.
12. *Макаров В.Н.* Минералогические критерии комплексной переработки рудовмещающих гипербазитов. Апатиты, 1989. 94 с.
13. *Масленникова Г.Н., Харитонов Ф.Я., Костюков Н.С., Пирогов К.С.* Технология электрокерамики. М., 1974. 224 с.
14. Минерально-сырьевая база Республики Карелия / Кн. 1. Горючие полезные ископаемые. Металлические полезные ископаемые / Под ред. В.П. Михайлова, В.Н. Аминова. Петрозаводск: Карелия, 2006. 280 с.
15. *Соколов В.И.* Влияние термообработки на теплофизические свойства серпентинитов. // Месторождения индустриальных минералов Фенноскандии: (геология, экономика и новые подходы к переработке и использованию). Петрозаводск, 1999. С. 117–118.
16. *Фролов П.В., Фурман В.Н.* Светлоозерское проявление руд железистого талька — эталонный объект комплексных месторождений зеленокаменных поясов Карелии // Геология и полезные ископаемые Карелии. Вып.6. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2003. С. 58–66.
17. *Фурман В.Н.* Отчет о результатах поисковых работ на золото, проведенных в южной части Костомукшской зеленокаменной структуры в 1988-2001 г.г. Петрозаводск: КГЭ, 2001. Фонды КарТФГИ.
18. *Фурман В.Н., Афонина Е.Н.* Отчет о результатах поисков тальковых руд и тальк-хлоритового камня в Республике Карелия в 1990-1994 г.г. Петрозаводск: КГЭ, 1995. Фонды КарТФГИ.
19. *Фурман В.Н. и др.* Отчет о результатах поисков медно-никелевых руд, связанных с коматиитами в Каменноозерской структуре за 1985-1989 г.г. Петрозаводск: КГЭ, 1989. Фонды КарТФГИ.
20. *Фурман В.Н. и др.* Отчет о результатах поисковых и поисково-оценочных работ на карбонат-тальковые руды в пределах Светлоозерского массива ультрамафитов в 1990-1994 г. Петрозаводск: КГЭ, 1995. Фонды КарТФГИ.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ВЫСОКОМОДУЛЬНЫХ БОКСИТОВ В КАЧЕСТВЕ СЫРЬЯ ДЛЯ КОНСТРУКЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

Кормщикова З.И.

Сыктывкарский лесной институт, Сыктывкар; zinaida_k@mail.ru

Одними из перспективных материалов настоящего времени считаются керамические материалы, исходными компонентами которых являются тугоплавкие неметаллические соединения с большой долей ковалентной связи. Поэтому керамике присущи высокие показатели упругости, прочности, твердости, износостойкости. Наиболее важными в практическом применении для конструкционных материалов являются керамические материалы на основе оксида алюминия (корундовая керамика). Исходным сырьем для

изготовления корундовой керамики является глинозем, извлекаемый из бокситов. Боксит – это горная порода, состоящая в основном из гидроксидов алюминия, с различным содержанием водных алюмосиликатов, минералов титана и железа. Согласно принятой классификации к бокситам относятся горные породы с кремниевым модулем $Al_2O_3/SiO_2 \geq 2$ [1, 2].

В качестве объекта исследований были использованы представительные пробы маложелезистых, бемит–каолинитовых бокситов Верхнещугорского месторождения (Республика Коми) с различным химическим составом и кремниевым модулем от 2,5 до 15,6. Химический состав исследованных представительных проб основных групп маложелезистых бокситов, мас.%: Al_2O_3 65,1÷82,7; SiO_2 5,2÷25,7; TiO_2 3,6÷8,4; Fe_2O_3 1,2÷4,5; других оксидов (MnO, MgO, CaO, K_2O, Na_2O, P_2O_5, V_2O_5, Cr_2O_3) менее 4. Породы бокситов сложены из тонкодисперсных компонентов с размером частиц до 1 мкм. Исследование процессов спекания, фазообразования, формирования микроструктуры и механических свойств керамики, полученной из представленных бокситов, позволили определить пути модифицирования исходных бокситов и получить качественную керамику с прогнозируемыми свойствами.

Во-первых, для всех материалов, полученных из бокситов по обычной керамической технологии, характерен одинаковый фазовый состав: корунд, муллит, тиалит и аморфизированная зернограничная фаза. И это уже позволяет ожидать определенный уровень свойств керамики, так как в зависимости от кремниевого модуля бокситов соотношение этих фаз в материале различно (рис. 1). Наиболее высокими механическими характеристиками обладает керамика из глиноземистых и кремнистых бокситов с большим содержанием корундовой фазы (рис. 2). С уменьшением кремниевого модуля до 3 наблюдается тенденция к снижению механических свойств керамики, т.к. в материале увеличивается содержание аморфизированной зернограничной фазы. С переходом к высококремнистым бокситам увеличивается содержание муллита, и уровень механических свойств керамики повышается**.**

Во-вторых, примеси железа, титана и кремния в исходной бемитовой фазе в процессе термической обработки бокситов передаются корундовой фазе, что вызывает рост неизометричных корундовых зерен пластинчатой и столбчатой формы, которые наиболее благоприятны для формирования микроструктуры трещиностойкого материала (рис. 3, табл. 1) [3].

В-третьих, в процессе высокотемпературной обработки материала формируется элемент микроструктуры, который способен принять в свою решетку примеси 2-х и 3-х валентных металлов, «вредных» с точки зрения прочностных свойств керамики – это тиалитовая фаза (табл. 1).

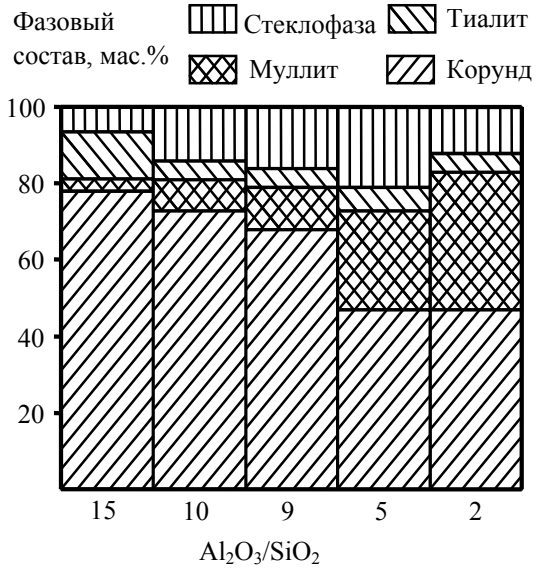


Рис. 1. Зависимость фазового состава керамики от кремниевого модуля исходных бокситов

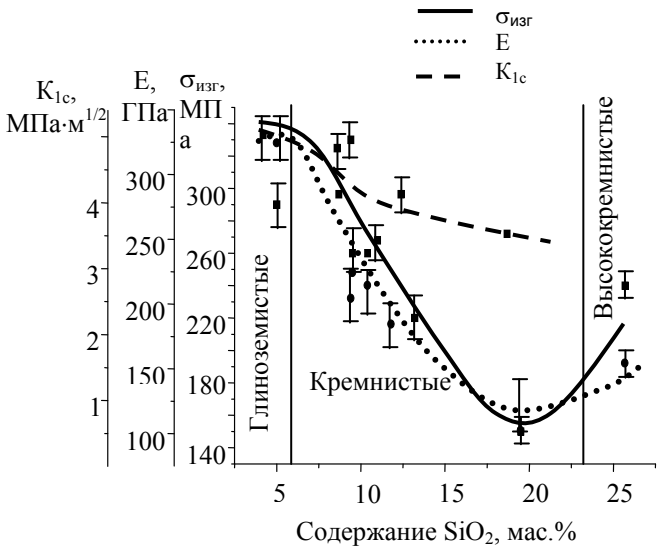


Рис. 2. Зависимость механических характеристик бокситовой керамики от содержания SiO_2

Таблица 1. Кристаллохимические формулы бемита и кристаллических фаз спеченных при T=1550^{0}C бокситов

Формула фазы	Значения коэффициентов
Бемит (Al1-x-y-zFexTiySiz)OOH	x ≤ 0,02, y ≤ 0,02, z ≤ 0,04
Корунд (Al1-x-y-zFexTiySiz)2O3	x ≤ 0,04, y ≤ 0,02, z ≤ 0,05
Муллит (Al1-x-yFexTiy)6SiO13	x ≤ 0,05, y ≤ 0,06
Тиалит (Al1-x-yFexTiy)2TiO5	x ≤ 0,14, y ≤ 0,12

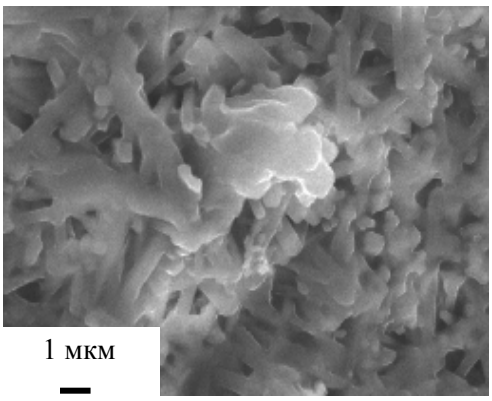


Рис. 3. Микроструктура спеченных бокситов

Отличительная особенность получаемых материалов это нестабильность механических характеристик (низкие значения модуля Вейбулла) и чувствительность керамики к докритическому росту трещин (невысокие значения показателя *n* в динамическом уравнении распространения трещины). Значения модуля Вейбулла m меньше 10 указывают на неоднородность микроструктуры материала (табл. 2).

Таблица 2. Свойства керамических материалов на основе исходных бокситов

Al_2O_3/SiO_2	ρ, г/см^3	$\sigma_{изг}$, МПа	K_{1c}, МПа·м$^{1/2}$	E, ГПа	m	n
> 8	3,2-3,6	230-330	4,2-5,1	200-320	~9,4	28-77
>3, < 8	2,9-3,2	80-180	3,6-4,2	120-180	~7,6	~22
~ 2,5	3,0-3,2	150-200	~ 4,1	150-180	~13	~20

Несмотря на то, что в бокситах присутствуют оксиды, которые должны образовывать легкоплавкие эвтектики при температурах от 800^{0}С и выше, жидкая фаза появляется при относительно высоких температурах обжига (1400^{0}С). Появлению жидкой фазы при термической обработке материала предшествуют процессы рекристаллизации фаз, а примеси в структурообразующих элементах керамики усиливают эти процессы, в результате которых формируется неоднородная микроструктура керамики с отдельными крупными зернами и относительно большой величиной внутренней пористости (до 15%).

Чтобы избежать нежелательных процессов рекристаллизации была использована фторидная добавка (CaF_2). Известно, что фторид кальция способствует образованию легкоплавких эвтектик, снижает температуру фазовых переходов оксида алюминия, стимулирует образование центров кристаллизации жидкой фазы, в его присутствии формируются зерна корунда округло пластинчатой формы.

При модифицировании порошков бокситов фторидом кальция примеси соединений магния, железа, кальция вызывают формирование в шихтовых смесях в первую очередь оливинов и силикатов, снижая выход муллита, кроме того, с ростом температуры обжига увеличивается количество жидкой фазы (рис. 4), что не позволяет установить конкретную температуру обжига для всех проб бокситов. Появление жидкой фазы на ранних стадиях обжига усиливает диффузионные процессы, поэтому корундовая фаза в этом случае содержит в себе большее количество примесей, чем корунд из исходных бокситов (табл. 3).

Формирование твердого раствора на основе тиалита позволяет уменьшить количество примесей 2-х валентных металлов в жидкой фазе за счет процессов диффузии этих элементов в решетку тиалита (табл. 3). Однако оксид титана присутствует в бокситах в виде минералов (ильменит) или изоморфных примесей, и его количества недостаточно для более эффективного формирования тиалита, способного принять в свою решетку примеси из жидкой фазы. Поэтому, кроме добавок фторида кальция в порошки бокситов необходимо введение дополнительных добавок химически чистого диоксида титана.

Положительное действие дополнительных добавок диоксида титана проявляется в следующем:

- «очищают» корундовую фазу (табл. 3);
- при охлаждении материала из жидкой фазы кристаллизуется меньшее количество оливинов (рис. 4), которые имеют высокий коэффициент термического линейного расширения и несколько снижают уровень прочностных свойств керамики (табл. 4);
- расширяют температурно-временные интервалы спекания;
- при разрушении материала зерна тиалита выполняют роль мостиков связи между берегами трещины, препятствуя ее раскрытию, тем самым способствуют диссипации энергии трещины.

Форма и размеры корундовых зерен в модифицированной бокситовой керамике округло пластинчатой формы (рис. 5). Муллит кристаллизуется в виде призматических кристаллов, зерна тиалитовой фазы бесформенны. Закрытая пористость составляет 8–10% на воздухе, тогда как условия вакуума способствуют снижению пористости до 5–6%.

Таблица 3. Кристаллохимические формулы фаз в бокситовой керамике

Тип добавки	Фаза	Значения коэффициентов
CaF_2	Корунд $(Al_{1-x-y-z-k-m}Fe_xTi_ySi_zMg_kCa_m)_2O_3$	$x \le 0{,}02$, $y \le 0{,}01$, $z \le 0{,}05$, $k \le 0{,}01$, $m \le 0{,}01$
$CaF_2 + TiO_2$		$x \le 0{,}01$, $y \le 0{,}008$, $z \le 0{,}02$, $k = 0$, $m \le 0{,}005$
	Тиалитовая фаза $(Al_{1-x-y}Ti_xFe_y)_2(Ti_{1-a-в}Mg_aCa_в)O_5$	$x < 0{,}31$, $y < 0{,}10$, $a \approx 0{,}01$, $в \approx 0{,}01$

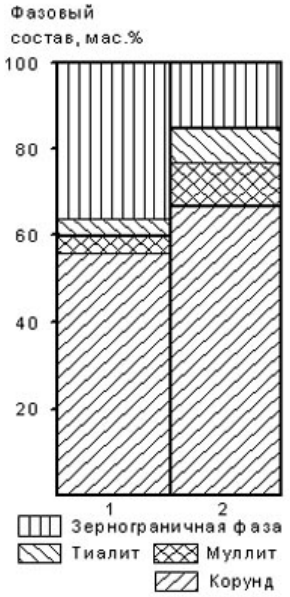


Рис. 4. Фазовый состав керамики: 1 - с добавкой CaF_2, 2 - с добавками CaF_2+TiO_2

Таблица 4. Свойства модифицированной керамики из бокситов (Al_2O_3/SiO_2=9)

Свойства	Тип добавки	
	CaF_2	CaF_2+TiO_2
$T_{обж}$, ^0C	1340-1360	1360-1420
Состав зернограничной фазы	$Mg(Al,Fe)_2O_4$ $(Fe,Ca,Mg)_2SiO_4$	$Mg(Al,Fe)_2O_4$, $CaAl_2Si_2O_8$
ρ, г/см^3	3,3	3,6
$\sigma_{изг}$, МПа	165-260	до 370
Модуль Вейбулла	~8	до 18

Свойства модифицированной бокситовой керамики во многом предопределяются технологическими особенностями. Дисперсность исходных порошков бокситов, количество вводимой добавки диоксида титана и условия обжига могут существенно влиять на конечные свойства материала.

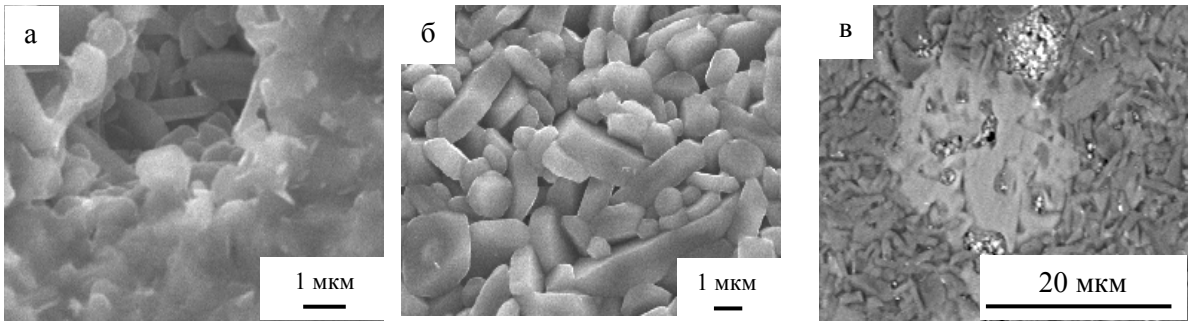


Рис. 5. Микроструктура модифицированной керамики: а - с добавками CaF2, б - с добавками CaF_2+TiO_2, в – зерно тиалитовой фазы

Высокая дисперсность порошков композиции на стадии шихтового обжига способствует более интенсивному взаимодействию компонентов, низкой температуре образования жидкой фазы. В результате в полученном материале содержится большее количество аморфизированной фазы, что находит отражение в снижении уровня прочностных характеристик.

В то время как использование грубых порошков бокситов с размером частиц в широком диапазоне позволяет получать материал с меньшим количеством стеклофазы и более высокими характеристиками (табл. 5, рис. 6).

Обжиг формованных изделий в условиях вакуума существенно улучшает их свойства. Обжиг изделий на воздухе с мгновенным охлаждением (эффект закалки) является альтернативой вакуумному обжигу, так как и позволяет получать материалы, уровень свойств которых практически не отличается от свойств материалов, спеченных в вакууме. И менее качественный материал получается при обжиге формованных изделий на воздухе с медленным охлаждением (табл. 6, рис.7, 8).

Таблица 5. Свойства модифицированной керамики, полученной из порошков бокситов различной дисперсности (Al_2O_3/SiO_2=15)

Свойства	Размеры частиц исходных порошков, мкм	
	3-6	5-200
$T_{обж}$, ^0C	1320	1360-1420
Доля корунда в материале, мас.%	42-43	69-75
K_{1c}, МПа·м$^{1/2}$	3,4 -3,8	5,1-5,5
σ_0, МПа	238±53	343±24
Модуль Вейбулла, m	7,9±0,2	17,3±1,1

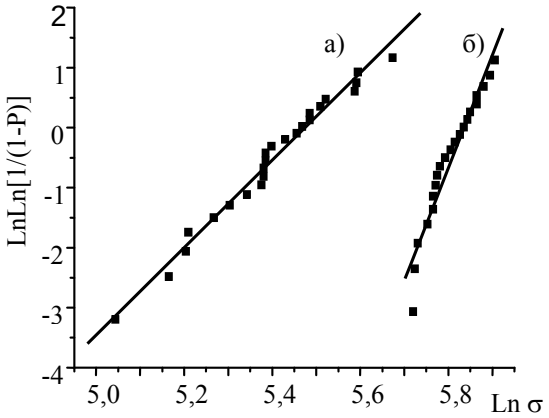
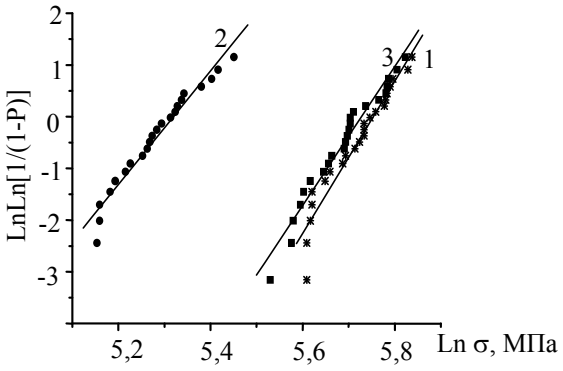
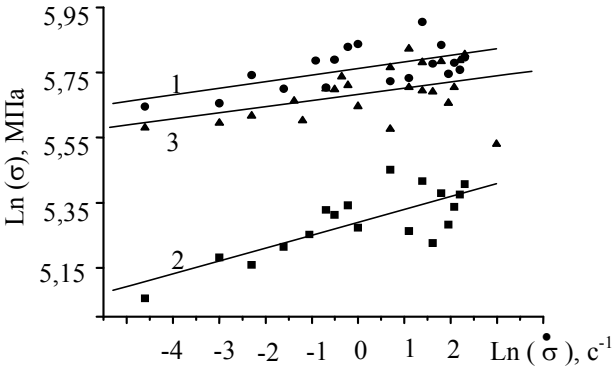


Рис. 6. Распределение прочности бокситовой керамики: а – полученной из тонких исходных порошков, б – из грубых порошков

Таблица 6. Характеристики керамики, полученной при различных условиях обжига бокситов (Al_2O_3/SiO_2=9) с модифицирующими добавками CaF_2 + TiO_2

Условия обжига	$T_{обж}$, ^0C	ρ, г/см^3	E, ГПа	σ_0, МПа	m	n
Вакуум	1370, τ=1,5 ч.	3,56	150	312	14,7	51,8
Воздух			103	204	10,9	25,3
Закалка			148	307	13,5	48,4





1 - •-вакуум; 2 - ■-воздух, охлаждение с печью; 3 - ▲-воздух, закалка

Рис. 7. Распределение прочности для образцов керамики, полученной при различных условиях обжига модифицированных бокситов

Рис. 8. Соотношение между разрушающим напряжением и скоростью деформирования образцов бокситовой керамики, полученной при различных условиях обжига

Следует отметить, что бокситовая керамика чувствительна к докритическому росту трещины, как и любой керамический материал с силикатной зернограничной фазой. Однако по сравнению с керамикой из исходных бокситов коэффициент n в динамическом уравнении распространения трещины в данном случае увеличен более чем в 2 раза.

Таким образом, показана возможность вовлечения новых сырьевых материалов в сферу производства современной керамики и получения трещиностойких керамических материалов из маложелезистых бокситов за счет модифицирования исходного сырья добавками CaF_2 и TiO_2.

ЛИТЕРАТУРА

1. Plunkert P.A. Bauxite // Amer. Ceram. Soc. Bull.-1997. Vol. 76, № 6. P. 77-78.

2. Беляев В.В. Минерально – сырьевая база алюминиевой промышленности России: состояние и перспективы. Сыктывкар, 1999. 68 с.
3. Rodel J. and. Glaeser A.M. Anisotropy of Grain Growth in Alumina // J. Am. Ceram. Soc. 1990. Vol. 11, N 73. P. 3292-301.

УТИЛИЗАЦИЯ ТОКСИЧНЫХ КОМПОНЕНТОВ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ БОКСИТОВЫХ РУД

Копейкин В.А.

Ухтинский государственный технический университет, Ухта, zav_miggg@ugtu.net

Проблема утилизации глинозёмного шлама и его хранение всегда была актуальна. Сам шлам является сырьём на содержащиеся в нём металлы.

4 октября 2010 г. на глинозёмном заводе в Венгрии произошел прорыв шламохранилища, приведшей к человеческим жертвам и к затоплению очень больших территорий. На западе Венгрии был введён режим чрезвычайного положения. Из шламохранилища выброшено более миллиона кубометров отходов. Шламовые воды имеют щелочной характер – pH = 12. Сам шлам содержит много различных тяжелых металлов - Th, Hg, Pb, Cd, Cr, As.

Бокситы, являющиеся продуктами латеритного выветривания, могут образоваться практически по любым, содержащим алюминий, породам, в которых всегда присутствуют малые и редкие токсичные элементы.

К “малым” элементам относят те химические элементы, содержание которых оценивается сотыми и тысячными долями процентов – Ni, Co, Cu, V и лантаноиды. Иногда в эту группу включают Y и Sc. Применяются эти элементы в качестве различных присадок к чугуну, стали, сплавам магния, алюминия. Используются как катализаторы. К “редким” элементам относят такие, которые имеют низкий кларк, весьма рассеяны, и их трудно выделить в качестве чистых продуктов. Сюда относят, к примеру, Li, Ce, V, Zr, Rb и многие другие [1].

После переработки бокситов методом Байера, в процессе которой молотый боксит проваривается в щелочном растворе в автоклаве, образуется отход - шлам, который идёт в отвал. Объём этого шлама практически составляет половину объёма исходного боксита. Шлам представляет тонкодисперсную массу, содержащую окислы железа, кремния, титана, алюминия, кальция и натрия.

Шлам складируется в специальном хранилище, расположенном на дневной поверхности. На практике это не глубокая выемка на поверхности земли. Дно выемки выстилается глинистым экраном, который сверху покрывается защитным слоем полиэтилена. Этот выгружаемый шлам не имеет никаких крупных остроугольных комков, которые могут пробить этот защитный экран. Однако в зимний период шлам будет смерзаться и тогда возникает опасность повреждения полиэтиленового защитного экрана этими остроугольными твёрдыми кусками, состоящими из шлама и льда.

Следует иметь несколько мест для выгрузки шлама, куда шлам периодически выгружается для высыхания. Сверху должно быть защитное покрытие из того же полиэтилена для предотвращения воздушного подъёма тонкой шламовой пыли. Однако на практике всегда возможно механическое повреждение защитных экранов и вымывание дождевыми и талыми водами растворимых компонентов шлама.

С целью оценки выноса возможных растворимых продуктов из шламохранилища, нами проведено физико-химическое моделирование на ЭВМ процесса поведения как главных (Al, Si, Fe, Ti), так и ряда малых и редких химических элементов в процессах выветривания.

Процесс выветривания нами изучался методом физико-химического моделирования на ЭВМ по программе «Selector» [2]. В основу расчетов положены термодинамические свойства всех возможных компонентов физико-химической среды, которая является средой самого процесса образования бокситов.

На рис. 1 представлена растворимость бёмита при 25^0C при разном pH среды, на рис. 2 – влияние различных кислот на растворимость того же минерала при тех же условиях.

Практически бёмит нерастворим - порядка 10^{-8} мол/л при pH, который имеют дождевые воды (5,7).

Это же можно сказать и о растворимости гиббсита - 10^{-8} мол/л при 25^oC и 10^{-7} мол/л при 75^oC (рис. 3, 4).

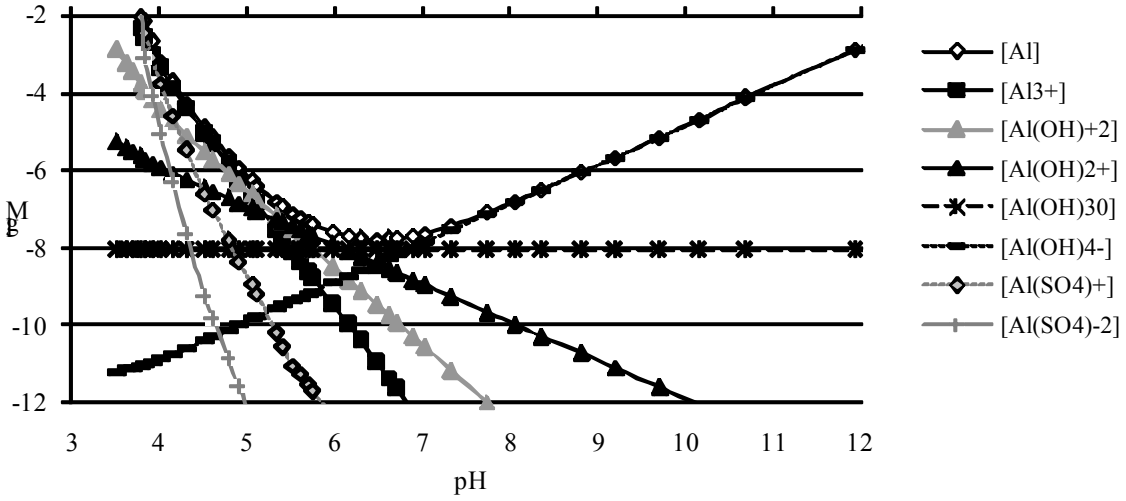


Рис. 1. Растворимость бемита при 25^{0}C

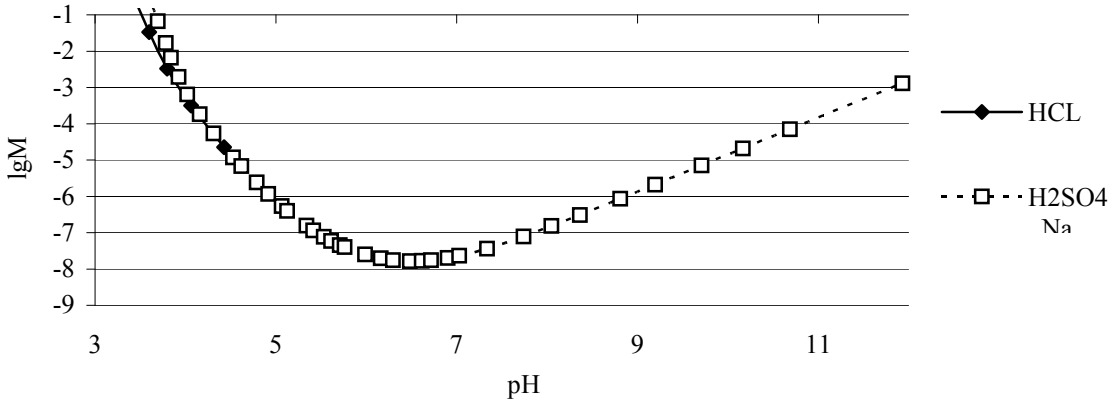


Рис. 2. Растворимость бёмита при 25^{0}C в HCl, H_2SO_4, NaOH

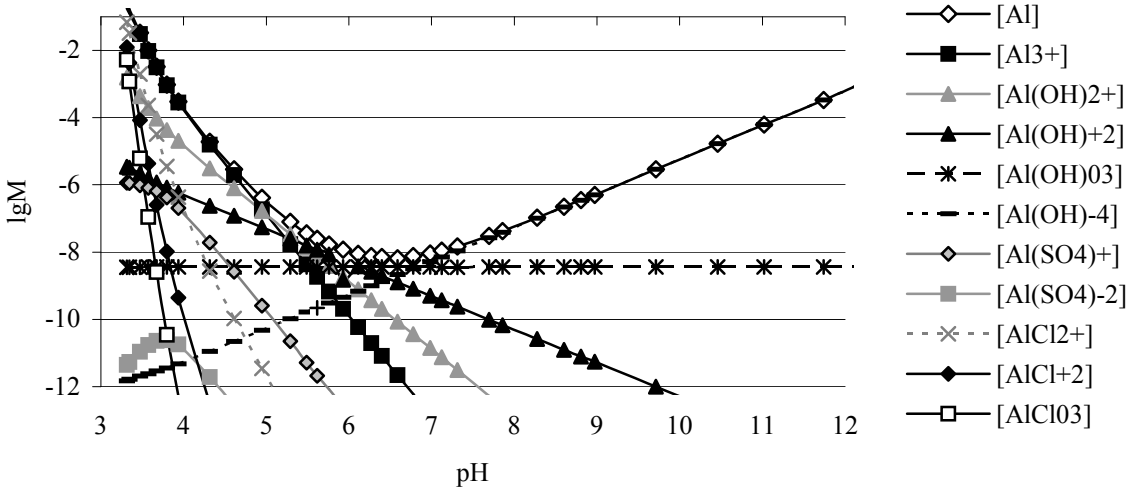


Рис. 3. Растворимость гиббсита при 25^{0}C

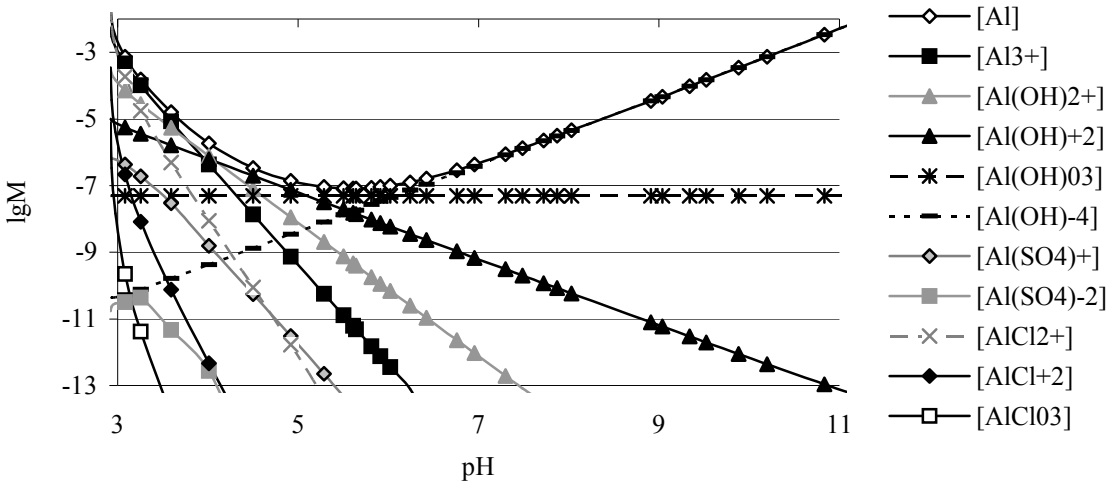


Рис. 4. Растворимость гиббсита при 75^{0}C

Растворимость кремнезёма (опал и кварц при тех же температурах) представлена на рис. 5-8.

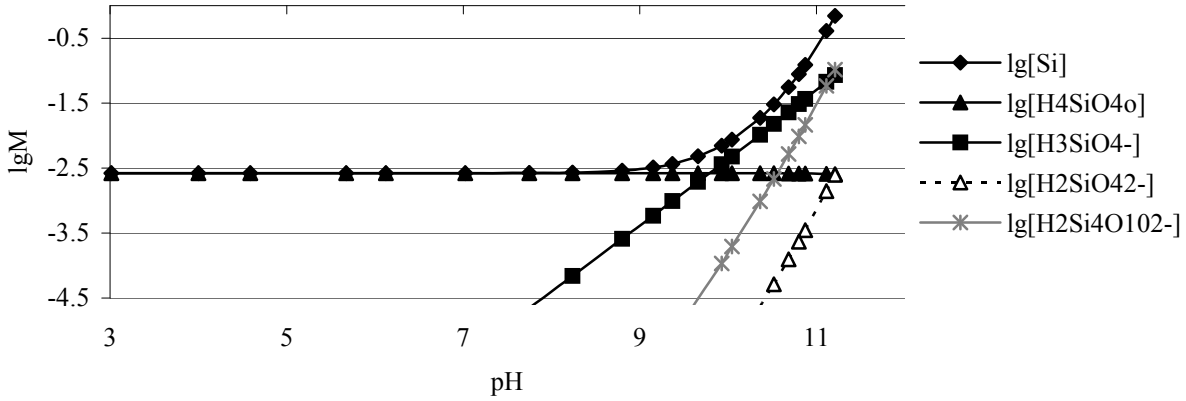


Рис. 5. Растворимость опала при 25^{0}C

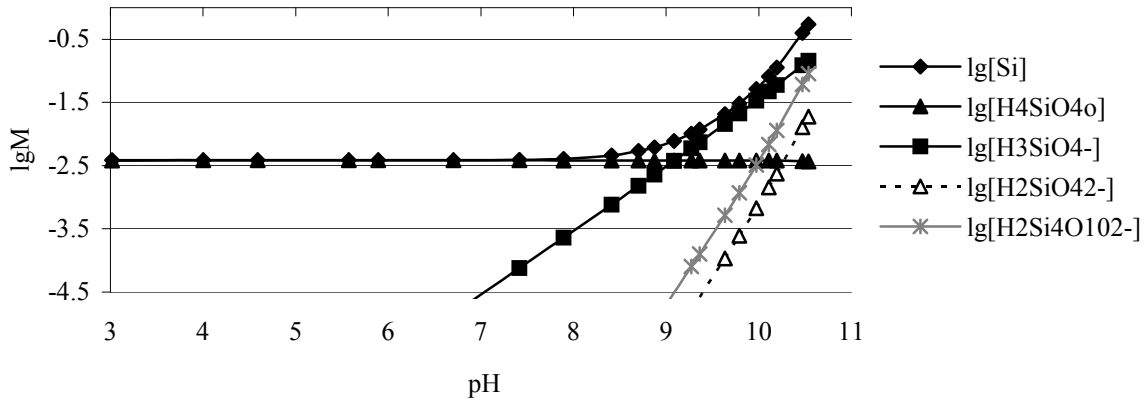


Рис. 6. Растворимость опала при 75^{0}C.

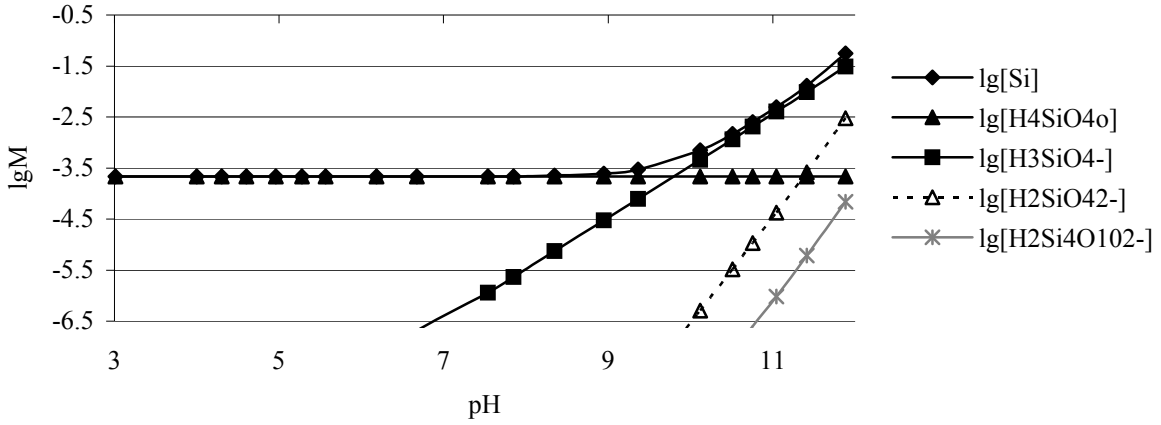


Рис. 7. Растворимость кварца при 25^{0}C

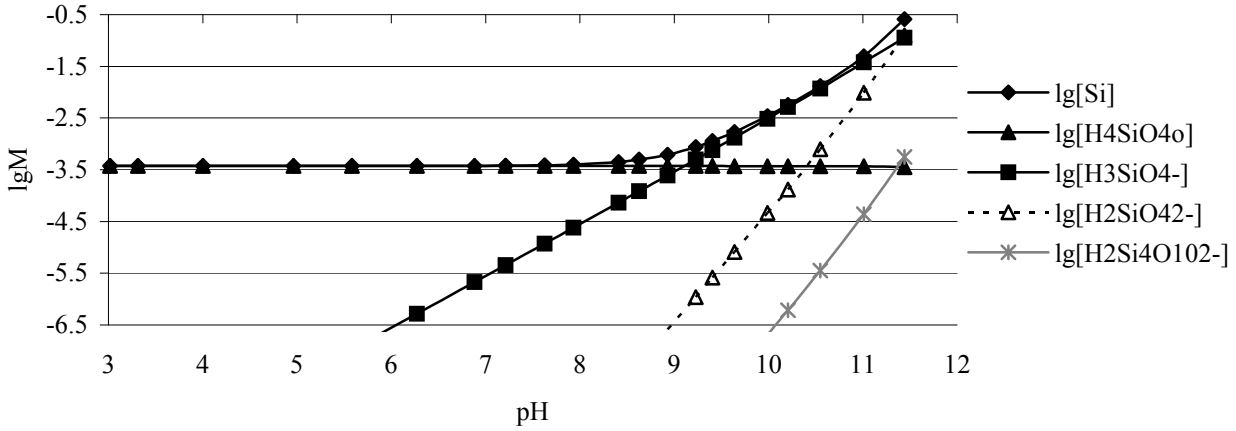


Рис. 8. Растворимость кварца при 75^{0}C

Как видно из этих рисунков, растворимость опала более чем на порядок превышает растворимость кварца. Именно поэтому кварц, входящий в состав горной породы в качестве самостоятельного минерала, остаётся в профиле выветривания именно в качестве самостоятельного минерала. Итогом этого является обычный кварцевый песок.

Кремний, входящий в кристаллическую решетку различных алюмосиликатов, при выветривании переходит в раствор и образует ортокремнекислоту, H_4SiO_4, которая вымывается из профиля выпадающими дождевыми водами.

Почти все латеритные бокситы содержат окислы титана, в основном рутил. Растворимость анатаза и рутила представлена на рис. 9 и 10 и составляет 10^{-7}-10^{-8} мол/л. Такая малая растворимость и приводит к накоплению титана в профиле выветривания.

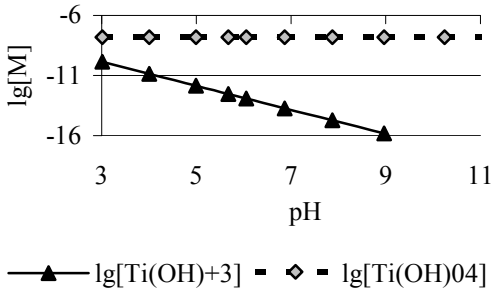


Рис. 9. Растворимость анатаза при 25^{0}C

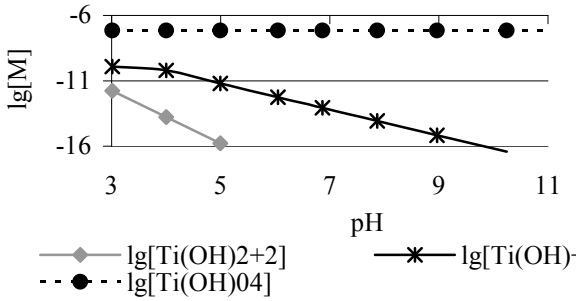


Рис. 10. Растворимость рутила при 25^{0}C

Практически всегда латеритные бокситы, образующиеся по железистым породам, имеют тёмную красно-рыжую окраску, что объясняется образованием в процессе выветривания гетита и гематита. Оба этих минерала остаются в окислительной зоне профиля, поскольку оба они фактически нерастворимы (рис. 11-14).

В восстановительных условиях, которые отмечаются в профиле выветривания ниже уровня грунтовых вод, железо присутствует в двухвалентном состоянии и начинает входить уже в состав новообразованных смешаннослойных алюмосиликатов и красная окраска бокситов исчезает.

Более детально в качестве примера поведения редких элементов в процессах выветривания рассмотрим геохимию тория в зоне гипергенеза.

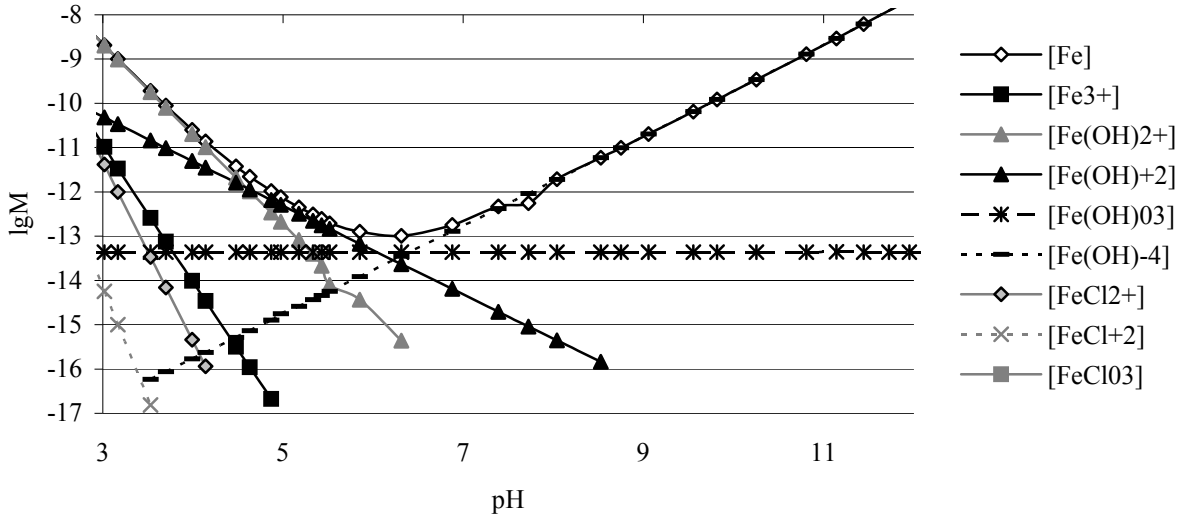


Рис. 11. Растворимость гематита при 25^{0}С

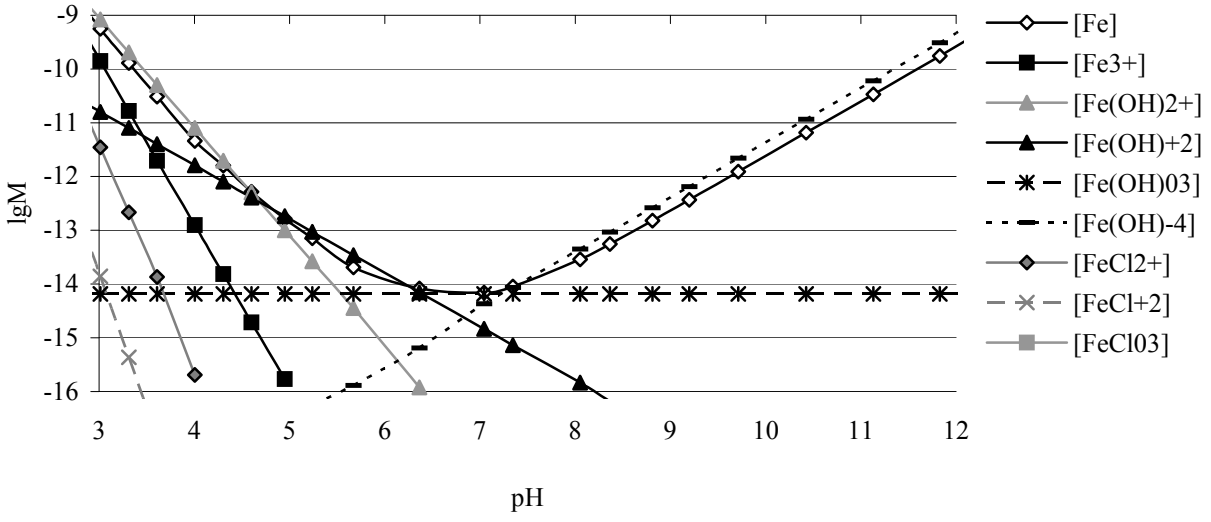


Рис. 12. Растворимость гематита при 75^{0}С

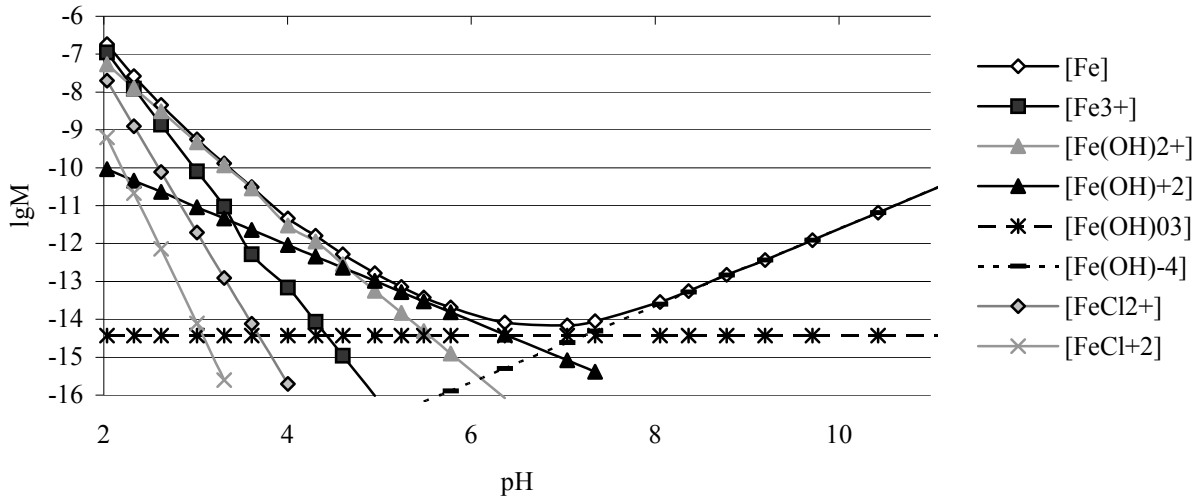


Рис. 13. Растворимость гетита при 25^{0}С

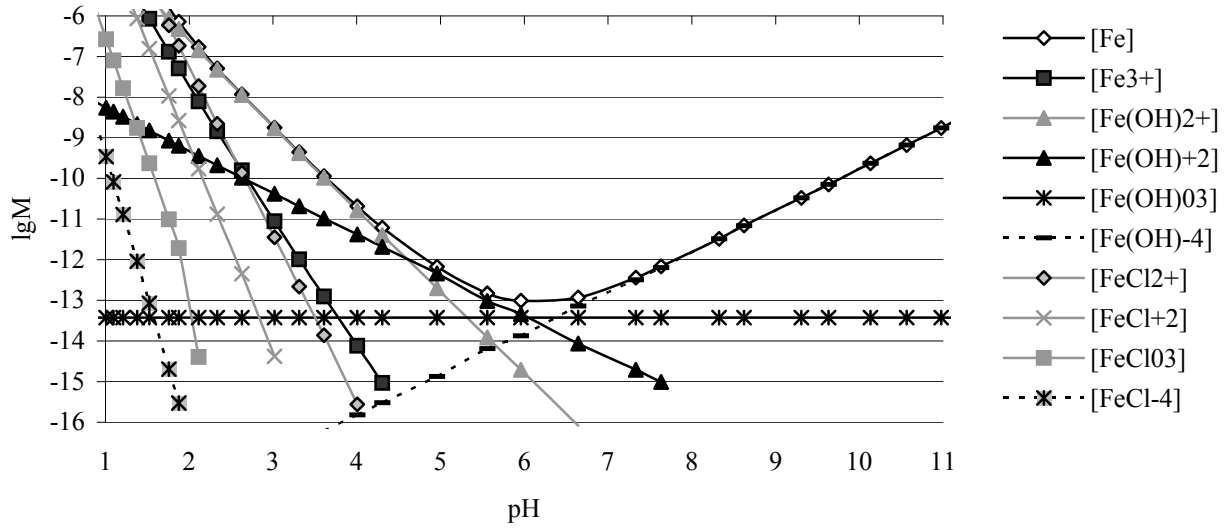


Рис. 14. Растворимость гетита при 75^{0}С

Торий, наряду с ураном, один из двух естественных долгоживущих радиоактивных элементов, создающих радиационный фон. Однако геохимическое поведение их различно. Если в окислительной обстановке коры выветривания уран имеет валентность U^{+6} и поэтому его оксид хорошо растворим, то в восстановительной среде, где валентность его равна U^{+4}, UO_2 практически нерастворим. Валентность тория не меняется (всегда Th^{+4}) и на него, поэтому, не влияет смена Eh. Поскольку растворимость его возможного оксида практически во всем интервале pH коры выветривания крайне мала [3], то вследствие этого торий из профиля выветривания не выносится и накапливается в латеритном процессе.

По данным [4–9] со всей очевидностью следует, что торий является весьма распространенным элементом в бокситах и по данным [10] коэффициент концентрации Th в них равен 4,2. По данным [8] – 3,4.

Латеритные бокситы отличаются от осадочных и осадочно-элювиальных более высоким содержанием тория (46, 29 и 41 г/т - по данным тех же авторов). Это различие объясняется потерей тяжелых акцессорных минералов, содержащих торий, на путях переотложения продуктов латеритных кор выветривания при образовании осадочных и осадочно-элювиальных бокситов. По данным о содержании тория можно проводить диагностику исходных для бокситов пород.

При разведке Тиманских бокситов кора выветривания часто отслеживалась по её повышенной радиоактивности. В ряде скважин эта радиоактивность превышала все допустимые нормы. Так, например, в скважине №8410 она доходила до 3000 мкР/час (при содержании тория в несколько %), во многих скважинах – до 1000 мкР/час. В Тиманском бокситовом карьере это присутствие тория тоже чувствуется, поскольку

радиоактивность в карьере выше, чем вокруг – при первых же замерах радиометр показывает 30–35 мкР/час (при естественном фоне 10 мкР/час).

При добыче руды уран должен остаться в самых нижних горизонтах коры выветривания (зона смены окислительно-восстановительного потенциала) и в боксит не попадает. При переработке бокситов торий останется в шламовых отходах, которые будут, вероятнее всего, слабо радиоактивны. Поэтому на карьере в обязательном порядке должна проводиться регулярная γ-съёмка, а саму карту γ-фона следует вывешивать для ознакомления.

По данным [18] доля растворенной формы для тория составляет 2,1%. По данным Ярошевского [19] содержание тория в гидросфере $4,6_{10}$- 12%. Содержание тория в морской воде всего лишь 0,00005 мг/л.

Главные минералы тория – торит - $Th[SiO_4]$, (содержит до 67,7% Th), торианит - ThO_2 (содержит от 39,6 до 81% Th), монацит - $(Ce,La)[PO_4]$, (2,2–10,5%) и лопарит $(Ce,Na,Ca)(Nb,Ti)O_3$ (до 0,4– 0,5%).

Известно два самостоятельных минерала тория – торит - $ThSiO_4$, и торианит - ThO_2. Как изоморфная примесь торий может входить в кристаллические решетки многих других минералов – в ортит, циркон, монацит. Но в процессе выветривания, если торий перейдет в раствор, главным будет устойчивость его оксида – торианита.

Сегодня споры о генезисе бокситов практически прекратились, поскольку ясно, что боксит – это конечный продукт процесса интенсивного химического выветривания, который может протекать только в условиях тропического климата. Такая климатическая обстановка и существовала в верхнем девоне на Среднем Тимане. Поэтому нами моделирование проводилось для 25°С и 1 атм. За основу взят состав современной атмосферы – в 1 кг воздуха 54.65 молей азота, 14.65 молей кислорода и 0.01 моля углерода (CO_2).

Потребная для расчетов исходная термодинамическая информация собрана и согласована лично автором по разным источникам.

Рассматриваемая исходной система учитывала 17 независимых компонентов (Th, Fe, Al, Si, Mg, K, Na, Ca, P, F, Cl, S, N, C, H, O и электрон $\bar{e}$) и 217 зависимых компонентов. В число последних включены практически все возможные ионы и молекулы, которые могут теоретически присутствовать в рассматриваемом процессе и для которых на сегодня имеется термодинамическая информация.

Для тория нами учитывалось возможное присутствие 27 ионов и нейтральных молекул и двух его самостоятельных минералов – торита и торианита.

ThO_2 – торианит.

Значения $\Delta H_{298,15}ThO_{2(к)}$, $S_{298,15}ThO_{2(к)}$ и $S_{298,15}Th_{(к)}$ взяты по данным CODATA, уравнение теплоемкости – по справочнику Наумова с соавт. (1971) – НРХ, 1971.

$ThSiO_4$ – торит.

В Термических константах веществ [20] рекомендуется величина $\Delta G_{298,15}ThSiO_{4(к)}$, в работе [21] – значение $S_{298,15}ThSiO_{4(к)}$.

В расчетах нами учитывались следующие ионы тория:

$Th^{4+}_{(р-р)}$. $\Delta H_{298,15}Th^{4+}_{(р-р)}$ и $\Delta G_{298,15}Th^{4+}_{(р-р)}$ – по данным [21], уравнение теплоемкости вычислено по [22].

$Th(OH)^{3+}_{(р-р)}$, $Th(OH)_4^0{}_{(р-р)}$.

$\Delta H_{298,15(р-р)}$, $\Delta G_{298,15(р-р)}$ и $S_{298,15(р-р)}$ – по [21]. Уравнение теплоемкости вычислено по [22].

$Th(OH)_2^{2+}{}_{(р-р)}$, $Th(OH)_3^{+}{}_{(р-р)}$.

Термодинамические свойства вычислены по данным тех же авторов.

$Th(OH)_5^{-}{}_{(р-р)}$, $Th(OH)_6^{2-}{}_{(р-р)}$.

Использованы данные справочника [22] и [8]. Расчет констант равновесия реакций гидролиза тория в водном растворе при повышенных температурах произведен по уравнению [23]. При этом радиус иона Th^{4+} принят равным 1,04 Å [24]. Значения диэлектрической проницаемости воды при разных температурах взято из работы [25].

Термодинамические данные для ионов **$ThF^{3+}_{(р-р)}$, $ThF_2^{2+}{}_{(р-р)}$, $ThF_3^{+}{}_{(р-р)}$, $ThF_4^{o}{}_{(р-р)}$, $ThCl^{3+}{}_{(р-р)}$, $ThCl_2^{2+}{}_{(р-р)}$, $ThCl_3^{+}{}_{(р-р)}$, $ThCl_4^{o}{}_{(р-р)}$, $Th(SO_4)^{2+}{}_{(р-р)}$, $Th(SO_4)_2^{o}{}_{(р-р)}$, $Th(SO_4)_3^{2-}{}_{(р-р)}$, $Th(SO_4)_4^{4-}{}_{(р-р)}$, $ThHPO_4^{2+}{}_{(р-р)}$, $Th(HPO_4)_2^{o}{}_{(р-р)}$** вычислены аналогичным образом по данным тех же источников.

Всего же нами в растворе учитывается 188 возможных ионов и комплексов вышеуказанных независимых компонентов, состав которых и термодинамические свойства приведены в матрице. Также учтена возможность наличия в системе 12 газов и 17 твердых фаз (возможных минералов). Поведение тория в латеритном процессе рассматривалось автором ранее [26].

Физико-химическое моделирование на ЭВМ допускает теоретическую возможность растворения в 1 кг воды (55,51 моль H_2O) разного количества исходного субстрата, по которому должен протекать процесс химического выветривания. При этом программа «Selector» находит минимальное значение свободной энергии рассматриваемой мультисистемы (когда вторая производная функции свободной энергии равна 0) и выдает на печать равновесный состав раствора, газовой фазы и твердых минеральных фаз.

Известно, что самая верхняя часть профиля выветривания должна содержать самые нерастворимые минералы – в нашем случае гетит и гиббсит. Затем в реальном бокситовом профиле наблюдается смена гиббсита на каолинит и глинистые минералы. Мы учитывали в расчетах Fe-глину ($Fe_{0.165}Al_{2.33}Si_{3.67}O_{10}(OH)_2$). На границе уровня грунтовых вод, где наблюдается геохимический барьер смены потенциала Eh (с положительных значений он резко, скачком перескакивает на отрицательные значения) появляется пирит. За первый исходный субстрат, который взят для процесса физико-химического выветривания на ЭВМ, приняты филлитовидные сланцы, аналогичные сланцам в районе Вежаю-Ворыквинского бокситового месторождения. Их состав: мусковит – 45%, хлорит – 20%, кремнезем – 20%, пирит – 5%, гематит – 2%, магнетит – 1%, кальцит – 2% и углерод (для создания восстановительных условий) – 5%. Для содержания тория принято его кларковое количество в филлитовидных сланцах – 0,001%. Для P, F, Cl приняты значения 0,000001 мол.

Профиль выветривания по таким сланцам, полученный в результате физико-химического моделирования на ЭВМ, представлен на рис. 15. По вертикали в логарифмическом масштабе отложено соотношение исходного субстрата и воды. Так, например, при значении p^{γ} равном 6, в 1 кг воды ЭВМ “растворяет” 10^{-6} моль исходного субстрата. При значении p^{γ} равном 3, в 1 кг воды ЭВМ “растворяет” 10^{-3} моля исходного субстрата. По горизонтали в нижней части рисунка отложено мольное количество растворенного вещества (в нашем случае тория). Значение pM, равное 11, означает, что в растворе содержится 10^{-11} моля растворенного тория. Значение pM, равное 15, означает, что в растворе содержится 10^{-15} моля растворенного тория (реально это мифическая величина, но точность расчета на ЭВМ позволяет учитывать такие значения).

Как показывает расчет, растворенного тория в водах профиля выветривания практически нет (по всему профилю его содержание меньше $_{10}^{-13}$ моля/литр), поскольку его содержание определяется растворимостью торианита, ThO_2. Из всех возможных ионов тория в растворе практически присутствует только $H_4ThO^o_4$. Растворимость торита, $ThSiO_4$, превышает 0,1 моль/л, поэтому он при выветривании сразу должен растворяться и давать торианит.

В верхней части рисунка 15 отложены параметры pH и Eh (вольт). Видно, что вниз по профилю выветривания кислотность воды постепенно снижается, а параметр Eh положителен, больше 0,8 вольт. Это определяется реальным минеральным парагенезисом. По мере того, как атмосферные воды просачиваются вниз по профилю выветривания, содержание растворенных компонентов в них все более увеличивается. Изменяется и минеральный состав. Если в самой верхней части латеритного профиля реально мы имеем парагенезис только гетита с гиббситом, то затем к ним добавляется торианит, потом появляется каолинит. В нижней части разреза, где свободного глинозема практически уже нет, появляется зона сиалита, сложенная гетитом, торианитом и каолинитом. На практике при эксплуатации бокситового месторождения, эта часть уже разреза не разрабатывается. На границе уровня грунтовых вод происходит резкая смена геохимической обстановки. Окисные минералы сменяются на закисные (гетит сменяется сидеритом и пиритом, в которых железо уже не трех, а двухвалентно). Параметр Eh скачком меняется с положительных значений на отрицательные (с +0,75 вольт на –0,23 вольта).

В нашем случае восстановительные условия создавались путем добавления в исходный субстрат дополнительного количества свободного углерода, поскольку исходный субстрат содержал малое количество соединений в низшей степени окисления. Это делалось на границе соотношения вода : субстрат как 1 : 0,001 при равновесии с 1 кг воздуха. В восстановительной обстановке по-прежнему устойчив торианит, поскольку торий не меняет валентность (всегда Th^{4+}). Практически сразу в восстановительных условиях появляется глинистая составляющая, содержащая Fe^{2+} (Fe-clay).

В нижней части профиля выветривания, где исходный субстрат только начинает подвергаться процессу химического выветривания, начальный парагенезис измененных выветриванием пород представлен торианитом, каолинитом, сидеритом, пиритом, Fe-глиной и кальцитом. Кислотность грунтовых вод снижается, и они становятся слабо щелочными, восстановительные условия наблюдаются ниже уровня грунтовых вод. Мы увеличивали исходное количество тория в субстрате на порядок, но это не приводило к смене реального парагенезиса. Только возрастало количество торианита, а содержание тория в растворе не изменялось.

Моделирование растворимости торианита в серной и в соляной кислотах, а также в NaOH, представлено на рис. 16. В кислой среде торианит растворим, но при pH, который бывает в водах профиля выветривания, торианит нерастворим.

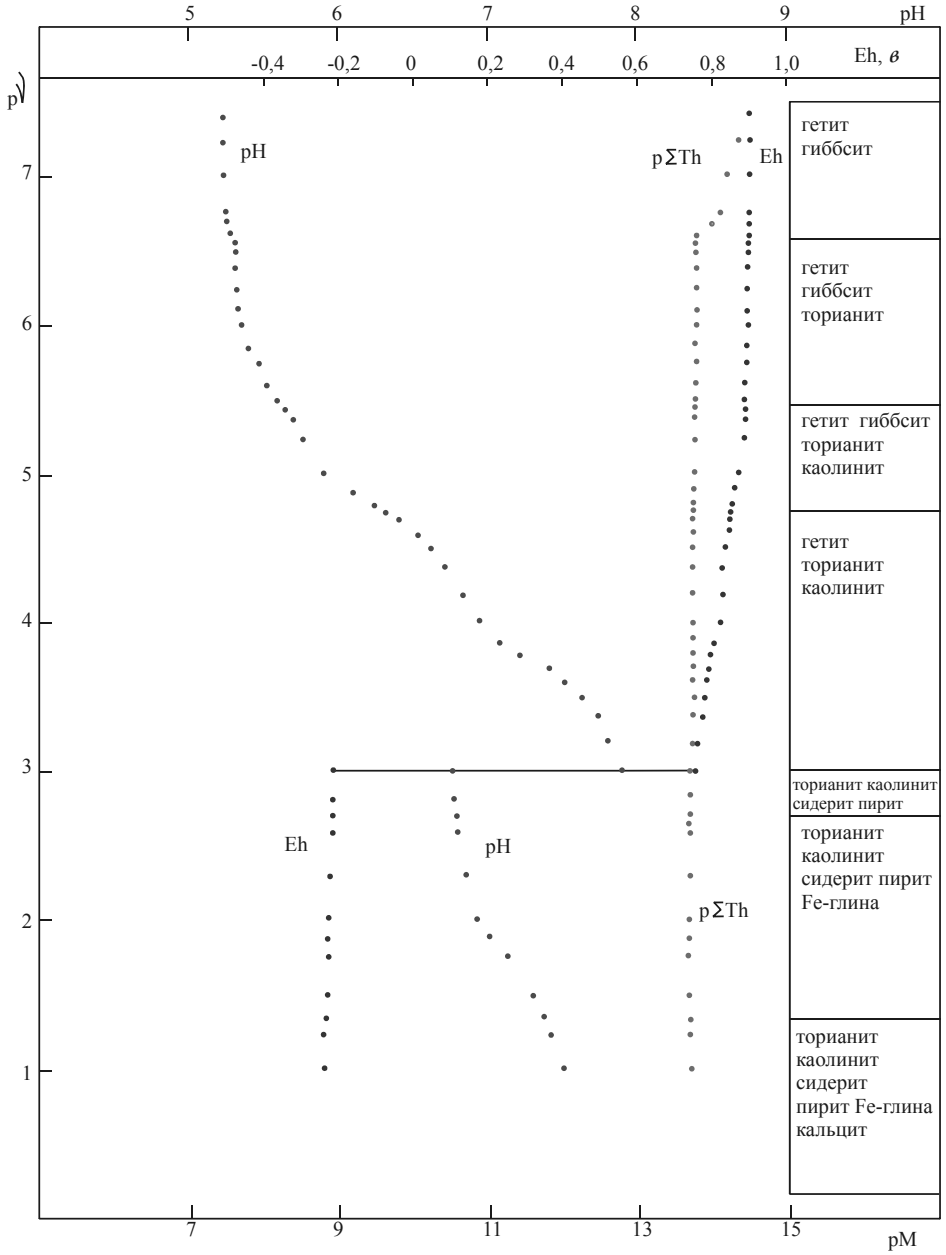


Рис. 15. Профиль выветривания по филлитовидным сланцам

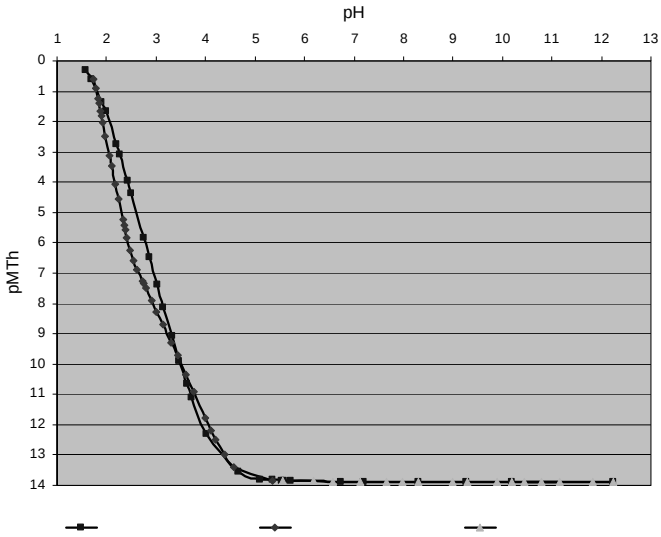


Рис. 16. Растворимость ThO_2 в H_2SO_4, HCl и NaOH

В табл. 1 приведено % соотношение гидроксокомплексов тория в водном растворе при нормальных условиях. Эти данные получены, исходя из констант равновесия следующих реакций:

$Th^{4+} + H_2O = Th(OH)^{3+} + H^+$ (1) $lgK_1 = 3,837$
$Th^{4+} + 2H_2O = Th(OH)_2^{2+} + 2H^+$ (2) $lgK_2 = 6,811$
$Th^{4+} + 3H_2O = Th(OH)_3^{+} + 3H^+$ (3) $lgK_3 = 11,569$
$Th^{4+} + 4H_2O = Th(OH)_4^{0} + 4H^+$ (4) $lgK_4 = 15,74$
$Th^{4+} + 5H_2O = Th(OH)_5^{-} + 5H^+$ (5) $lgK_5 = 32,616$
$Th^{4+} + 6H_2O = Th(OH)_6^{2-} + 6H^+$ (6) $lgK_6 = 46,61$

Практически во всем интервале pH, который имеется в профиле выветривания, торий в растворе существует только в виде нейтрального комплекса H_4ThO_4.

Таблица 1. Процентное содержание ионов тория в водном растворе в зависимости от pH

pH	$Th(OH)^{3+}$	$Th(OH)_2^{2+}$	$Th(OH)_3^{+}$	$Th(OH)_4^{0}$
5	0,06	6,88	12,01	81,04
5,25	0,01	2,42	7,51	90,06
5,5	0	0,81	4,44	94,75
5,75	0	0,26	2,56	97,18
6	0	0,08	1,46	98,46
6,25	0	0,03	0,83	99,14
6,5	0	0,01	0,47	99,52
6,75	0	0	0,26	99,74
7	0	0	0,15	99,85
7,25	0	0	0,08	99,92
7,5	0	0	0,05	99,95
7,75	0	0	0,03	99,97
8	0	0	0,01	99,99
8,25	0	0	0	100
8,5	0	0	0	100
8,75	0	0	0	100
9	0	0	0	100
9,5	0	0	0	100
10	0	0	0	100
10,5	0	0	0	100
11	0	0	0	100

Профиль выветривания по глинистым известнякам и доломитам, полученный в результате физико-химического моделирования на ЭВМ, представлен на рисунке 17.

Состав исходного субстрата – мусковит 15%, кальцит – и доломит по 35% каждый, пирит, опал и хлорит по 5%.

Таким образом, результаты физико-химического моделирования на ЭВМ поведения тория в профиле выветривания показывают, что торий практически должен отсутствовать в водном растворе вод профиля, поскольку его возможное количество в растворе определяется растворимостью торианита, ThO_2, а она ничтожна.

Отсюда ясно, что в аллитной части профиля выветривания, там, где присутствуют минералы свободного глинозема (зона самого боксита), количество тория определяется только его содержанием в исходном субстрате. Он не может накапливаться на геохимическом барьере смены окислительных условий на восстановительные, поскольку не меняет валентность. И лишь при сокращении объёма самого субстрата, которое происходит за счет выноса легко растворимых элементов из профиля выветривания (K, Na, Ca, Mg, S, Cl), происходит накопление в верхней, бокситовой зоне профиля, трудно растворимых минералов, таких как гетит, гиббсит и торианит.

Поэтому сам боксит должен содержать больше тория, чем его есть в исходном субстрате, и, как следствие этого, боксит должен быть более радиоактивным, чем сам исходный субстрат.

Если в исходном субстрате присутствует также и уран, то из-за легкой подвижности уранил-иона, UO_2^{+2}, который должен появляться в верхней, окислительной зоне профиля выветривания, где параметр Eh положителен, уран будет выноситься в нижнюю часть профиля выветривания и переотлагаться на геохимическом барьере смены положительных значений Eh на отрицательные.

То есть уран, если он и присутствует в исходном субстрате, по которому развивается процесс химического выветривания, в самом боксите быть не должно.

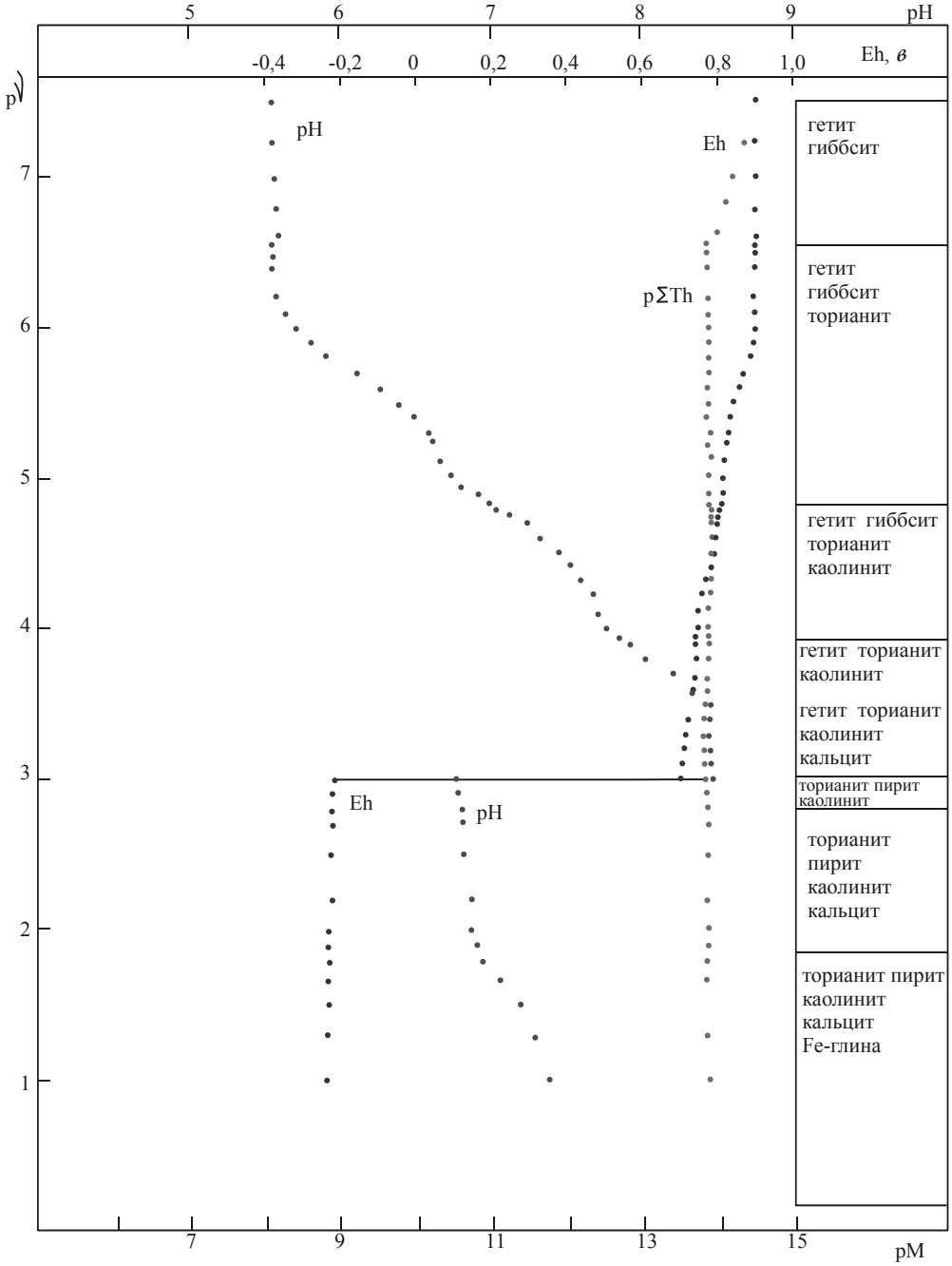


Рис. 17. Профиль выветривания по глинистым известнякам и доломитам

Выводы и рекомендации

Торий из профиля выветривания практически не выносится. Его возможной минеральной формой является торианит, поэтому на бокситом карьере необходимо проведение регулярной γ-съемки.

Добытый боксит на шихтовальном дворе следует обязательно оценивать на радиоактивность и при обнаружении пробы с повышенной радиоактивностью необходимо проводить разубоживание пробы путем перемешивания её с нормальным бокситом. Каждую пробу отправляемого потребителю боксита нужно сопровождать сведениями о её радиоактивности, которую надо контролировать стандартными радиометрами (СРП-68 или СРП-88). Радиометры обязательно должны проходить ежегодную проверку в специализированных лабораториях, которые имеют право на эти работы и могут выдавать соответствующий сертификат.

Обязателен также и регулярный внешний контроль проводимых радиационных работ. Сухой глинозёмный шлам может быть подвержен ветровому подъёму и разносу на окружающие территории.

С учетом аварии на Венгерском глинозёмном заводе методом физико-химического моделирования на ЭВМ следует проанализировать поведение в процессах выветривания и ряда других малых и редких элементов

(Ga, In, Ag, Be, Au), а также разработать возможные составы геохимических барьеров на токсичные металлы – Pb, Zn, Cd, Cu, Hg, Tl.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Коган Б.И.* Редкие металлы. М.: Наука, 1978. 348 с.
2. *Карпов И К.* Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии. Новосибирск: Наука, 1981. 247 с.
3. *Копейкин В.А.* Поведение тория в латеритном процессе // Атомная энергия. 1984, Т. 56. № 4. С. 221-223.
4. *Гурвич М.Ю., Паршаков Н.С., Скосырева Н.Н.* Распределение тория и урана в бокситах некоторых месторождений Красноярского края // Изв ВУЗов. Геол. и разв. 1974. № 10. С. 38-43.
5. Особенности распределения радиоактивных элементов в бокситовых отложениях / *Паршаков Н.С., Лаубенбах А.И., Славягина И И. и др.* // Изв. ВУЗов. Геол. и разв. 1977. № 6. С. 25-36.
6. *Теняков В.А.* Проблема источника и способа формирования вещества бокситов (геохимический аспект) // Проблема генезиса бокситов. М., 1975. С. 18-31.
7. *Теняков В.А.* О генетическом единстве бокситов платформ и геосинклиналей (геохимический аспект) // Проблемы современной литологии и осадочных полезных ископаемых. Новосибирск, 1977. С. 146-150.
8. *Теняков В.А., Копейкин В.А.* Торий в бокситах: распространение, причина попадания, генетическая интерпретация // Бокситы. М., 1980. С. 199-213.
9. *Adams J.A.S., Richardson K.A.* Torium, uranium and zirconium concentrations in bauxite // Econ. Geolog. 1960. V. 55. № 8. P. 1653-1675.
10. *Бушинский Г.И.* Геология бокситов. М.: Недра, 1975. 416 с.
11. *Ярошевский А.А.* Проблемы современной геохимии: Конспект лекций. Новосибирск: Новосиб. гос. ун-т, 2004. 194 с.
12. *Гордеев В.В.* Речной сток в океан и черты его геохимии. М.: Наука, 1983. 159 с.
13. Справочник по геохимическим поискам полезных ископаемых / *Соловов А.П., Архипов А.Я., Бугров В.А. и др.* М.: Недра, 1990. 335 с.
14. Термические константы веществ (ред. В.П. Глушко). М.: Наука, 1965-1981.
15. *Langmuir D.* The mobility of thorium in natural waters at low temperatures // Geochim. Cosmochim. Acta. 1980. V. 44. N 11. P. 1753-1766.
16. *Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л.* Справочник термодинамических величин (для геологов). М.: Атомиздат, 1971. 239 с.
17. *Брызгалин О.В., Рафальский Р.П.* Приближенная оценка констант нестойкости комплексов рудных элементов при повышенных температурах // Геохимия. 1982. № 6. С. 839-849.
18. Справочник химика. М.: Химия, 1965. Т.3. 1065 с.; Л.: Химия, 1971. Т. 1, 1072 с.
19. *Ходаковский И.Л., Дорофеева В.А.* Диэлектрическая постоянная воды и значения ее производных по температуре и давлению в интервалах 0-300°С и1-5000 бар // Геохимия. 1981. № 8. С. 1174-1185

КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ШУНГИТОВЫХ ПОРОД

Назарова Л.Ю., Голдин Б.А., Надуткин А.В.

Учреждение Российской академии наук Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; nazarova-lu@chemi.komisc.ru

Шунгитовые породы по вещественному составу весьма разнообразны. Углеродистое вещество, содержащееся в руде, образует матрицу, в которой равномерно распределены зерна кварца, реже – зерна слюды, хлорита, альбита, кальцита и доломита, а также микроэлементы (Cu, Zn, Ni, Zr, Cr и др.), связанные с акцессориями. В виде акцессорных минералов могут присутствовать ярозит ($KFe_3(OH)_6[SO_4]_2$), биотит ($K(Mg,Fe)_3[(O,F_2)(Al,Fe)Si_3O_{10}]$), парагонит Al-Si-Na, неидентифицированные Al-Si-Mg-Fe-K-V-алюмосиликаты, а также металлы (в частности, Fe, Ti) в виде примесей. Исследования по высокотемпературной обработке шунгитовых пород Карелии проводились с целью получения карбидных соединений для дальнейшего их использования в керамических материалах. В такой ситуации представляется необходимым по возможности скорейшее полное выявление сферы практического применения шунгитов. В дальнейшем полученные данные могут быть использованы при создании технологии получения керамических материалов на основе природных углеродистых пород [1].

Переработка шунгитовых пород проводилась в два этапа. На первом этапе при температуре 1450ºС с целью получения карбида кремния из шунгита было проведено карботермическое восстановление (рис. 1) оксидов шунгитовой породы с содержанием углерода 62 масс.% (табл. 1) в вакуумной печи в течение 1часа.

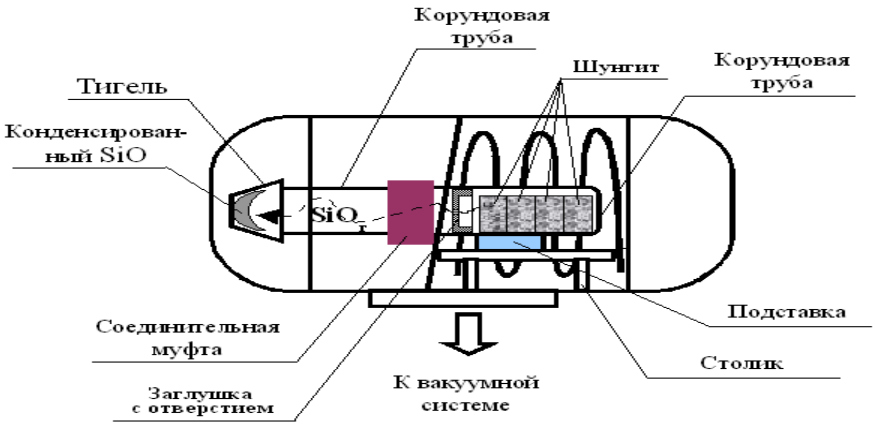


Рис. 1. Схема для карботермического восстановления шунгита в вакууме

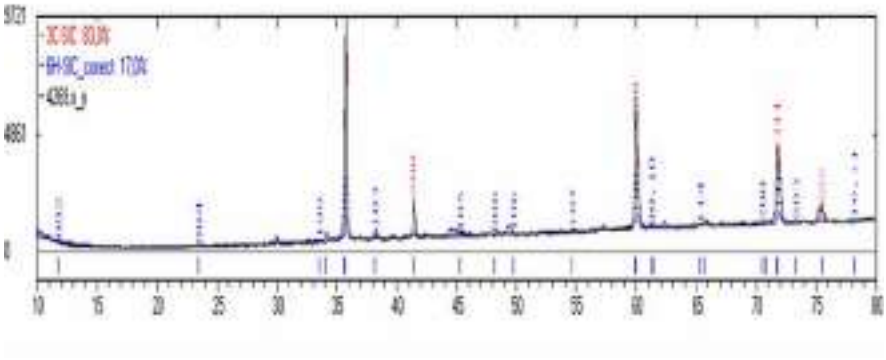
Это способствовало образованию карбида кремния (реакция 1), разложению сульфидов, слюд, хлорита, углеродистого вещества. Потери массы образцов составили порядка 54-55 масс.%.

$$SiO_2 + 3C \rightarrow SiC + 2CO\uparrow \qquad (1)$$

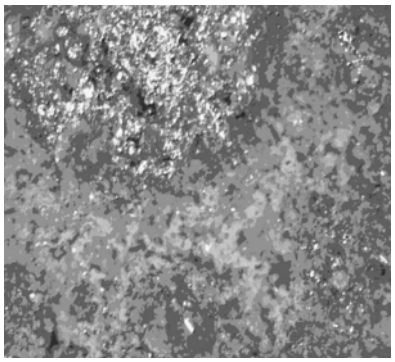
Таблица 1. Химический состав представительных образцов шунгитовых пород, масс.%

SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3/FeO	MnO	MgO	CaO	K_2O	NiO	CuO	ZnO	ZrO_2
33.39	0.16	1.94	1.18	0.003	0.54	0.04	0.71	0.01	0.01	0.01	0.003

На втором этапе формовались балки прямоугольного сечения размером 6x6x60 мм и была проведена их термообработка при температуре 1800ºС в вакуумной печи в течение 1 часа. Как показали данные рентгеновской порошковой дифрактометрии (Shimadzu XRD-6000), термообработка шунгита при 1800°С приводит к образованию кубической модификации карбида кремния (3С-*политип*) (рис. 2а) в качестве основной фазы. С полученными образцами в виде балочек, поверхность которых представляет собой поликристаллический агрегат серого цвета (рис. 2б), были проведены испытания на трехточечный изгиб. Предел прочности на изгиб составил ~150МПа.



а) данные РФА: 3С-*политип* SiC – 83%, 6Н-*политип* SiC – 17%



б) внешний вид поверхности керамической балки

Рис. 2. Порошковая рентгенограмма (а) и микрофотография (б) продуктов термообработки шунгитовых пород

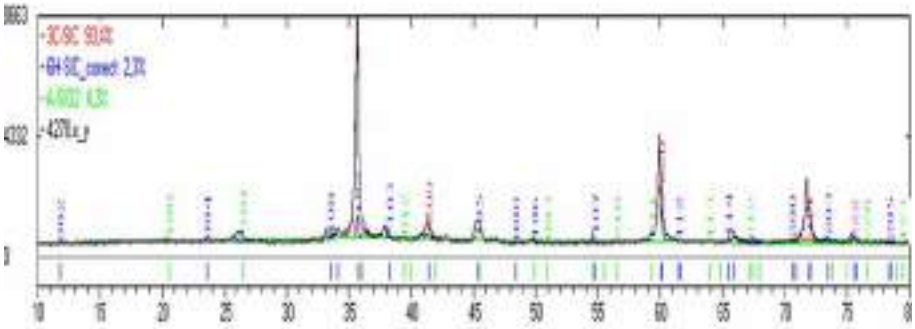
Шунгитовые породы обладают пористой структурой, причем поверхность пор породы малоактивна. Термообработка способна изменить качественно и количественно пористую структуру материалов, и это ведет и к изменению минерального состава, и к появлению новых свойств термообработанного материала [2]. Таким образом, наличие в минеральном составе исследуемого шунгита примесей в виде слюдистых минералов, а также калия и кальция, способствует образованию плавней в процессе обработки при высокой температуре, сульфиды разлагаются. Вследствие этого образуются жидкая фаза и расплав, заполняя поры в массе, способствует не только увеличению плотности упаковки (что само по себе важно для процесса спекания), но и цементирует при застывании отдельные участки твердой фазы в единый конгломерат, резко увеличивая

прочность керамических материалов [3]. Исследование электрофизических свойств образцов показало, что полученная керамика обладает проводниковыми свойствами.

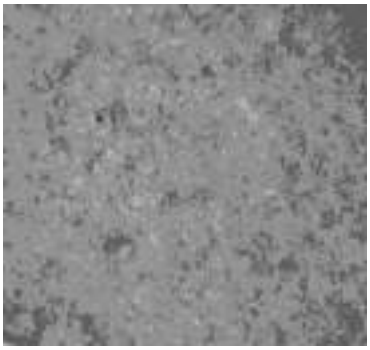
Как известно, SiC способен как рассеивать, так и пропускать электромагнитное излучение (ЭМИ) при минимальном его отражении. Распространяясь в объеме керамического материала, ЭМИ создает переменное электрическое поле, энергия которого преобразуется в тепловую энергию: практически полностью - в радиопоглощающей и минимально - в радиопрозрачной карбидкремниевой керамике.

Для решения задачи исследования радиопоглощающих и радиопрозрачных свойств из полученного на первом этапе (реакция 1) порошкообразного карбида кремния был изготовлен керамический материал. Термообработка порошковых смесей на основе 89% SiC, 10% Al_2O_3 и 1% CaF_2 проведена при температуре 1500°С в атмосфере аргона с изотермической выдержкой в течение 2-х часов. α-Al_2O_3 марки Г-00 и фтористый кальций (CaF_2) были введены в качестве спекающих добавок. Фторид кальция вводился для интенсификации в системе обменных процессов за счет образования жидкой фазы, а оксид алюминия - с целью компенсации избытка углерода.

Методом рентгеновской порошковой дифрактометрии (Shimadzu XRD-6000) определен фазовый состав полученных образцов, дифрактограмма представлена на рис. 3а. Основной кристаллической фазой является кубическая (3С-*политип*) модификация карбида кремния, а карбид кремния гексагональной структуры (6Н-*политип*) и кварц присутствуют в небольших количествах.



а) данные РФА: 3С-*политип* SiC – 93%, 6Н-*политип* SiC – 2%, SiO_2 – 5%



б) внешний вид поверхности керамической балки

Рис. 3. Порошковая рентгенограмма (а) и микрофотография (б) продуктов термообработки шунгитовых пород с добавкой 10% Al_2O_3 и 1% CaF_2

Полученные образцы имели высокую пористость. Предел прочности на изгиб образцов не превышал ~4МПа.

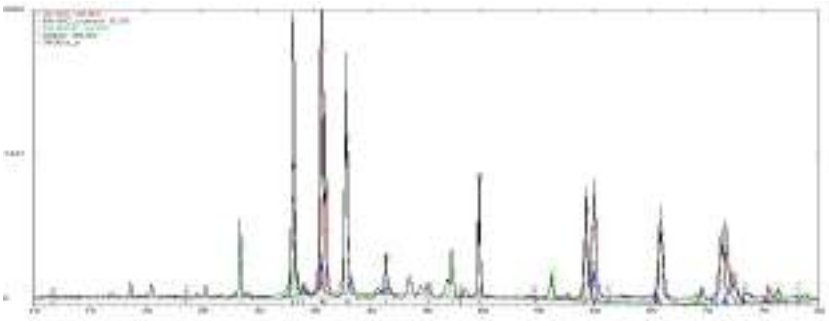
В ходе ранее проведенных исследований установлено, что термообработка смеси продуктов карботермической обработки шунгита с добавками 5–49 мас.% Al_2O_3 при температуре 1700°С в атмосфере аргона ($P_{аргона}$ = 1 атм) способствует формированию фазы оксикарбида алюминия (Al_2OC) (реакция 2). Особенностью оксикарбидов алюминия является то, что их формирование протекает при участии большого количества промежуточных газофазных продуктов. При этом потери массы образцов могут достигать 60 масс.%.

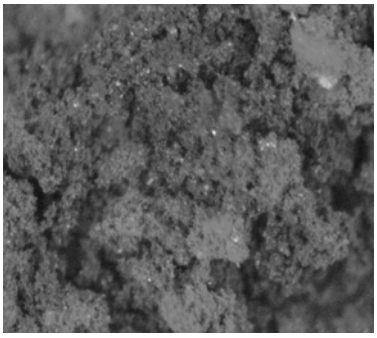
$$Al_2O_3 + 3C \rightarrow Al_2OC + 2CO\uparrow \qquad (2)$$

Далее был изготовлен керамический материал на основе полученного порошкообразного карбида кремния (реакция 1) с добавкой 49% Al_2O_3 и 2% CaF_2. Методом рентгеновской порошковой дифрактометрии (Shimadzu XRD-6000) определен фазовый состав полученных образцов, дифрактограмма представлена на рис. 4а. Преобладающими кристаллическими фазами являются оксикарбид алюминия и карбид кремния, также в небольших количествах присутствуют кварц и кремний. Каждый из образцов представляет собой поликристаллический агрегат серого цвета с достаточно высокой степенью нарушенности поверхности (рис. 4б).

К числу основных фазообразующих процессов следует отнести формирование твёрдых растворов SiC–Al_2OC, а также образование интерметаллидов, в частности Al_2FeSi (рис. 5А), и интерметаллических соединений Fe-Si-Ti-Cu в алюминиевой матрице (рис. 5Б,В) в процессе кристаллизации из расплава.

В результате изучения микроструктуры образца методом сканирующей электронной микроскопии были выявлены металлические микровключения. В полученном образце обнаруживается большое количество зерен кремния размером около 25 микрон (рис. 6а), а в тонкодисперсной составляющей имеются ожелезненные зерна размером примерно 9 микрон (рис. 6б). Для сплава системы Fe-Al-Si, содержащего около 9% Si и 6% Al, характерна высокая магнитная проницаемость и высокое удельное электрическое сопротивление (ρ = 0.81 мкОм•м). Все это снижает потери на вихревые токи, которые резко возрастают в высокочастотных полях [4].





а) данные РФА: Al_2OC – 60%, $_{6H\text{-}политип}$ SiC-5%, $_{3C\text{-}политип}$ SiC-20%, Si–14%, SiO_2 – 1%

б) внешний вид поверхности керамической таблетки

Рис. 4. Порошковая рентгенограмма (а) и микрофотография (б) продуктов термообработки шунгитовых пород с добавкой 49%Al_2O_3 и 2%CaF_2.

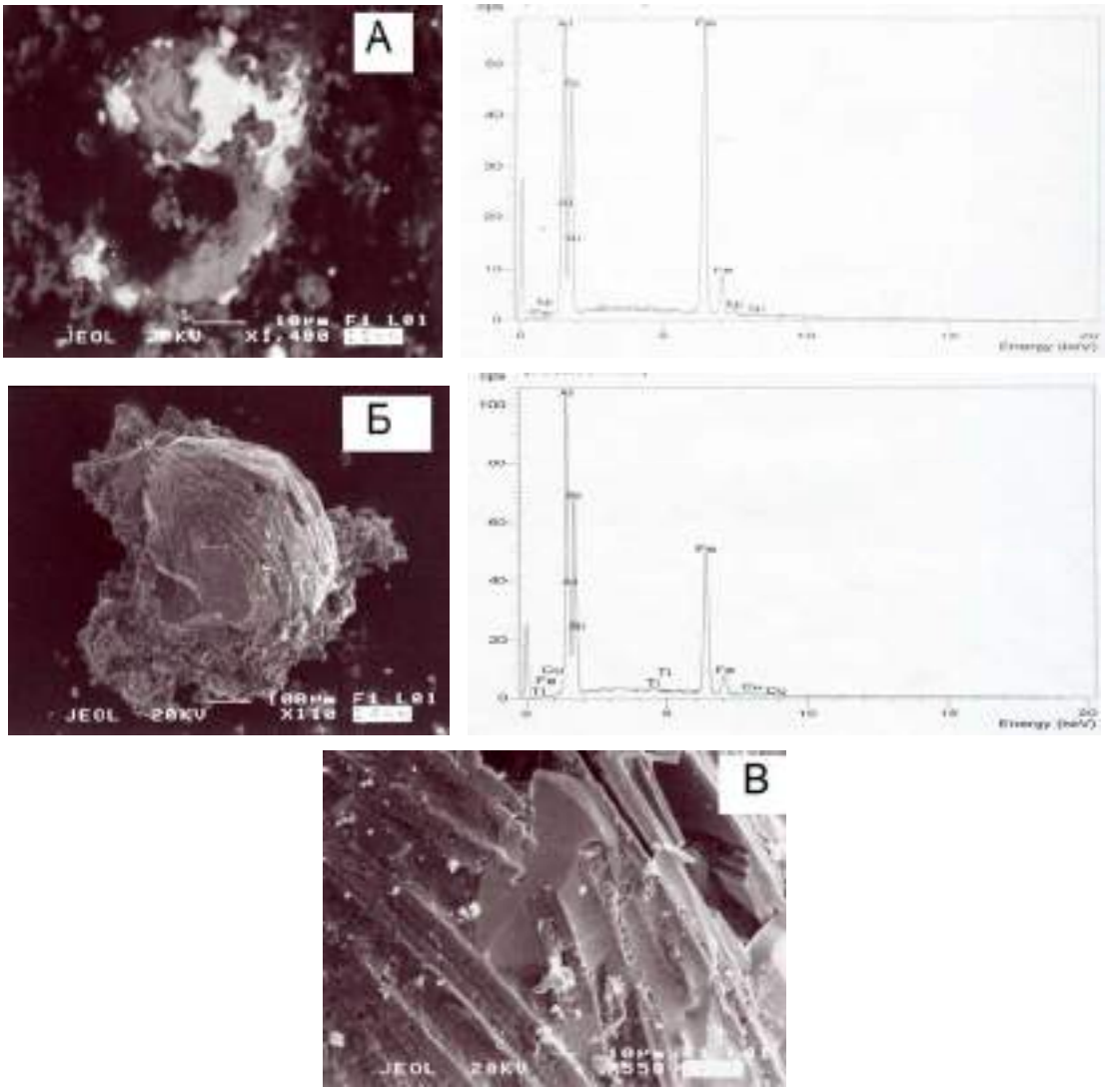
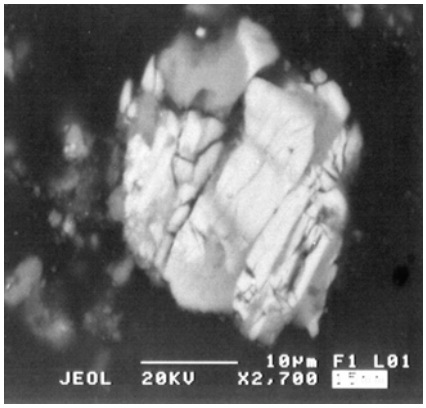
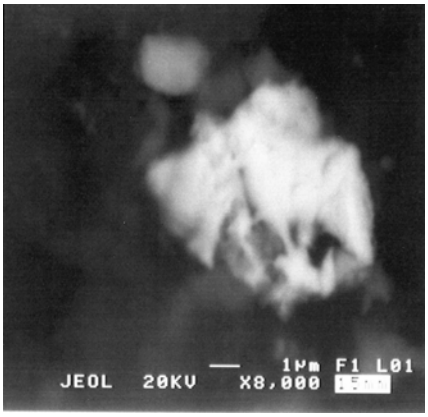


Рис. 5. Электронно-микроскопические изображения исследуемых образцов и энергодисперсионный спектр интерметаллидов (Б, В - режим вторичных электронов; А – режим упруго отраженных электронов): А – интерметаллид Al_2FeSi (светлая часть снимка) и кремний (светло-серая часть снимка); Б – интерметаллическое соединение округлой формы с высоким содержанием алюминия (Si~30.5%, Al~51%, Fe~18%, Ti+Cu~0.5%); В – алюминиевая матрица интерметаллида (Al~98.2%, Si~1.5%, Fe~0.3%)



а) Si~96.8%, Al~2.5%, Fe~0.7%



б) Fe~89%, Al~3%, Si~8%

Рис. 6. Электронно-микроскопическое изображение и элементный состав (ат.%)

В таблице 2 также представлены результаты исследований радиофизических свойств полученных образцов, в частности коэффициенты отражения $К_{отр}$ и пропускания $К_{пр}$. Высокий коэффициент отражения в диапазоне частот 12-26 ГГц свидетельствует о наличии электронной проводимости в керамике, либо о наличии электропроводящих включений.

Таблица 2. Радиофизические свойства керамики в диапазоне частот 12-26 ГГц

№ обр.	Исходный состав	Условия термообработки	Фазовый состав	$К_{отр}$,%	$К_{пр}$, %
1	1%CaF_2 10%Al_2O_3 89% SiC	Аргон 1500°С 2ч	6H-SiC-2% 3C-SiC-93% SiO_2 – 5%	87	0
2	2%CaF_2 49%Al_2O_3 49% SiC	Аргон 1700°С 2ч	Al_2OC – 60% 6H-SiC-5% 3C-SiC-20% Si– 14% SiO_2 – 1%	55	40

Таким образом, за наличие электронной проводимости в полученных образцах напрямую ответственны обнаруженные микровключения металлов, твердых растворов и интерметаллических соединений.

Интерметаллиды имеют лучшую обрабатываемость, чем керамики. Наряду с определенной пластичностью, они сохраняют свою структуру и прочность при высоких температурах, обладают хорошими антикоррозийными и антифрикционными свойствами, в чем значительно превосходят обычные металлы. Поскольку сплав системы Fe-Al-Si не содержит дорогостоящие компоненты, его широко применяют для изготовления магнитных экранов и магнитопроводов. Таким образом, шунгитовые породы могут быть использованы для производства кремнистых ферросплавов, силицидов, пористых материалов. Пока изучена только часть из известных групп шунгитовых пород. Дальнейшее исследование всего их спектра без сомнения увеличит их потенциальное промышленное значение.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Назарова Л.Ю., Грасс В.Э., Голдин Б.А.* Продукты высокотемпературной переработки шунгита // Геология и минеральные ресурсы европейского северо-востока России: Материалы XV Геологического съезда Республики Коми. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2009. Т.II. С. 401-402.

2. *Крылов И.О.* Влияние термообработки на изменение пористой структуры некоторых видов минерального сырья как перспективных сорбентов // Материалы XV Российского совещания по экспериментальной минералогии. Сыктывкар, 2005. С. 473-475.

3. *Соколов В.А., Калинин Ю.К.* Теоретические и практические аспекты проблемы шунгитов // Научные обзоры и сообщения. 1976. №5. С. 76-84.

4. *Сезоненко А.Ю., Сезоненко Ю.Д.* Современные лигатуры для литейного производства и металлургии KBM AFFILIPS (Королевство Нидерланды / Бельгия). ИТБ "Литьё Украины". 2008. №6 (94).

К ПРОБЛЕМЕ УТИЛИЗАЦИИ ТЕХНОГЕННЫХ ОБРАЗОВАНИЙ ТЕРРИКОНОВ НЕФТЕШАХТ «ЯРЕГАНЕФТЬ»

Кочетков О.С., Землянский В.Н., Загер И.Ю., Билан В.А., Мартынов Д.А.

[1]Ухтинский государственный технический университет, Ухта; zavmiggg@ugtu.net

Ярегское месторождение тяжелой нефти и титановых руд располагается на Южном Тимане. Оно охватывает базальные горизонты среднего девона, залегающие на байкальском фундаменте в ядре ухтинской антиклинальной складки, линейно вытянутой с ЮВ на СЗ.

Нефтенасыщенным первоочередно служит так называемый базальный «III пласт» терригенно-обломочных пород. Вместе с тем, III-й пласт выше обогащен россыпным лейкоксеном, составляющим Ярегское месторождение титановых руд. Мощность рудоносной залежи достигает 25 м.

Выше III-го пласта, экранируемого маломощным аргиллитовым слоем, залегает мощная туффитовая толща пашийской свиты D_3 до 40 м. В свою очередь, она перекрывается кыновской свитой D_3 аргиллитов с прослоями песчаников (псаммолитов) мощностью до 90 м, над которой залегают известняки, доломиты, углисто-глинистые сланцы доманиковой свиты (мощность - до 50 м).

Принятая нами ранее [1] версия о более молодом возрасте, чем девонский, кайнотипных черных базальтов не нашла подтверждения благодаря тому, что в последнее время нами найдены все переходные разности от черного базальта до диабазов и отбеленных разностей базальта. Следовательно, теперь можно однозначно говорить о базальтах девонского возраста, но в разной степени вторичных изменений. Однако нами найдены специфичные по структуре и составу гиалобазальты моложе девонских базальтов, которые мы принимаем за мезозойско-кайнозойские, аналоги которых в архипелаге Шпицбергена инъецировали в породы мезозоя вместе с нефтью, находившейся в миаролах самих базальтов.

Поначалу при строительстве ствола шахты на поверхность поступала «пустая» порода, извлеченная из шахтного ствола, а затем уже из штолен в продуктивном горизонте III пласта. Следовательно, нетрудно рассчитать, что вся нижняя часть насыпных терриконов не представляет интереса как нефте-рудовмещающий субстрат, но может быть использована для получения кирпичных глин. Напротив, верхняя половина терриконов в отношении нефтеносности и рудоносности отвалов пород представляет наибольший практический интерес. Ее компоненты в виде тяжелой нефти и лейкоксеновой руды могут быть извлечены путем обогащения. Остаточная часть шламов вместе с туффитами и базальтами должна утилизироваться другими путями, требующими дополнительных исследований с учетом повышенных содержаний в породах титана и попутных металлов. В частности, нами уже выявлена Cu,-Ni,-Co – сульфидная минерализация в измененных базальтах.

Одним из путей утилизации может стать термическая обработка порошковых смесей из пород отвалов при разных температурах и составе смесей [2].

Прежде чем перейти к описанию термических испытаний, охарактеризуем минерало-петрографические особенности базальтов.

Базальты в центральной части силлов и даек темно-серые до черных, афанитовой структуры. Породообразующими минералами являются основной платоклаз – 35-45%; пироксен (авгит) – 30…40%, оливин – редок. Присутствуют вулканическое стекло (единицы %), а также – титаномагнетит, халцедон, сульфиды как акцессории. Наложенные минерализации развиваются как вторичные образования в периферических частях: K, Na-полешпатизация, хлоритизация, карбонатизация, аргиллизация определяя появление измененных разностей базальтов, отличающихся от кайнотипных магматитов повышенной осветленностью (диабазы как палеотипные разности) и отбеленные базальты за счет гидротермального воздействия и гипергенной каолинизации.

Применение природного сырья требует тщательного подбора химического состава компонентов шихты по показателям: модуль кислотности и модуль вязкости. Одним из основных критериев, определяющих, качество минеральных субстрата и волокна является модуль кислотности, который учитывает содержание четырех основных оксидов: SiO_2, Al_2O_3, CaO, MgO. С увеличением модуля повышается химическая и термическая стойкость субстрата и волокна. Модуль кислотности должен составлять не менее 1,5-1,8, а для базальтовых однокомпонентных шихт - до 4. Расчет модуль кислотности (Мк) для изучаемых вулканитов проводится по формуле $(SiO_2+Al_2O_3) / (CaO+MgO)$, например, базальт черный афанитовый – 3,46 [3].

Модуль вязкости (Мв) определяется как важный показатель водостойкости минерального волокна. С его ростом водостойкость уменьшается и наоборот. Для базальтов и их туфов он изменяется, по нашим расчетам, от 2,0 до 3,2, что характеризует их достаточно высокую водостойкость.

Исходя из этого, можно сделать вывод, что породы пригодны для переработки в минеральное волокно и другие синтетические продукты [4].

Для получения синтетических материалов с различным фазовым и химическим составом нами было изучено влияние обжига данных горных пород при температурах от 550-600 до 1100-1200°C с последующим охлаждением.

Для получения петросинтетических материалов путем спекания и плавления были отобраны следующие породы:

1. Диабаз, светлозеленый, афанитовый;

2. Базальт, красноцветный глинизированный;
3. Базальт, черный, афанитовый;
4. Псаммолит, кварцевый, очищенный от нефти обжигом.

Породы подвергались предварительному дроблению и тонкому измельчению на дисковых истирателях до размера частиц менее 0,074 мм. Затем их высушивали до абсолютно сухого состояния. Обжиг порошкообразного материала производился в фарфоровых тиглях со скоростью подъема температуры 10^0С/мин в электропечи и выдержкой при конечной температуре нагрева. Результаты испытаний приведены в табл. 1.

Таблица 1. Результаты обжигов пород из техногенных образований террикона нефтешахты №1

N п/п	Горные породы	Содержание масс. %	Температура обжига ^{0}С	Выдержка мин.	Описание обжига
1	Базальт, красноцветный, глинизированный/ Диабаз, светлозеленый, афанитовый	20/80 20/80	1100 1200	40 60	Начало спекания Оплавление
2	То же	30/70 30/70	1100 1200	40 60	Начало спекания Оплавление
3	- // -	40/60	1100	40	Спекание образца с оплавлением поверхности
4	- // -	50/50	1100	40	- // -
5	Базальт, красноцветный, глинизированный/ Базальт, черный, афанитовый	20/80 20/80	1100 1200	40 60	Начало спекания Оплавление поверхности образца
6	- // -	30/70 30/70	1100 1200	40 60	Начало спекания Оплавление поверхности образца
7	- // -	40/60	1100	40	Спекание образца с образованием керамического черепка
8	- // -	50/50	1100	40	- // -
9	Базальт, красноцветный, глинизированный/ Базальт. черный, миндалекаменный/ Диабаз афанитовый/ Псаммит	25/25/25/25	1100 1200	40 60	Спекания нет Спекание образца с образованием оплавления поверхности
10	Базальт, черный, афанитовый/ Диабаз светлозеленый, афанитовый / Псаммит	30/30/40 30/30/40	1100 1200	40 60	Спекания нет Спекание образца с образованием оплавления поверхности
11	То же	35/35/30 35/35/30	1100 1200	40 40	Спекание Плавление образца с образованием сплава

Температура термообработки – спекания: 800^0С, 900^0С, 1000^0С, 1100^0С, 1200^0С – начало плавления образцов. Время выдержки в каждом температурном интервале – 1 час.

В соответствии с данными табл. 1 процесс спекания в образцах исследуемых шихт начинается с 1100^oС, а плавление с появлением жидкой фазы − с 1200^oС. Ему должен предшествовать процесс разложения карбонатов (доломита, кальцита) и выделения паров воды, которые накапливаются в порошковом субстрате. При спекании происходит появление красной окраски образца за счет окисления Fe^{2+} с образованием тонкодисперсного гематита. Процесс плавления, общий или частичный, происходит при 1200^oС. Добавление в шихту кварцевого псаммита препятствует спеканию при 1100^oС. Оно сопровождает затем плавление при 1200^oС (образцы № 9, 10). В одном случае получен в процессе спекания «керамический черепок». Плавленные образцы имеют мелкопузырчатую структуру, очевидно, за счет выделения CO_2 и H_2O в порошке, которые скопились локализованно при плавлении.

В то же время, плавление не сопровождается процессом вспучивания, которое имеет место в случае перлита, так как в базальтах вулканическое стекло, представлено тахилитом обедненного кремнеземом. Охлажденные плавки имеют высокую твердость, около 8-9 по шкале Мооса, т.е. обладают высокими прочностными показателями.

Полученные нами результаты можно рассматривать как предварительные для проведения дальнейших технологических исследований техногенных образований терриконов Ярегских нефтешахт.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Кочетков О.С., Гайдеек В.И., Аминов Л.З.* Формирование УВ-скоплений в земной коре (на примере Тимано-печорской и других нефтегазоносных провинций мира // В монографическом сборнике Актуальные научно-технические проблемы развития геолого-геофизических и поисковых работ на нефть и газ в Республике Коми. Кн. 3. Ухта: КРО РАЕН, 2003. с. 41-108.

2. *Пащенко А.А., Мясников А.А., Мясникова Е.А. и др*. Физический химия силикатов. М.: Высш. Шк. 1986. 368 с.

3. *Шелби Дж*. Структура, свойства и технология стекла. Пер. с англ. Е.Ф. Медведева. М.: Мир, 2006. 288 с.

4. *Голдин Б.А., Рябков Ю.И., Истомин П.В.* Петрогенетика порошков, керамики и композитов. – Сыктывкар: Коми научный центр УрО РАН, 2006. 276 с.

ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ПО МИНЕРАЛОГО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМ ИССЛЕДОВАНИЯМ АНОРТОЗИТОВ КОЛВИЦКОГО ГАББРО-АНОРТОЗИТОВОГО МАССИВА (КОЛЬСКИЙ П-ОВ)

Скамницкая Л.С., Данилевская Л.А.

Учреждение Российской академии наук Институт геологии КарНЦ РАН, Петрозаводск

Введение

В мировой практике анортозиты, в составе которых плагиоклазовая часть сложена лабрадором или битовнитом, имеют широкое промышленное применение [6]. Основные направления использования плагиоклазовых концентратов подобного состава: производство керамики бытового и технического назначения, абразивов, наполнителей пластмасс и резин, специальных красок и т.д.

В ИГ КарНЦ РАН в 2003-2004 гг. проводились работы по минералого-технологическому исследованию анортозитов Котозерского участка (Северная Карелия) с целью получения плагиоклазового концентрата, которые показали принципиальную возможность обогащения анортозитов с получением плагиоклазового (лабрадорового) концентрата высокого качества. Полученные по схеме с использованием постадийной магнитной сепарации концентраты характеризуются высоким по сравнению с другими полевошпатовыми концентратами содержанием оксидов алюминия и кальция и низким щелочей и железа [2, 4].

Работы по возможным направлениям использования исходных (необогащенных) анортозитов Кольского полуострова проводились в ИХТРЭМС КНЦ РАН достаточно давно. Установлена их пригодность для получения стеклокристаллических материалов, включая стекловолокно, а также в качестве светлоокрашенной основы для каменного литья широкой цветовой гаммы (в зависимости от состава шихты - от белого, голубого, серого до синего, коричневого и зеленого тонов), цветных и прозрачных стекол (красных, желтых, зеленых). Металабрадориты Колвицкой интрузии рекомендованы в качестве покрытий по шамоту при термозащите деталей огневой зоны паровых котлов [3, 5].

В данной статье представлены результаты предварительной оценки обогатимости анортозитов Колвицкого габбро-анортозитового массива на участке Кочинный. Технологическая проба и шлифы были любезно предоставленные сотрудником ГИ Кольского НЦ РАН д.г.-м.н. В.В Балаганским.

Геолого-минералогические особенности

Анортозиты Колвицкого массива прослеживаются на участке Кочинный (мыс Кочинный в Кандалакшском заливе), где они образуют мощное пластовое тело (до 800 м мощности) протяженностью до 60 км, и перекрывают развитые там габброанортозиты [1]. Среди габброанортозитов встречаются также несколько секущих мощных (десятки метров) тел анортозитов в виде даек (рис. 1).

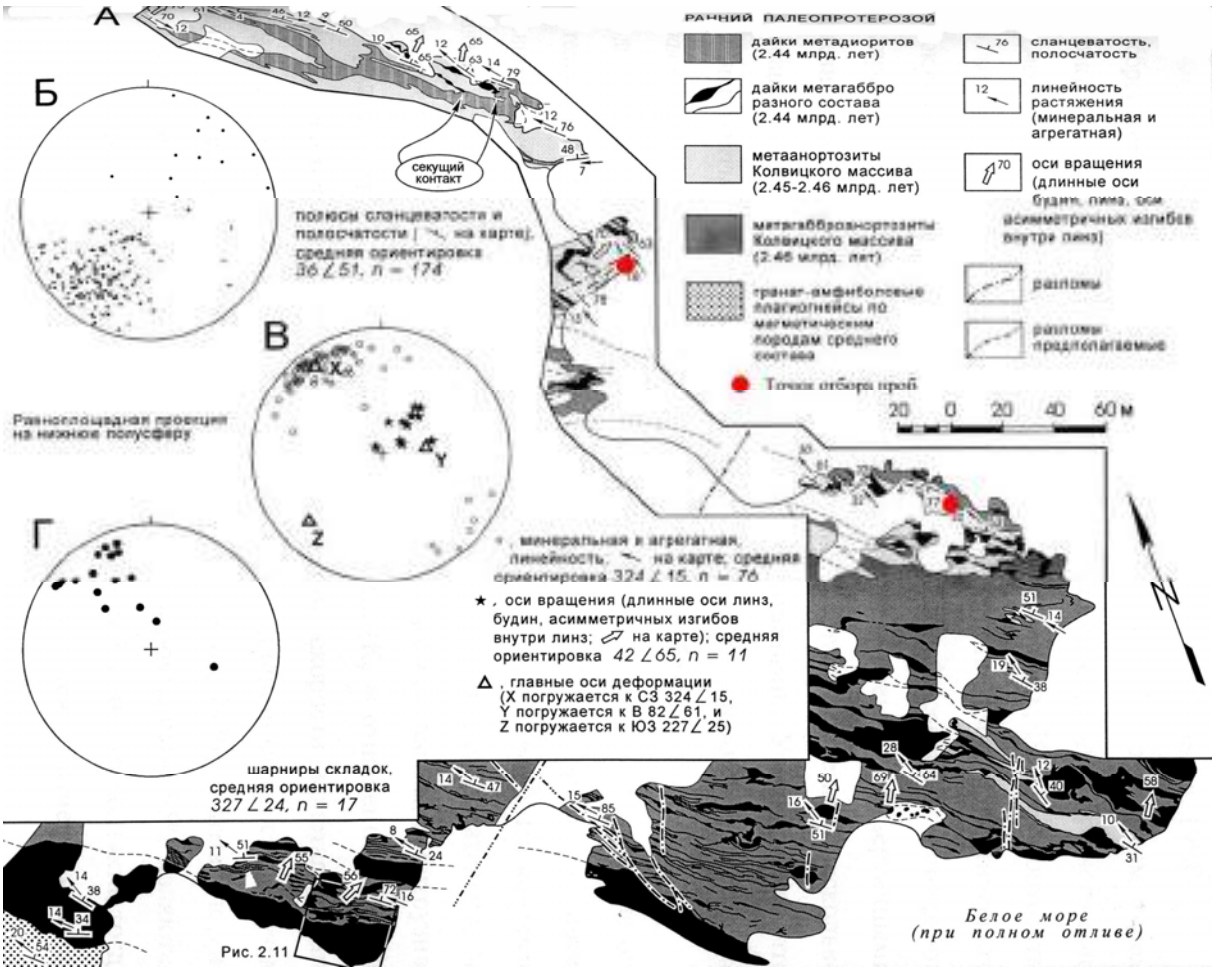


Рис. 1. Точки отбора проб и шлифов на участке Кочинный (геологическоая схема по В.В. Балаганскому, 2002 [1])

Для предварительной минералого-технологической оценки анортозитов данного комплекса была исследована 1 усредненная технологическая проба, 10 обычных шлифов, характеризующих данный массив, и один большой шлиф.

Петрографическими методами исследований устанавливается, что структура и минеральный состав анортозита довольно однородные с небольшими изменениями. Анортозиты на данном участке в основном имеют массивную текстуру, реже линейно-параллельную, обусловленную вытянутостью зерен плагиоклаза в одном направлении. Характерно наличие крупных порфировидных зерен плагиоклаза призматической и удлиненно призматической формы с неровными границами (1 генерация плагиоклаза), размер зерен в среднем 1-7 мм, единичные зерна до 1,5 см (рис. 2). По литературным данным встречаются зерна плагиоклаза до 10 см [1]. Крупные зерна плагиоклаза оконтуриваются агрегатом мелких грануломорфных и изометричных зерен плагиоклаза с ровными границами (2 генерация плагиоклаза), находящихся в срастании с темноцветными минералами. Крупные зерна плагиоклаза содержат большое количество мелких ограненных призматических включений эпидота (разм. 0,03-0,05 мм, единичные до 0,1 мм), иногда единичные включения амфибола, граната. Мелкие зерна плагиоклаза более чистые, имеют размер 0,1-0,7 мм, количество их переменное, и в некоторых шлифах они составляют основную массу породы (шлиф 440-24, 440-25а и др.).

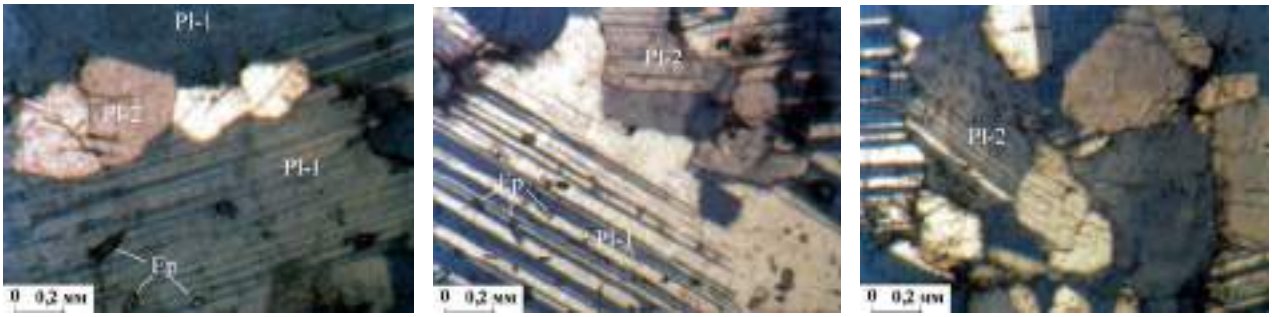


Рис. 2. Генерации плагиоклаза в анортозите: Pl-1 – плагиоклаз 1 генерации, Pl-2 – плагиоклаз 2 генерации (фото шлифов, николи+); Ep – эпидот

По краям зерна плагиоклаза иногда подвергаются альбитизации с образованием местами чистого альбита, особенно в местах скопления зерен эпидота.

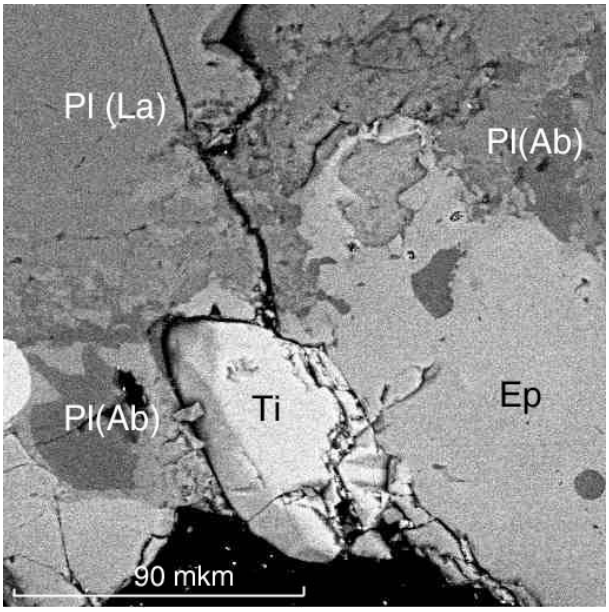


Рис. 3. Альбитизация плагиоклаза (Pl(Ab)) (фото со сканирующего электронного микроскопа VEGA II LMU); Pl (La) – лабрабор, Pl (Ab) – альбит, Ti – титанит, Ep - эпидот

Амфибол представлен роговой обманкой (гастингситом), образует призматические, иногда удлиненно призматические частично ограненные зерна, плеохроирует в зеленоватых тонах, образует небольшие скопления, часто в срастании с эпидотом и титанитом, иногда биотит прорастает амфибол, местами амфибол замещается хлоритом. Размер зерен – 0,05-2,2 мм (рис. 4).

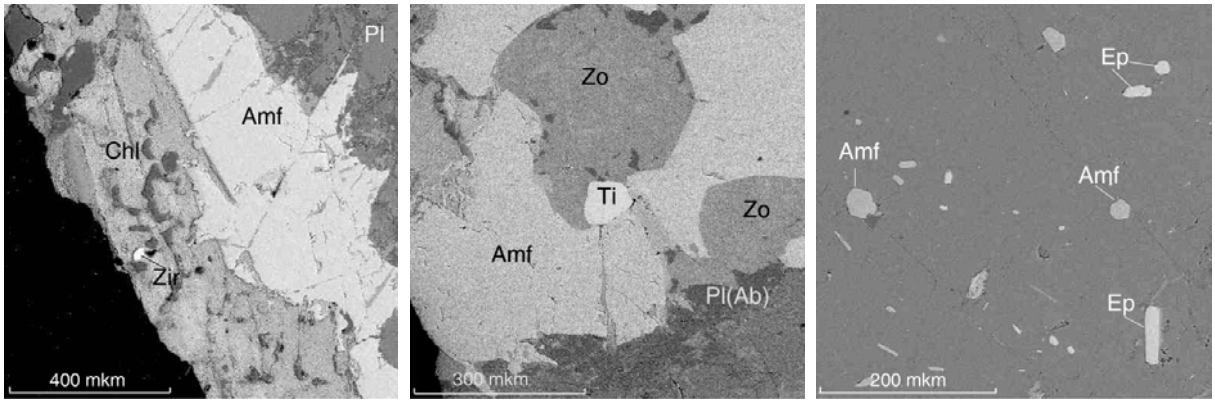


Рис. 4. Морфология зерен амфибола (Amf) в анортозите (фото со сканирующего электронного микроскопа VEGA II LMU); Pl – плагиоклаз, Amf – амфибол, Chl – хлорит, Ti - титанит, Zo – цоизит, Ep - эпидот

Эпидот (по составу близкий к клиноцоизиту, с содержанием Fe_2O_3 4-7%, в среднем 6%) образует микровключения в плагиоклазе-1 (ограненные кристаллы разм. 0,03-0,05 мм, единичные до 0,1 мм), иногда наблюдается в большом количестве (в виде густой тонкой вкрапленности) (рис. 5). Кроме того, встречаются крупные зерна призматической и изометричной формы, часто ограненные, которые образуют скопления в срастании с амфиболом, размер зерен до 0,6 мм. Наряду с эпидотом в подчиненном количестве присутствует цоизит (рис. 4).

Биотит образует шестоватые и изометричные зерна с неровными границами, плеохроирует в бурых тонах, часто прорастает амфибол, размер табличек – 0,2 (0,8)-1,2 мм, местами замещается хлоритом.

Титанит наблюдается в виде клиновидных и изометричных зерен, имеет розовато-буроватый оттенок, образует небольшие скопления в срастании с эпидотом, амфиболом, размер зерен – 0,05-0,3 мм, часто приурочен к микротрещинкам.

Кварц встречается в большинстве шлифов, но не во всех, представлен округлыми, грануломорфными зернами с ровными границами, четким или слабо волнистым погасанием, размер зерен 0,05-0,3 мм (рис. 6).

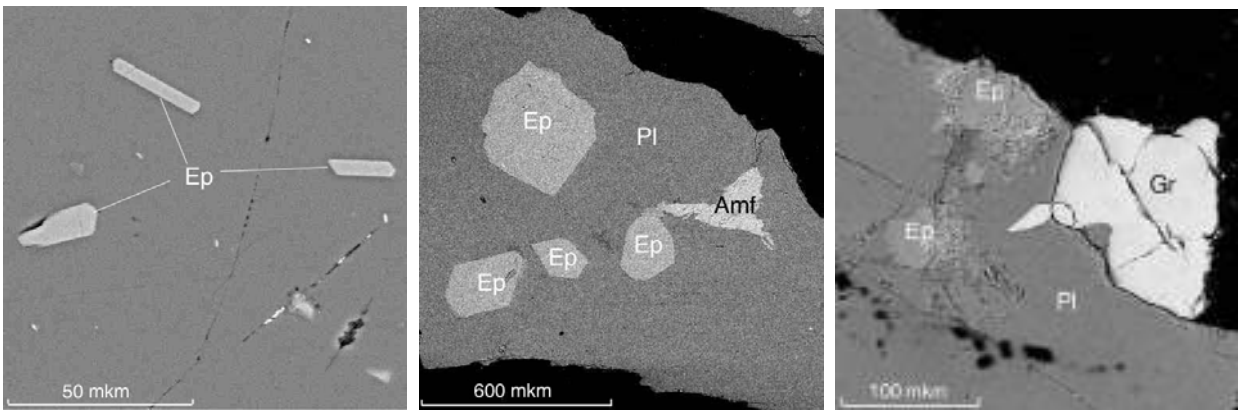


Рис. 5. Включения эпидота (Ep), амфибола (Amf) и граната (Gr) в плагиоклазе-1 (фото со сканирующего электронного микроскопа VEGA II LMU)

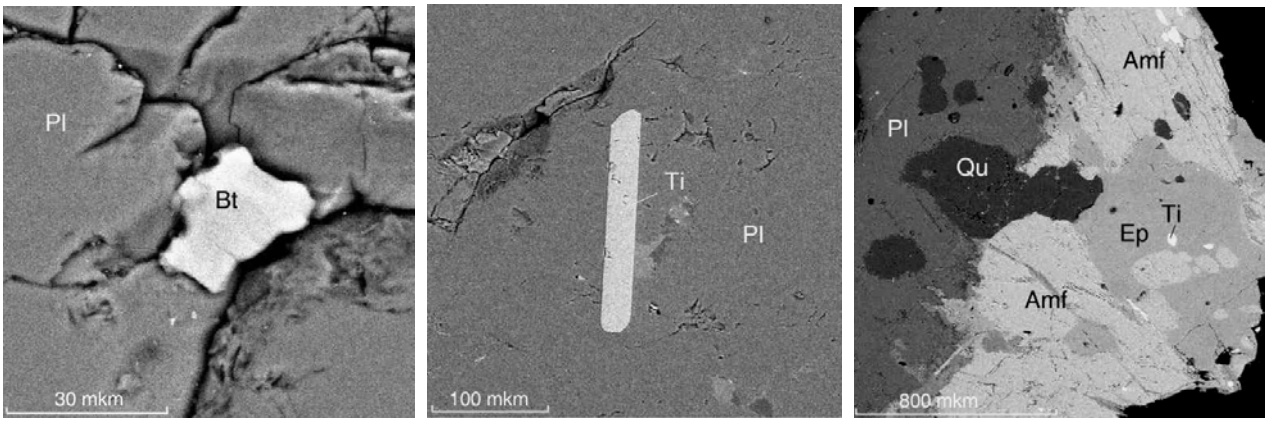


Рис. 6. Включения титанита (Ti), биотита (Bt) и кварца(Qu) в плагиоклазе (фото со сканирующего электронного микроскопа VEGA II LMU)

Гранат представлен альмандином, встречается не везде, образует единичные зерна, частично ограненные, размер зерен – 0,1-0,6 мм, иногда образует небольшие скопления вместе с другими темноцветными минералами (рис. 5).

Апатит (фтор-апатит) встречен в некоторых шлифах в виде редких единичных зерен округлой и удлиненной формы, разм. 0,05-0,3 мм.

Циркон также встречается в виде редких очень мелких (10 мкм) единичных ограненных зерен.

Средний минеральный состав породы представлен в таблице 1.

Таблица 1. Средний минеральный состав анортозита

Минералы		Содержание, %	
		По шлифам	В технологической пробе
Породообразующие	Плагиоклаз	86-95 / 91	92,88
	Амфибол	2–14 / 5,8	6,12
Второстепенные	Биотит	ед	ед
	Эпидот	0-5 / 2,5	0,06
	Гранат	0–1 / 0,2	0,01
	Титанит	0-1 / 0,3	0,01
Акцессорные	Циркон, апатит, кварц, хлорит, мусковит, цоизит, титаномагнетит	До 1	ед

Изучение особенностей состава и микроструктуры минералов анортозита с использованием сканирующего электронного микроскопа VEGA II LSH и микроанализатора INCA ENERGY 350 позволило установить технологические характеристики и состав минералов (табл. 2, 3).

Таблица 2. Технологическая характеристика минералов

Минерал		Границы срастаний	Размер, мм		Минеральные ассоциации
			Средний	Макси-мальный	
Плагиоклаз	1 генерация	ровные	1-7	15, редко 100	Содержит многочисленные включения эпидота, амфибола, граната
	2 генерация	неровные	0,1-0,7		В срастаниях с темноцветными, включений мало
Амфибол		Неровные, заливчатые	0,5-2,2		Часто в срастании с эпидотом и титанитом, иногда биотит прорастает амфибол, местами амфибол замещается хлоритом
Эпидот		Ровные, изредка размытые	до 0,6 мм.		Образует микровключения в плагиоклазе (ограненные кристаллы), иногда в большом количестве (густую тонкую вкрапленность), а также крупные зерна призматической и изометричной формы, часто ограненные, образует скопления в срастании с амфиболом
Биотит		Неровные	0,2-1,2	До 0,8	Прорастает амфибол, образует шестоватые и изометричные зерна, местами замещается хлоритом.
Кварц		Ровные	0,05-0,3	0,5	
Титанит		Ровные	0,05-0,3	0,6	Образует небольшие скопления в срастании с эпидотом, амфиболом, часто приурочен к микротрещинкам
Гранат		Ровные	0,1-0,6	0,6	Образует единичные зерна, частично ограненные, часто прорастает основной массой породы, иногда образует небольшие скопления вместе с другими темноцветными минералами
Апатит		Ровные	0,05-0,3	0,3	Образует единичные зерна в срастании с темноцветными и плагиоклазом 2 генерации

Таблица 3. Химический состав минералов по данным анализатора (%)

Минералы	SiO_2	TiO_2	Al_2O3	Fe_2O_3+FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O
Плагиоклаз-лабрадор	52,56	-	30,35	-	-	-	12,32	4,77	
Плагиоклаз - альбит	68,2	-	19,68	-	-	-	-	12,12	
Амфибол (гастингсит)	41,73	0,92	15,42	18,93	-	7,76	12,29	1,14	1,8
Эпидот	40,71	-	28,80	5,90		0,43	23,89	0,26	
Хлорит	30,42	-	22,63	30,85		11,10			
Гранат	38,77		21,77	21,27	0,95	2,44	14,80		
Титанит	31,12	36,87	2,31	0,71			28,99		

По химическому составу плагиоклаз 1 и 2 генерации однотипны и относятся к лабрадору (An 55-65%).

Основные темноцветные минералы в пробе представлены амфиболом (гастингситом) и маложелезистым эпидотом.

Технологические исследования

Исходя из вещественного состава обогащение анортозитов изучаемого массива сводится к удалению железосодержащих минералов, которые в породе представлены в основном амфиболом, эпидотом, биотитом и гранатом. Анализ дробленого до -2 мм материала показал, что размеры и геометрический облик агрегатов анортозитов различные.

Разрушение минералов не селективное. В материале крупностью 2,0-1,6 мм практически нет свободных зерен плагиоклаза. Некоторое раскрытие плагиоклаза от сростков с амфиболом при измельчении намечается, начиная с класса 1,25 мм, и четко фиксируется в классе 0,5-0,25 мм. С уменьшением крупности материала увеличивается количество свободных зерен темноцветных минералов и уменьшается количество бедных сростков, что видно на рис 7, 8 и в таблице 4, на которых отражены результаты магнитного фракционирования и изучения фракций магнитного анализа на сканирующем электронном микроскопе. Только фракция 0,16-0 мм содержит зерна амфибола, эпидота, граната, титанита, апатита в основном отдельно от зерен плагиоклаза, включений практически не наблюдается (рис. 7.)

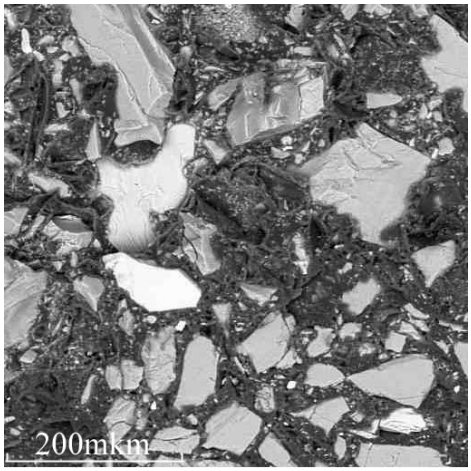


Рис. 7. Микрофото анортозита фракции 0,16-0 мм

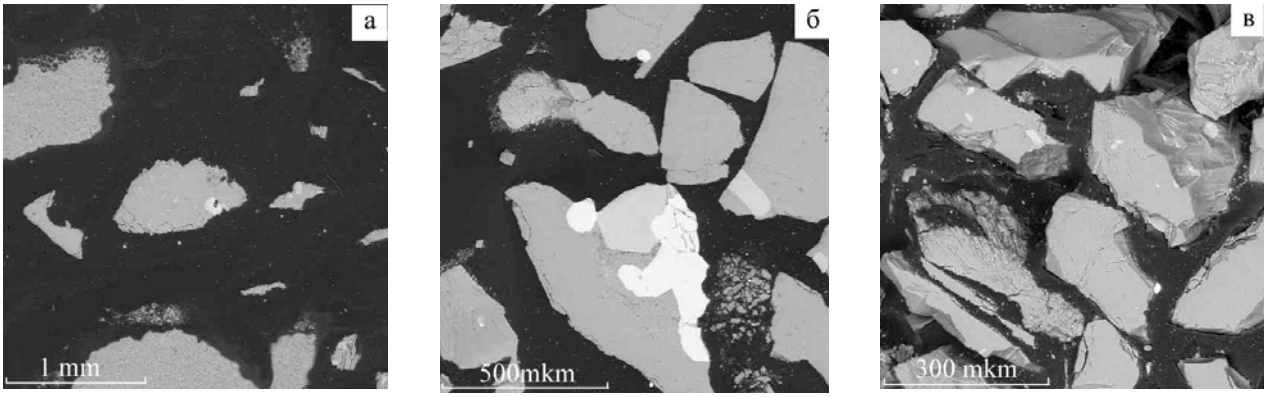


Рис. 8. Микрофото зерен немагнитных продуктов по фракциям: а - 1,6-1,25 мм; б - 1,25-1,0 мм, в - 0,25-0,16 мм

Таблица 4. Результаты магнитного анализа фракций руды

Фракция, мм	Выход магнитной фракции, %	Магнитная фракция, %, в том числе		
		Сильно магнитная	Средне магнитная	Слабо магнитная
2,0-1,6	Нет селективности			
1,6-1,25	23,75	0	10,12	13,63
1,25-1,0	14,46	0	5,84	8,62
1,0-0,5	13,91	0	10,58	3,33
0,5-0,25	10,83	2,64	4,37	3,82
0,25-0,16	13,63	5,51	6,18	1,94
0,16-0	Нет селективности			

Изучение продуктов магнитного анализа на сканирующем электронном микроскопе показывает, что с уменьшением крупности увеличивается количество свободных от сростков зерен. Плагиоклаз из концентрата фракции 1,6-1,25 мм содержит большое количество включений эпидота, вростки амфибола, реже апатита, титанита, единичные включения К-полевого шпата. Включения в плагиоклазе из концентрата фракции 1,25-1,0 мм представлены эпидотом, амфиболом; титанитом, кварцем. В плагиоклазовом концентрате фракции 0,25-0,16 мм присутствуют свободные зерна титанита, апатита, а также встречаются включения эпидота, амфибола; граната и циркона внутри зерен плагиоклаза.

Состав магнитной фракции определяется гранулометрией и напряжением магнитного поля. Изменение состава магнитных продуктов с ростом напряжения поля показано на примере фракции 0,5-0,25мм (рис. 9).

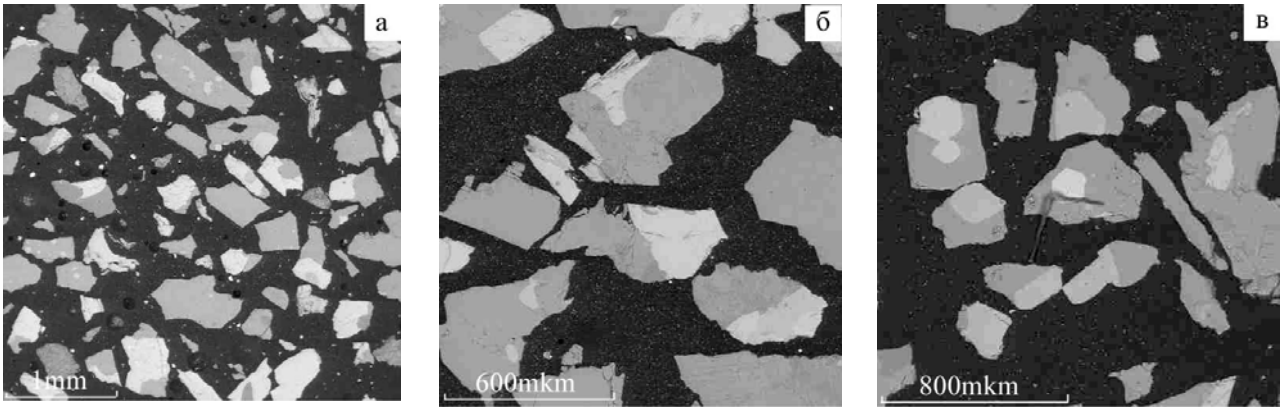


Рис. 9. Микрофото магнитных продуктов фракции 0,5-0,25мм: а - сильномагнитный продукт; б - среднемагнитный, в - слабомагнитный

В сильномагнитный продукт извлекаются (рис. 9а) свободные зерна амфибола, сростки его с плагиоклазом, присутствуют зерна с мелкими включениями эпидота, единичными включениями апатита, титанита, кварца, граната. Среднемагнитный продукт (рис. 9б) представлен амфиболом, как в виде свободных зерен, так и в сростках с плагиоклазом, присутствуют включения амфибола, эпидота, граната, титанита в зернах плагиоклаза. В слабомагнитный продукт (рис. 9в) уходит плагиоклаз с бедными сростками амфибола, с включениями эпидота, граната, титанита и микровключениями сульфидов. Химический состав плагиоклаза по данным замеров на сканирующем электронном микроскопе характеризуется отсутствием оксидов железа и титана (табл. 5).

Таблица 5. Химический состав плагиоклаза анортозитов по технологической пробе 2559 по фракциям (%)

Фракция, мм	Плагиоклаз	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Na_2O	K_20
1,6-1,25	Лабрадор №60	52.55	30.30	12.27	4.88	-
1,25-1,0	Лабрадор №65	51.74	30.16	13.52	4.40	0.23
	Альбитизир	63.62	22.30	3.70	10.10	0.14
1,0-0,5	Лабрадор №60		30.41	52.25		12.49
0,5-0,25	Лабрадор №65		30.49	52.16		12.73
	Альбитизир		20.39	66.69		1.45
0,25-0,16	Лабрадор №55		30.19	52.82	0.31	11.85
	Альбитизир		23.19	63.7	1.08	1.81

Преобладает лабрадор № 60-65 с содержанием Al_2O_3 29,91-30,75%, содержание Al_2O_3 в альбитизированном плагиоклазе не превышает 23,19%, при минимальном - 19,68%.

Обогащение анортозита различной крупности по схеме сухого магнитного обогащения показало, что плагиоклазовый концентрат отличается по содержанию железа, что ограничивает направления использования крупного материала. Предел обогащения по железу соответствует 0,26%, при этом крупность обогащаемого материала - 0,25-0,16 мм (табл. 6).

Таблица 6. Химический состав анортозитовых концентратов различной крупности

Исходная крупность	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O	П п п.	P_2O_5	Сумма
1,6-0,16	52,06	0,07	29,33	**0,65**	0,011	0,07	12,63	4,19	0,27	0,02	0,42	0.01	99.68
1,25-0,16	52.52	0.08	28.80	**0.61**	0.011	0.15	12.55	4.20	0.27	0	0.38	<0.01	99.57
1,0 -0,16	52.50	0.09	29.27	**0.45**	0.007	0.07	12.63	4.27	0.26	0	0.40	<0.01	99.94
0,5 -0,16	52.32	0.15	29.33	**0.36**	0.007	0.07	12.55	4.22	0.26	0.04	0.34	<0.01	99.64
0,25-0,16	**52.78**	**0.10**	**28.80**	**0.26**	**0.006**	**0.10**	**12.41**	**4.30**	**0.37**	**0.08**	**0.38**	**<0.01**	**99.58**

Анализы выполнены в Институте геологии КарНЦ РАН

Однако следует учитывать, что с уменьшением крупности материала увеличивается содержание чистых зерен плагиоклаза, но увеличивается и выход тонких фракций (-0,16мм), теряемых с пылью (рис. 10).

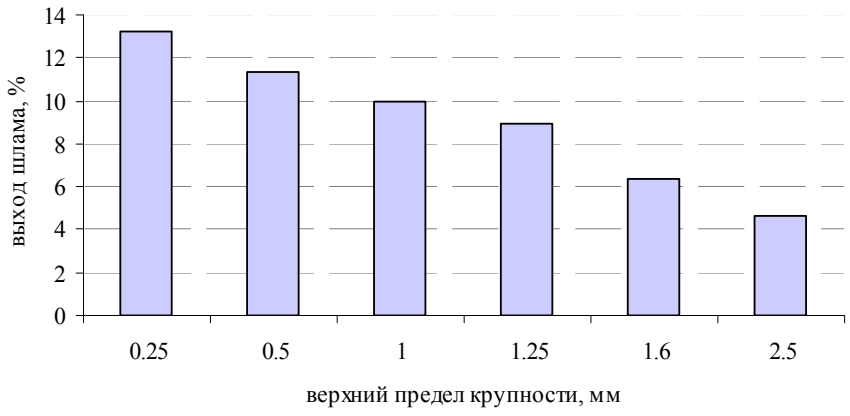


Рис. 10. Выход шламов в зависимости от крупности измельчения

Для снижения потерь плагиоклаза при обогащении следует ориентироваться на получение плагиоклазового концентрата многоцелевого назначения, что позволяет обогащать более крупный материал. Перспективной представляется схема сухого магнитного обогащения, приведенная на рис. 11. Оптимальная крупность измельчения перед обогащением, исключающая переизмельчение материала, соответствует 1,25 мм (рис. 12).

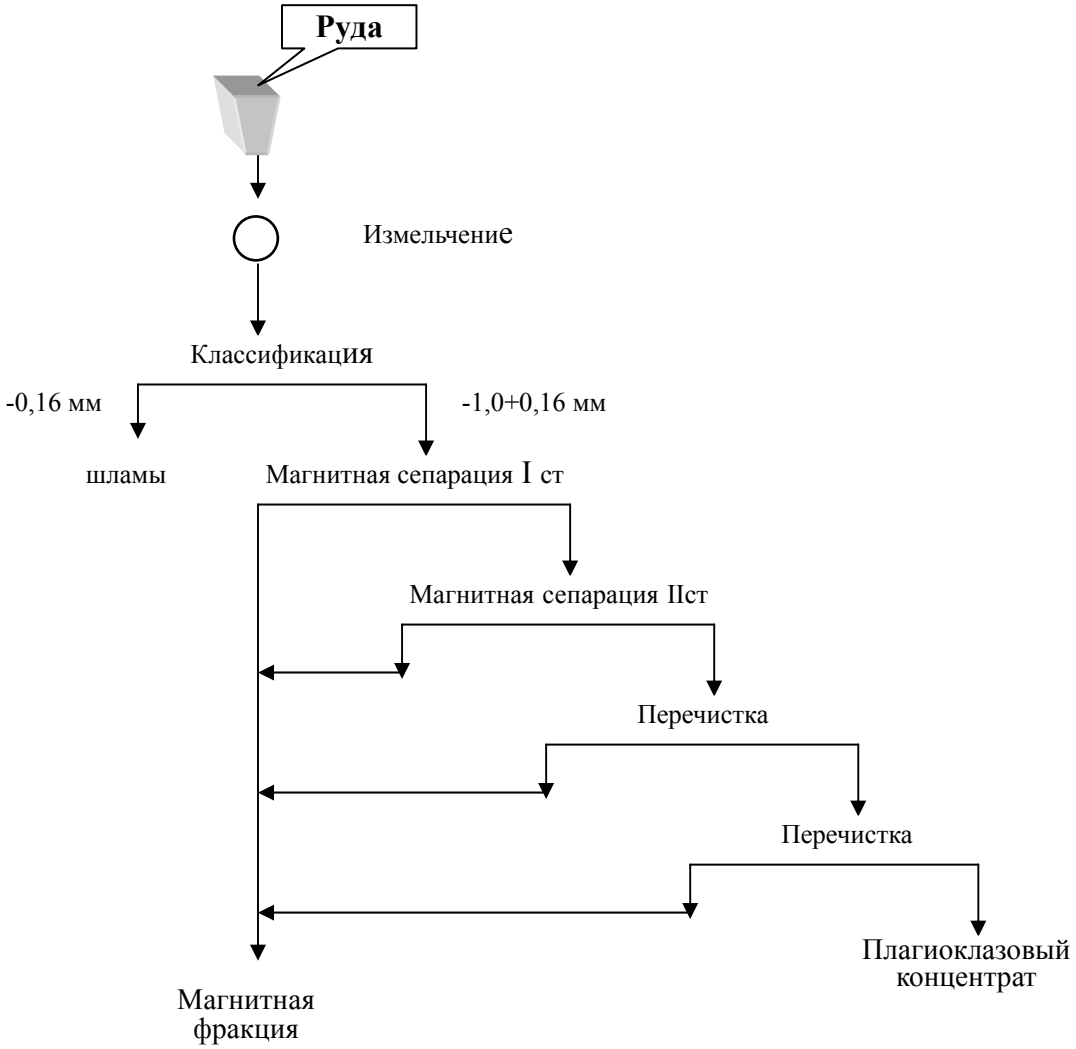


Рис. 11 Принципиальная схема обогащения анортозитов участка Кочинный

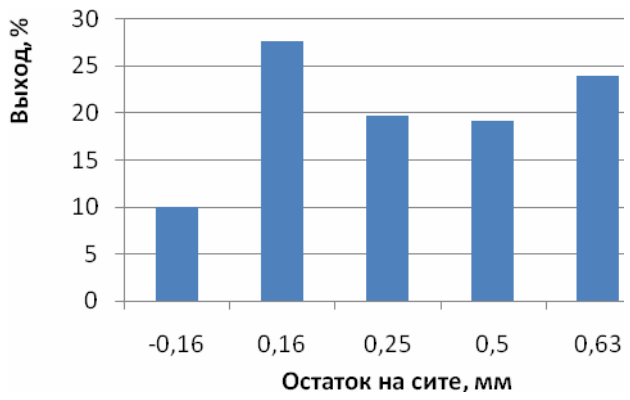


Рис. 12. Гранулометрический состав материала оптимальной крупности

При выбранной оптимальной крупности материала 1,0-0,16 мм выход плагиоклазового концентрата по вышеуказанной схеме обогащения будет составлять около 77% (табл. 7).

Таблица 7. Результаты обогащения материала оптимальной крупности (1,0-0,16 мм)

Продукт	Выход, % по массе
Концентрат	76,87
Магнитная фракция	13,13
Шлам (фр -0,16мм)	10,00

Таким образом, в результате обогащения анортозита пробы 2559 (участок Кочинный, Колвицкий массив) получен плагиоклазовый концентрат с содержанием оксидов железа 0,61% (табл. 6). При необходимости рассевом из него можно получать концентраты, отличающиеся по крупности и содержанию железа.

Выводы

Характерной особенностью анортозитов Колвицкого массива на участке Кочинный является порфировая структура. Порфировые выделения представлены крупными выделениями плагиоклаза-лабрадора (1 генерации), характеризующиеся наличием большого количества включений эпидота и амфибола микронных размеров. Структура основной массы представлена агрегатом более мелких не содержащих включений зерен плагиоклаза (2 генерации) и амфибола, иногда в срастании с эпидотом и титанитом.

Соотношение генераций плагиоклаза переменное и в некоторых частях массива составляет 1:1.

Основной причиной повышенного содержания железа в плагиоклазовом концентрате является присутствие включений мелковкрапленного эпидота и амфибола. Предел обогащения по железу анортозита пробы 2559 соответствует 0,26%. С увеличением количества плагиоклаза 2 генерации в пробах (по разным участкам массива) качество концентрата по железу может улучшиться.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Балаганский В.В.* Главные этапы тектонического развития северо-востока Балтийского щита в палеопротерозое: дисс. на соискание уч. степ. д-ра геол.-минерал. наук. СПб., 2002.

2. *Бубнова Т.П., Гаранжа А.В.* Особенности технологической минералогии анортозитов – сырья многоцелевого назначения // Новые методы технологической минералогии при оценке руд металлов и промышленных минералов: сб. науч. статей. По матер. III Российского семинара по технологической минералогии. Петрозаводск: изд. КарНЦ РАН, 2009. С. 94-97.

3. Возможные источники петрургического сырья Кольского региона / *Жангуров А.А., Предовский А.А., Федотов Ж.А., Козлов Н.Е., Назимова Е.К., Суворова О.В., Кожина И.С. //* Силикатные материалы из минерального и техногенного сырья. Апатиты: изд. КФ АН СССР, 1985. С. 98-105.

4. Геолого-технологическая характеристика крупного проявления анортозитов Котозерского участка (северная Карелия). / *В.В. Щипцов, Л.С. Скамницкая., Т.П. Бубнова., А.В. Гаранжа, Л.А. Данилевская, А.И.Савицкий, О.В.Букчина* // Геология и полезные ископаемые Карелии. Петрозаводск: изд. КарНЦ РАН. Вып.7. 2004. С. 151-163.

5. *Назимова Е.К., Суворова О.В.* Цветные стеклокристаллические материалы на основе анортозитового сырья Кольского полуострова // Физико-химические исследования сложных систем на основе минерального сырья. Апатиты: изд. КФ АН СССР, 1986. С. 78-87.

6. *Wanvik, J.E.* NGU-Bull 436, 2000. P. 103-112

ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ И ПРИКЛАДНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МИКРО-НАНОПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АЛМАЗНЫХ АГРЕГАТОВ И ИХ ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ

Петровский В.А.[1], Сухарев А.Е.[1], Филоненко В.П.[2], Виноградов С.Н.[3]

[1]Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, petrovsky@geo.komisc.ru
[2]Институт Физики Высоких Давлений РАН, Троицк
[3]ООО «Новые алмазные технологии», Санкт-Петербург

Отдельные индивиды природных микрополикристаллических алмазных агрегатов (карбонадо, баллас) имеют уникальную скрытокристаллическую структуру и ультрамелкое зерно, обеспечивающее их высочайшую твердость и износостойкость, связанную не только с малыми размерами слагающих их кристаллитов, но и их специфическим взаимопрорастанием в ходе кристаллизации [1–3]. Разработанная в ИФВД РАН базовая технология синтеза синтетических карбонадо из цельных заготовок графита не позволяет приблизить их физико-механические характеристики к лучшим природным образцам. Основные недостатки синтетических карбонадоподобных микрополикристаллов – низкая температурная стойкость из-за наличия прослоек металла между алмазными зернами, крупнозернистая дефектная структура приповерхностной зоны и связанная с этим нестабильность эксплуатационных характеристик. На основе сравнительного анализа особенностей микроструктуры природных образцов с искусственными аналогами были внесены коррективы в методику синтеза. Был проведен цикл экспериментов по кристаллизации «карбонадо» из высокоплотного графита и пирографита в схеме направленного роста от поверхности графитовой заготовки к центру при минимальном содержании растворителя-катализатора. Изучены особенности микроструктуры нового карбонадоподобного агрегата, установлено существенное измельчение зерен, появление наноразмерных элементов и повышение однородности структуры во всем объеме образцов.

Некоторые особенности структуры микрополикристаллических алмазов. В природе более вероятен процесс образования микрополикристаллических алмазов, при котором углеродный материал снаружи окружен средой, обладающей каталитической активностью*. При синтезе «карбонадо» в таком варианте можно более наглядно разделить влияние различных факторов на микроструктуру, поскольку рост кристаллов в начальный момент будет определяться термобарическими параметрами, характеристиками графита и РК. В этом случае внешняя форма образующихся алмазных агрегатов будет совпадать с исходной графитовой заготовкой и их можно определять как **карбонадо заданной формы (КЗФ)**.

Синтез «балласов» и «карбонадо» начинается после плавления РК, причем эта температура плавления растет с давлением гораздо медленнее по сравнению с положением линии равновесия графит-алмаз. При рассмотрении термодинамических аспектов синтеза [4] было использовано понятие «переохлаждение» [5], отражающее удаление термобарических параметров синтеза от линии равновесия.

Удаленность от линии равновесия графит-алмаз определяет размер критического зародыша алмазной фазы и структуру самого микрополикристалла. Для оценки можно ограничиться простейшей моделью сферического зародыша, в которой радиус r и энергия δG критического зародыша имеют вид:

$$r^* = 2\sigma V_a (G_г - G_a)^{-1},$$

где Va – объем моля алмаза, σ – удельная поверхностная энергия на границе графит-алмаз (σ≈1–10 Дж/м2 [6]), –ΔG = Gг – Gа – мольная разность свободных энергий Гиббса графита и алмаза.

При условии постоянства σ соотношение радиусов критического зародыша при различных давлениях будет определяться только разностью свободных энергий графита и алмаза. Проведенные оценки соотношений размеров критического зародыша алмаза дают следующие значения, которые соответствуют полученным экспериментальным результатам: r*(p=6,0)/r*(p=8,0) ≈ 3,7; r*(p=6,0)/r*(p=12,0) ≈ 8,7.

При давлениях 6,0÷6,5 ГПа образуются «балласы». «Переохлаждение» в этом случае составляет 100÷250 К при движущей силе процесса –ΔG ≈ 0,3—0,7 кДж/моль. На изломе балласов в областях, близких к РК алмазные зерна хорошо различимы и их размеры находятся в пределах 10—20 мкм. Похожие размеры имеют и частицы алмаза, внедренные в РК. При большом увеличении можно видеть, что они выглядят как монокристаллы с хорошо сформированными гранями. Средний размер внедренных в РК зерен, рассчитанный по 50-ти частицам, составил 12 мкм. Поскольку эти алмазные зерна образовались в начальный момент синтеза, то логично допустить, что радиус критического зародыша при давлении ~ 6,0 ГПа составляет около 5 мкм.

При давлениях 7,5÷8,5 ГПа образуются поликристаллы «карбонадо». «Переохлаждение» при таких давлениях составляет 500-800 К, а движущая сила процесса – 2,0÷3,5 кДж/моль. Размеры алмазных зерен составляют ~1 мкм и это характеризует размеры критического зародыша при давлении около 8 ГПа.

---

* Использующиеся металлы и сплавы группы железа (никель, хром, кобальт) по характеру воздействия являются катализаторами, но хорошо растворяют графит, поэтому в дальнейшем изложении материала для них будет употребляться термин **растворителей-катализаторов (РК)**.

Сравнение структур проводилось у границы микрополикристаллов с РК, поскольку корректно оценить термобарические условия синтеза можно именно для начального момента. Быстрый фазовый переход графита в алмаз приводит к уменьшению давления в рабочем объеме ячейки и повышению температуры, поэтому при традиционной сборке ячейки размеры кристаллитов у периферии алмазных агрегатов выше, чем вблизи границы с РК. Существенные структурные различия в объеме синтезированных в присутствии РК микрополикристаллических агрегатов определяются не только изменением термобарических условий, но и влиянием самого РК, приводящего к реализации направленного роста алмазных зерен. *До настоящего времени практически все аспекты синтеза, связанные с характеристиками исходных углеродных материалов и растворителей-катализаторов остаются дискуссионными. Поэтому углубление знаний в этом направлении является весьма актуальным.*

Характерной особенностью микроструктуры природных и синтетических алмазных поликристаллических образований типа карбонадо является взаимное прорастание зерен при достаточно малых их размерах и высокой плотности дефектов. Анализ шлифов микрокристаллических алмазных агрегатов из Якутии и образцов, синтезированных в диапазоне давлений от 6 до 12 ГПа из графита при использовании растворителей-катализаторов показал, что по размерам, плотности, характеру распределения включений и пор изученные природные образцы соответствуют диапазону давлений их формирования не ниже 9 ГПа (рис. 1).

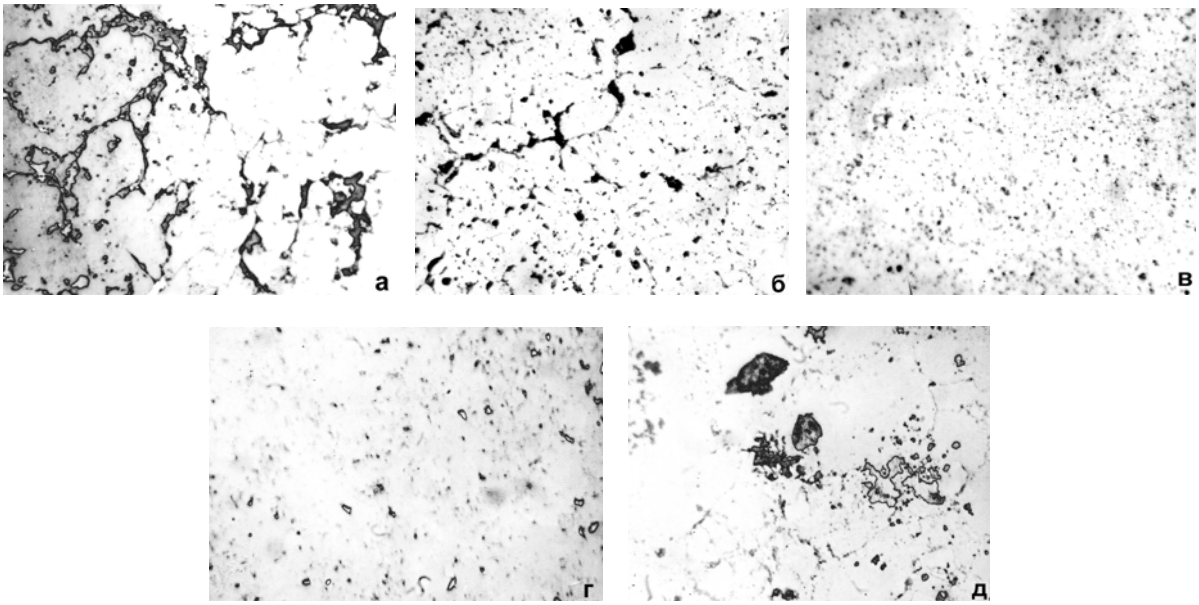


Рис. 1. Микроструктура шлифов синтетических и природных карбонадо: а – синтез при 6 ГПа; б – синтез при 9 ГПа; в – синтез при 14 ГПа; г, д – природные карбонадо

Растворители-катализаторы, используемые при синтезе алмазных микрополикристаллических агрегатов, играют очень важную роль. Они в большой степени определяют термобарические параметры начала фазового перехода графита в алмаз и кинетику кристаллизации. Количество металлической фазы, остающейся в объеме алмазного агрегата, как правило, не превышает 5% по объему. При относительно низком давлении синтеза прослойки металлсодержащей фазы являются достаточно широкими и могут пронизывать весь объем микрополикристалла. Повышение давления ведет к измельчению его структуры, в которой основная масса включений РК является относительно равноосной и изолированной друг от друга.

Важную информацию о характере внедрения и распределения металлсодержащей фазы в объеме синтетических «карбонадо» удалось получить при помощи рентгеновского компьютерного микротомографа [7]. Сравнительный анализ схем внутреннего и внешнего расположения РК по отношению к графитовой заготовке показал принципиальные различия в распределении металлсодержащей фазы по объему алмазных агрегатов. Данная методика позволила определить области высокой концентрации металлической компоненты. При расположении стержня РК внутри графитовой заготовки, его диаметр после синтеза увеличивается, а в алмазный агрегат заходят «языки» металлсодержащей фазы. В остальной части карбонадо распределение металла является равномерным и его количество не превышает нескольких процентов. Анализ кривой изменения электросопротивления сборки при синтезе показывает, что от момента плавления стержня РК (резкое замедление в снижении сопротивления) до фазового перехода графит-алмаз (быстрый рост сопротивления) проходит 2-3 секунды. За время такого инкубационного периода РК растворяет окружающий графит, увеличивая свои размеры и проникая в графитовую заготовку. После начала синтеза жидкий фронт металл-углеродного расплава проходит через графит, формируя микроструктуру алмазного агрегата. При малых исходных размерах графитовой заготовки избыток металла может концентрироваться на поверхности карбонадо.

При размещении РК снаружи графитовой заготовки происходит формирование однородной алмазной оболочки и концентрация металла в центральной части. Следует отметить, что в рассматриваемом эксперименте графитовую заготовку окружала металлокерамическая смесь с содержанием РК около 10%, а нагрев осуществляли импульсным вводом большой мощности. При этом давление локализует металлическую компоненту в центре реакционной камеры. Рассмотренные примеры показывают возможности экспериментального моделирования принципиально различных условий синтеза и эффективность использования компьютерной томографии для анализа внутренней структуры алмазных агрегатов без их разрушения.

В подавляющем большинстве природных образцов карбонадо металлсодержащие фазы являются оксидными, но это может быть отражением процессов посткристаллизационного периода. Тем не менее, удается обнаружить и металлические фазы, представленные пленками на поверхности алмазных индивидов или выделениями в интерстициях и ксеноминеральной массе, заполняющей каверны, а также, находящиеся внутри алмазных индивидов [1]. Их размеры находятся в диапазоне от субмикронных до десятков мкм. По составу среди самородных фаз преобладают металлические твердые растворы на основе железа (частота встречаемости 30%), меди (18%), никеля и хрома (11%). Большой интерес представляют собой смеси кристаллохимически некогерентых металлов – Fe, Cr, V, Cu, Mo, W. Ассоциацию именно таких металлических включений в алмазах иногда называют "метеоритным парагенезисом", предполагая мантийное происхождение соответствующих фаз [8]. Металлические включения в карбонадо, хотя и являются вполне кристаллическими [9, 10], тем не менее, характеризуются значительной неупорядоченностью по составу. Обнаружение таких металлических фаз в природных микрополикристаллических агрегатах алмаза, вероятно, указывает на высокобарические условия минералообразования, при которых происходило сближение металлов по кристаллохимическим свойствам и значительное расширение полей их взаимного растворения [11]. Следовательно, по меньшей мере, часть выявленных на сегодняшний день в карбонадо самороднометаллических минералов может быть сингенетичной алмазной фазе (рис. 2) [1, 9].

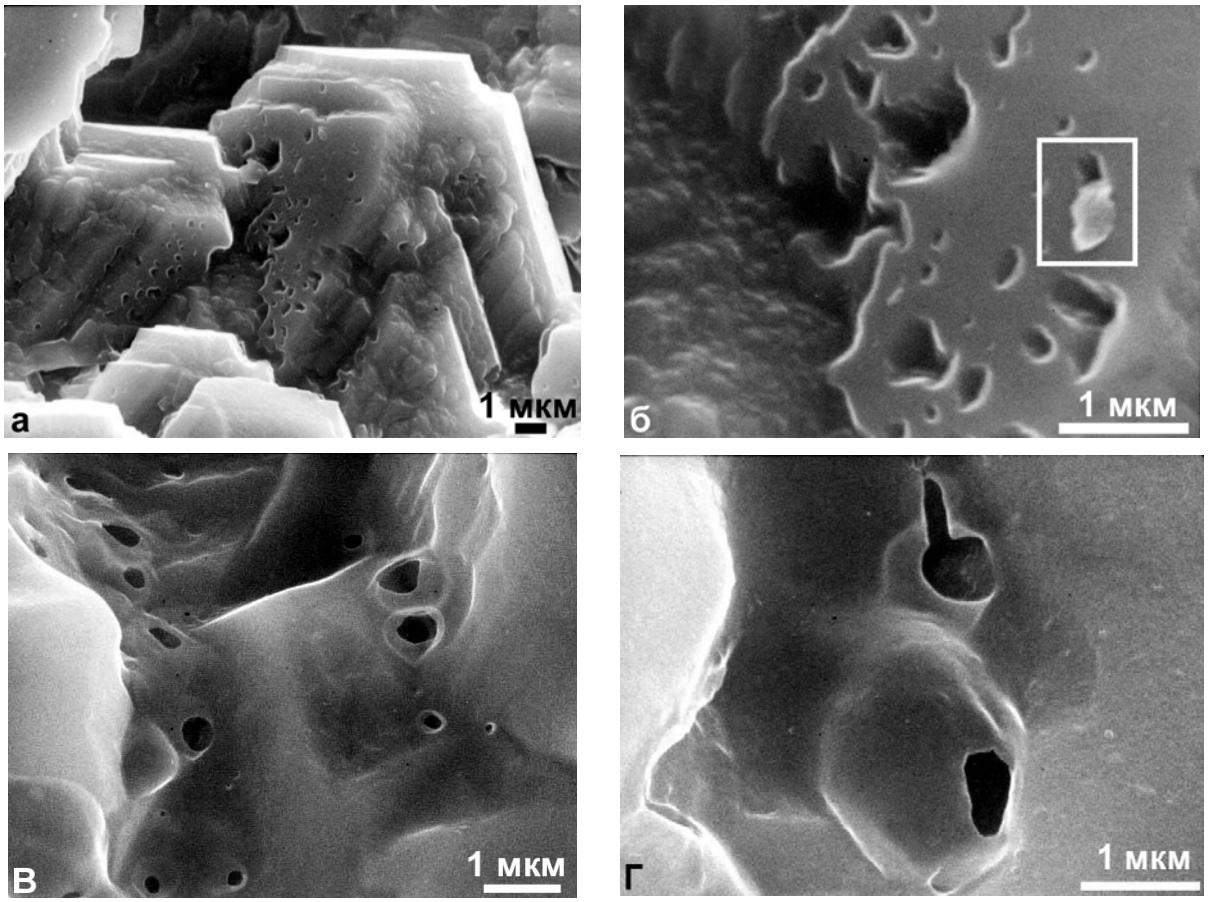


Рис. 2. Сингенетические включения в природном карбонадо (обр. MGC12/3): а – общий вид; б – деталь (выделенный фрагмент – в результате воздействия электронного пучка изолированное включение в алмазной матрице локально нагревается, при этом резко повышается давление в вакуоли, происходит его декрипитация с выбросом содержимого: Si – 2.34, Cl – 3.86, Ca – 26.76, Ti – 0.66, Cr – 13.34, O – 52.93 %, а газовая фаза, соответственно, выделилась в вакуум). По аналогии, происходит декрипитация газовых включений (в, г)

С целью изучения и сопоставления с природными образцами сколы «карбонадо», синтезированного в металл-углеродной системе, подвергались химическому травлению [12]. Под слоем вытравленного металла

обнажились полости с кристаллитами и каналами (отверстиями) от включений металлической фазы. Наблюдались такие же места «зубчатого» контакта металла и алмазного кристаллита (поверхности совместного роста) как на сколах природного карбонадо. В матрице алмазных кристаллитов синтетического карбонадо обнаруживаются и пустоты (поры), до травления заполнявшиеся металлом, похожие на природные образцы [13]. Таким образом, морфолого-анатомическое строение синтетических алмазных агрегатов оказывается информативным для понимания некоторых особенностей природных карбонадоподобных агрегатов.

Разработка технологий синтеза монокристаллов, различных композитных материалов на основе микро- наноалмазного сырья Попигайской астроблемы. Поиски и выявление новых источников алмазного сырья являются одним из приоритетных направлений изучения земных недр. Последние десятилетия ознаменовались не только открытием новых провинций алмазоносных кимберлитов и близких к ним пород в разных регионах мира, но и выявлением ранее неизвестных в мировой практике генетических типов алмазосодержащих коренных пород. К их числу относятся и впервые установленные в начале 70-х годов на севере Сибирской платформы импактиты, образовавшиеся за счет переплавления кристаллических пород при ударе космического тела [14]. Импактиты залегают здесь в пределах Попигайской астроблемы – древнего импактного кратера диаметром около 100 км, возникшего 35,7 млн. лет тому назад (в конце эоцена). Содержащиеся в импактитах поликристаллические алмазы являются результатом преобразования графита исходных гнейсов при ударном сжатии. Геологические, петрографо-минералогические, геохимические и другие исследования позволили дать достаточно полную характеристику импактитов, а также охарактеризовать заключенные в них импактные алмазы, условия возникновения которых существенно отличны от таковых для алмазов иного происхождения [15, 16].

Ресурсы импактных алмазов, заключенные в коренных породах Попигайской структуры, в целом превышают таковые всех известных в мире алмазоносных провинций, здесь выявлены также и россыпи микрополикристаллических алмазов. ***Импактные алмазы в импактитах являются сингенетическими образованиями, так как возникают непосредственно в процессе формирования кратера и трансформации вещества мишени. Они принадлежат к новому ранее неизвестному типу технического алмазного сырья, опыт промышленного освоения месторождений которого, так же как и индустриального использования, пока отсутствует. Степень изученности импактных алмазов, их внутреннего строения и специфических свойств еще далеко недостаточна и значительно уступает в этом отношении изученности алмазов из кимберлитов. Не исключено, что такие исследования могут в дальнейшем выявить и некоторые новые особенности этих форм углерода, важные как для понимания условий их возникновения, так и для расширения областей возможного применения.*** С целью технического и научно-прикладного применения природных микро- нанополикристаллических алмазов авторы данного сообщения считают целесообразным проведение комплексных исследований по данной проблеме. Проект предлагается реализовать в три этапа: 1) поисково-эвристический; 2) собственно НИОКР; 3) опытно-производственный [17].

Первый этап (поисково-эвристический). Из месторождения природного алмазного сырья используется материал для экспериментов и проведения серии опытов. Требуются: пробы первичной алмазной руды (в различном состоянии); флото-концентрат, производимый из той же самой пробы первичной алмазоносной руды; продукт термохимического разложения того же самого флотоконцентрата, полученного за счет той же самой первичной алмазной руды.

После создания материальной базы в рамках первого этапа предполагается сначала разделить термохимический продукт на алмазы и графит, а затем алмазную часть подразделить на несколько гранулометрических фракций. Потом будет проведена серия последовательных опытов получения монокристаллов путем кристаллизации на затравки из металлического расплава, в котором растворены (1) первичная алмазоносная руда; (2) флотоконцентрат; (3) различные гранулометрические фракции алмазов и графит, выделенные из флотоконцентрата.

После получения данных на **втором этапе** (НИОКР) **реализации** инновационного проекта может быть выбран наиболее оптимальный вариант использования сырья, разработана научно-техническая схема получения качественных монокристаллов, определены способы управления их свойствами на основе варьирования составом и концентрацией примесей, степенью пересыщения, скоростью кристаллизации.

Следует подчеркнуть, что многие детали технологии получения монокристаллов на основе идей авторов Проекта еще не имеют научно-технических решений.

Этап **третий**. Технология и промышленное производство.

1. Непосредственное использование природных и синтетических микро-наноразмерных порошков алмаза узких фракций и высокой степени очистки в медицине и технике. Необходимы высокоскоростные центрифуги (проект авторов, изготовление и технология) и аппараты для термохимической очистки под давлением (приобретение недостающего оборудования, доработка и технология авторов).

2. High pressure high temperature (HPHT) и low pressure high temperature (LPHT) синтезы не имеющие природных аналогов (высокочистых, моноизотопных, p и n типа полупроводниковых, легированных, сверхпроводящих) крупных до 15-20 карат монокристаллов алмаза с контролируемым содержанием примесей и совершенной кристаллической структурой с использованием природных наноалмаза и нанографита в качестве источника для использования в электронной и других высокотехнологичных отраслях промышленности.

HPHT и LPHT синтез монокристаллов будет производиться на усовершенствованных прессах типа разрезная сфера собственной конструкции и производства с использованием специальных собственных

керамических технологий подготовки и изготовления технологических ячеек высокого давления с последующей высокоточной лазерной резкой полученных монокристаллов по заданным направлениям, термохимическим полированием и доращиванием на усовершенствованных CVD установках.

По результатам комплексной технологии предполагается получить пластины синтетических монокристаллов диаметром до 75 мм, чистотой до 99,999% и прецизионно легированные необходимыми примесями, включая моноизотопные для лазерных окон с полосой пропускания от 225 нм до 100 мкм (для лазеров и аппаратов генерации сверхвысоких давлений), теплоотводов (с теплопроводностью 1600÷2000 Вт·м/град), для элементов пассивной и активной электроники: лавинопролетных диодов, датчиков ультрафиолетового излучения и радиации (для работы при температурах до 700^0К), терморезисторов и безинерционных нагревательных элементов (температурный диапазон $4 \div 700^0$К).

3. HPHT и LPHT синтез композиционных материалов диаметром до 100 мм на основе природного и синтетического наноалмаза с рекордными механическими и высокими теплоотводящими свойствами для использования в качестве конструкционных материалов, инструмента для механической обработки труднообрабатываемых материалов и добыче полезных ископаемых и в электронике в качестве теплоотводов.

Синтез монокристаллов будет производиться на усовершенствованных прессах с камерой высокого давления собственной конструкции с использованием специальных источников питания и методов дегазации.

4. Изготовление отрезного и шлифовального инструмента на связке из пиролитического углерода с рекордными свойствами на основе природных и синтетических наноалмазов для использовании в обработке алмаза, строительстве и камнеобработке.

Разработка нового алмазного инструментального материала – термостойкий карбонадо с ультрамелким зерном. На основании сравнительного анализа микроструктуры и некоторых характеристик природных образцов поликристаллических алмазов карбонадо (рис. 3) и синтетических «карбонадо» (рис. 4), полученных по традиционной технологии синтеза с использованием объемных металлических катализаторов, размещаемых внутри графитовой заготовки, определены основные направления работы для принципиального улучшения комплекса физико-механических и эксплуатационных характеристик синтетических карбонадо. Основные недостатки синтетических микрополикристаллов карбонадо – низкая температурная стойкость из-за наличия прослоек металла между алмазными зернами, крупнозернистая дефектная структура приповерхностной зоны карбонадо и связанная с этим нестабильность эксплуатационных характеристик, в частности невозможность использования в массовом выпуске режущего инструмента.

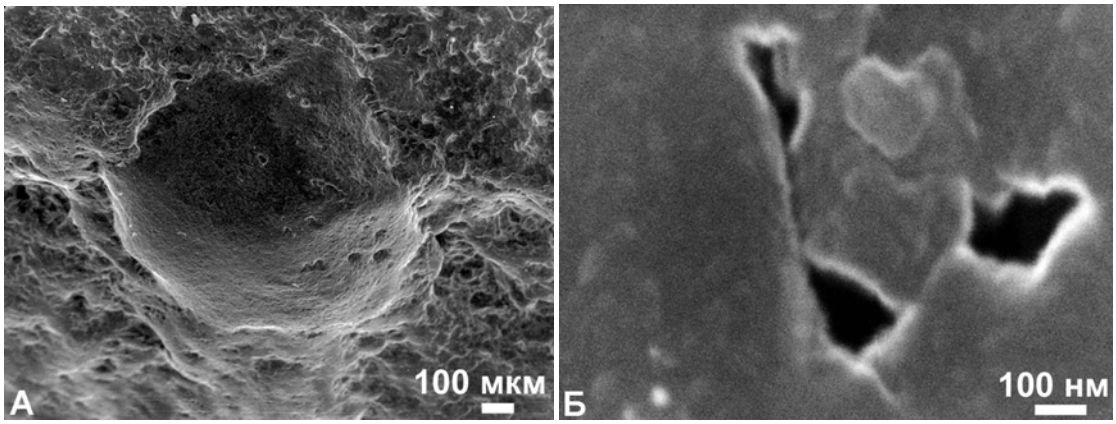


Рис. 3. Природный микрополикристаллический алмазный агрегат. А – кристаллит алмаза в афонитовой матрице карбонадо и его наноблочное строение (Б)

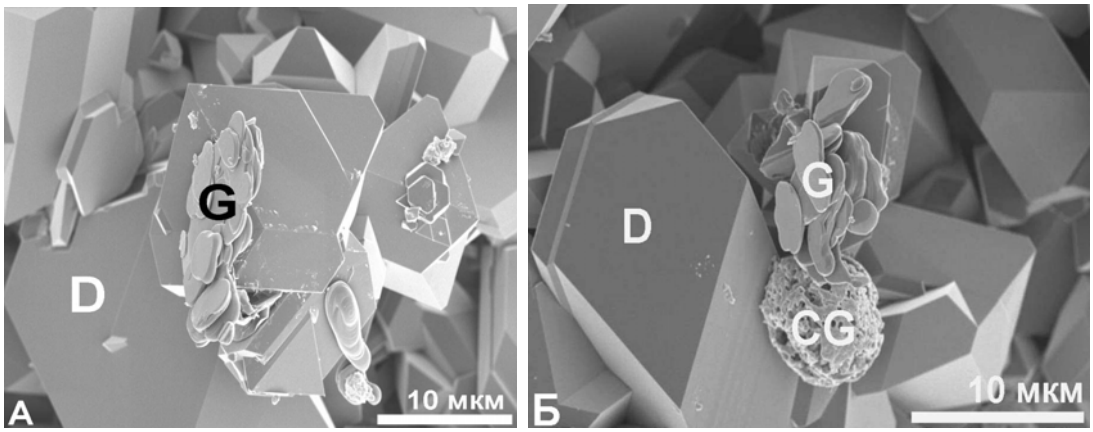


Рис. 4. Микрофотография образца, полученного из нафталина при 8 ГПа и 1280°С: D – алмаз, G – графит, CG – глобула, составленная наноразмерными зернами углерода

Нами проведен цикл экспериментов по сравнительному синтезу карбонадо из высокоплотного графита и пирографита в схеме направленного роста от поверхности к центру при минимальном содержании металла-катализатора в среде, окружающей графитовую заготовку. Изучены особенности микроструктуры нового карбонадо, установлено существенное измельчение зерен и повышение однородности структуры во всем объеме образцов.

В 2010-2011 годах проводится оптимизация схем и параметров синтеза с параллельным анализом микро и наноструктуры «карбонадо», и исследуется ее влияние на упругие модули и эксплуатационные свойства образцов, опробуется синтез при полном отсутствии металла, исследуется термостойкость микрополикристаллов. Изготовлены и всесторонне испытаны резцы по обработке твердого сплава и оксидной керамики в сравнении с лучшими материалами ведущих мировых корпораций. Новый поликристаллический алмаз имеет износостойкость на уровне монокристалла, выгодно отличаясь от него изотропностью свойств, что имеет решающее значение при обработке рабочего профиля инструмента и равномерности его износа в ходе эксплуатации. Минимизация или полный отказ от металлической составляющей в катализаторе позволяет приблизить термостойкость синтетического карбонадо к природному и за счет этого расширить область его использования, например, для оснащения буровых коронок.

Работа выполнена при частичной поддержке программы Президиума РАН № 27 (09-Р-5-1028) и ОНЗ РАН (09-С-5-1022).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Сухарев А.Е., Петровский В.А.* Минералогия карбонадо и экспериментальные модели их образования. Екатеринбург: УрО РАН, 2007. 196 с.

2. *Петровский В.А., Филоненко В.П., Сухарев А.Е.* Экспериментальное моделирование карбонадоподобных агрегатов в флюидизированных системах // Высокие технологии в промышленности России: Материалы XV Международной научно-технической конференции. Москва: изд. МГТУ им. Н.Э.Баумана, 2009. С. 352-369.

3. *Петровский В.А., Филоненко В.П., Сухарев А.Е.* Алмазоподобные модификации нитрида бора – различные модели формирования карбонадоподобных микрокристаллов // Высокие технологии в промышленности России: Материалы XVI Международной научно-технической конференции. Москва: ОАО «ЦНИТИ «Техномаш», 2010. С. 305-313.

4. Синтетические алмазные поликристаллы баллас и карбонадо: термодинамические условия образования и структура / *Яковлев Е.П., Филоненко В.П., Боровиков Н.Ф. и др.* // Сверхтвердые материалы. №6. 2001. С. 9-19.

5. Физико–химические условия генезиса карбонадо по природным и экспериментальным данным / *Петровский В.А., Яковлев Е.Н., Филоненко В.П., Мартинс М. и др* // Молекулярная биология, химия и физика гетерогенных систем: Материалы 7–й Междунар. научн. конф. Москва–Плес, 2003. С.233–238.

6. *Самойлович М.И., Санжарлинский Н.Г., Заднепровский Б.И.* Физико–химические параметры и их роль в процессе кристаллизации алмаза в системе расплав металла–углерод // Синтез минералов. Т.3. Александров: ВНИИСИМС, 2000. С. 45-74.

7. *Яковлев Е.Н., Антанович А.А., Козорезов Е.В., Самородский П.Н.* Использование рентгеновского компьютерного микротомографа для исследования распределения металла-катализатора в поликристаллах алмаза, выращенных из графита // Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение: Труды IV Международной конференции. Т. 2. Александров: ВНИИСИМС, 1999. С. 500-509.

8. *Shoji A.* Iron Meteorite Paragenesis a New Group of Mineral Inclusions in Diamond. News Mineral. Monatsh., 1986. H.10. P. 463–466.

9. Первые находки самородных металлов. Cr, Ni и α–Fe в карбонадо из алмазных месторождений Якутии / *Горшков А.И., Титков С.В., Сивцов А.В. и др.* // Геохимия. 1995. №4. С. 588–591.

10. *Горшков А.И., Титков С.В., Плешаков М.А.* Включения самородных металлов и других минеральных фаз в карбонадо из области Убанги (Центральная Африка) // Геология рудных месторождений. 1996. Т. 38. № 2. С. 131–136.

11. *Щербина В.В.* Об изменении химических свойств элементов при высоких давлениях. Доклады АН СССР. 1986. Т. 173. С. 1164–1165.

12. К проблеме генезиса карбонадо / *Петровский В.А., Яковлев Е.Н., Филоненко В.П. и др..* // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. 2004. № 3. С. 9–15.

13. Полиликристаллические алмазные образования из россыпей реки Макаубас (Бразилия) / *Петровский В.А., Мартинс М., Каблис Г.Н. и др.* // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. 2003. №9. С. 2–6.

14. *Масайтис В.Л., Михайлов М.В., Силивановская Т.В.* Попигайский метеоритный кратер. М.: Наука, 1975. 124 с.

15. *Масайтис В.Л., Мащак М.С., Райхлин А.Н..* Алмазоносные импактиты Попигайской астроблемы СПб.: Изд-во ВСЕГЕИ, 1998. 179 с.

16. *Вишневский С.А., Афанасьев В.П., Аргунов К.П., Пальчик Н.А.* Импактные алмазы: их особенности,

происхождение и значение. Новосибирск: изд-во СО РАН, НИЦ ОИГГМ, 1997. 53 с.
17. Разработка технологий синтеза монокристаллов, различных композитных материалов и устройств для медико-экологических и технических целей на основе микро- наноалмазного сырья Попигайской астроблемы / *Петровский В.А., Виноградов С.Н., Колядин А.В. и др.* // Геоматериалы для высоких технологий, алмазы, благородные металлы, самоцветы Тимано-Североуральского региона: Материалы Всероссийского минералогического семинара. Сыктывкар: Геопринт, 2010. С. 26-27.

ТЕКТОНОФИЗИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ФОРМИРОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГОРНЫХ ПОРОД

Шеков В.А., Иванов А.А., Мясникова О.В.

Учреждение Россиской академии наук Институт геологии КарНЦ РАН, Петрозаводск

Процесс разрушения горных пород является многостадийным явлением и начинается он на самой ранней стадии формирования горного массива.

Этим положением и определяется тот факт, что все методы изучения горных пород, как правило, относятся к феноменологическим (опытным, экспериментальным), то есть основанным на испытании породы на соответствие определенным требованиям технологического процесса.

Для одних горных пород конечным элементом является частица, до которой необходимо измельчить исходные образцы, для других горных пород конечным элементом является большая поверхность, которую необходимо сохранить.

Объединяющим для всех горных пород является факт, что горные породы нельзя идеализировать, как это делается в механике или физике твердого тела, потому что изначально в них имеется набор дефектов, определяющих их конкретные свойства и дальнейшее поведение. К сожалению, во многих случаях отсутствует корреляция между будущим поведением горной породы при получении конечного продукта и в процессе его эксплуатации.

Одним из фундаментальных понятий для любого материала является его долговечность. То есть время, в течение которого он «сопротивляется» оказываемым на него физическим нагрузкам.

К основным видам воздействия на камень можно отнести следующие:

1. Циклические
- замораживание - оттаивание
- нагревание – охлаждение;
- циклическое нагружение - разгрузка
- попеременное воздействие химическими «полями»

2. Динамические
- абразивный износ
- концентрированный удар (ударная волна)

3. Статические
- воздействие постоянной нагрузки в течение длительного времени

Все указанные воздействия обусловлены тектонофизическими процессами, происходящими в массивах горных пород. Рассмотрение отдельных аспектов поведения горной породы при тех или иных воздействиях может дать возможность получить картину эволюции сформировавшегося массива в процессе его тектонической переработки, понять механизм его разрушения и пригодность для дальнейшего использования его отдельных частей.

С прикладной точки зрения результатом такого воздействия становится разрушение облицовочного камня, то есть потеря его «внешнего» вида. Разрушение выражается в виде появления на поверхности абразивных воронок, устранения полировки с поверхности, появление множества видимых макротрещин и излом плиты (появление магистральной трещины на поверхности облицовочного камня).

В таких условиях достаточно трудно найти единый показатель, способный характеризовать долговечность природного камня и учесть всевозможные виды воздействий на него. Если определить долговечность облицовочного камня как способность сохранять привлекательный внешний вид в течение определенного времени, то понятно, что в условиях абразивного износа (облицовка пола) потеря внешнего вида наступит значительно раньше, чем в условиях, когда тот же камень используется для внутренней облицовки стен, а механизм разрушения мрамора будет в значительной степени отличаться от подобного поведения гранитов.

Оценка изменения прочностных свойств в результате наведения трещиноватости при различных физических воздействиях, выбор оптимального метода дезинтеграции и оценка соответствия минерального сырья каждого месторождения существующим требованиям является причиной развития представлений о качестве материала с позиций его прочности и механизмах его разупрочнения. Возможности существующих подходов к прогнозу прочностных характеристик горных пород как минерального сырья ограничены по видам

прогнозируемых характеристик (только пределы прочности как константы материала). Никак не учитывается зависимость пределов прочности от температуры и времени воздействия, а также изменение предела прочности и микротрещиноватости материала при различных механических, тепловых и электромагнитных воздействиях. Такая ситуация в значительной мере связана с недостаточностью используемых в существующих подходах к прогнозированию характеристик горных пород физических представлений о процессах разрушения. Другая конкретная причина ограниченности возможностей прогноза прочностных характеристик минерального сырья заключается в недостаточном учете их связей с трещиноватостью, естественной и наведенной различными физическими воздействиями.

В многочисленных экспериментах было установлено, что время до разрушения различных материалов зависит от величины нагрузки, скорости нагружения и температуры окружающей среды. Эмпирическая зависимость долговечности от температуры и величины приложенной нагрузки - уравнение долговечности для идеальных тел, предложенное С. Н. Журковым [1], имеет вид:

$$\tau=\tau_0 \exp(\frac{U_0-\gamma\sigma}{RT})$$

где τ_0 = 10-14÷10-12 - коэффициент, численно равный периоду тепловых колебаний атомов в кристаллической решетке, U_o - энергия активации разрушения; γ - структурно-зависимый коэффициент (активационный объем); σ - действующее растягивающее напряжение; R - универсальная газовая постоянная (=8,314 дж/моль*град); T - абсолютная температура

Величина U_0 для различных материалов хорошо коррелирует с энергией сублимации $U_{субл}$.

Формула Журкова применима в случае разрушения при постоянном напряжении, т.е. если напряжение σ создается в образце за время, пренебрежимое по сравнению с τ и выдерживается постоянным до момента разрушения τ.

В случае, если напряжение в образце изменяется со временем, например, линейно, обычно используется принцип суммирования повреждений, накапливающихся в материале (принцип Бейли), долговечность материала может быть определена из уравнения:

$$\int_0^t \frac{dt}{\exp(\frac{U_0-\gamma\sigma}{RT})}=\tau_0$$

Как было установлено в наших исследованиях, термокинетические параметры также зависят от трещиноватости. Согласно формулам, предложенным М.Г. Менжулиным [2], термокинетические параметры следующим образом зависят от концентраций трещин:

$$U_0 = U_{00}(\frac{N^*-n_1}{N^*-n_0})^3 \qquad \gamma = \gamma_0(\frac{N^*-n_1}{N^*-n_0})^2$$

$$\sigma^* = \frac{U_{00}}{\gamma_0}(\frac{N^*-n_1}{N^*-n_0})\ [1-\frac{kT}{U_{00}}(\frac{N^*-n_0}{N^*-n_1})^3 \ln\frac{\tau}{\tau_0}]$$

где N* - предельная концентрация трещин при разрушении, n_1- действительная концентрация трещин в материале , n_0- начальная концентрация, n_1 – реальная концентрация трещин, U_{00} – исходная энергия активации разрушения.

Значения «предельной» прочности (отношений энергии активации к активационному объему) для некоторых горных пород, термокинетические параметры которых нами получены экспериментально, показаны в таблице 1.

«Предельная» прочность $\sigma_{пр}$ действительно характеризует прочностные свойства материала и дает корректное соотношение между прочностными свойствами различных материалов, т.к. реальная прочность, например, гранита месторождения Сюскюянсаари при комнатных температурах значительно превосходит значения критических напряжений такого гранита, как порфировидный гранит «Кузреченского» месторождения или гранатовый амфиболит месторождения «Нигрозеро», несмотря на более высокие, по сравнению с гранитом месторождения «Сюскюянсаари», значения энергии активации.

Что определяет различия в термокинетических параметрах горных пород? Какую роль играют микротрещины в формировании прочностных характеристик горных пород?

Существуют ли различия в динамике изменения трещиноватости (и, если существуют, то какие) для одних и тех же материалов различных месторождений? Что является определяющим в динамике трещинообразования, минеральный состав породы или ее геологическая «предистория»)?

Как зависит динамика изменения трещиноватости от начальной, естественной трещиноватости при ее циклическом нагружении?

Таблица 1. Значения "предельной" прочности для некоторых пород

Порода	Энергия активации (кДж/моль)	Активационный объем (кДж/моль*МПа)	"Предельная" прочность (МПа)
Гранит Сюскюянсаари, мелкозернистый	141	5,53	25,5
Гранит Кашина Гора, среднезернистый	173	15,0	11,5
Гранит Кузреченский, крупнозернистый	288	66,0	4,4
Амфиболит гранатовый Нигрозеро	754,5	164,5	4,6

Для решения этих вопросов динамика изменения трещиноватости была рассмотрена на примере гранитов месторождения «Кашина Гора» и габбродиабаза месторождения «Другорецкое» (средний участок).

В таблице 2 $l|S$ – удельная трещиноватость, n – концентрация микротрещин, l_{cp} – средняя длина трещин.

Таблица 2. Результаты наблюдений показателей микротрещиноватости

№ образца	l/S (1/мм)	n (1/мм^2)	$l_{ср}$ (мм)
Р60-1 (Другая Река)	$4{,}14\times10^{-4}$	10^{-4}	4,14
Р60-2(Другая Река)	$5{,}61\times10^{-5}$	10^{-4}	0,56
Р60-3 (Другая Река)	$2{,}18\times10^{-4}$	$8{,}89\times10^{-5}$	2,45
Р60-4 (Другая Река)	10^{-5}	$2{,}22\times10^{-5}$	0,45
Р60-5(Другая Река)	$3{,}96\times10^{-4}$	$4{,}44\times10^{-5}$	8,9
101/5-1 (Другая Река)	$2{,}71\times10^{-4}$	$7{,}78\times10^{-5}$	3,49
101/5-2 (Другая Река)	$4{,}78\times10^{-5}$	$6{,}67\times10^{-5}$	0,72
101/5-3 (Другая Река)	$1{,}13\times10^{-4}$	$8{,}89\times10^{-5}$	1,27
101/5-4 (Другая Река)	$2{,}97\times10^{-4}$	7.78×10^{-5}	3,81
101/5-5 (Другая Река)	$8{,}44\times10^{-5}$	4.4×10^{-5}	1,9
1-а (Кашина Гора)	$1{,}13\times10^{-2}$	$9{,}5\times10^{-3}$	1,3
1-б (Кашина Гора)	$5{,}7\times10^{-3}$	$2{,}67\times10^{-3}$	2,07
1-в (Кашина Гора)	$9{,}31\times10^{-3}$	$3{,}82\times10^{-3}$	2,31
1-г (Кашина Гора)	$1{,}27\times10^{-2}$	$4{,}82\times10^{-3}$	2,95
1-д (Кашина Гора)	$4{,}68\times10^{-3}$	$2{,}67\times10^{-3}$	1,08

Из результатов таблицы видно, что в зависимости от породы и месторождения удельная трещиноватость и концентрация трещин на единицу площади поверхности изменяется на пять порядков величины. Средняя длина трещин изменяется в пределах одного порядка величины, зависит больше от месторождения (или, даже, участка месторождения с его параметрами напряженного состояния), из которого взяты образцы.

В зависимости от месторождения, для одной и той же породы удельная трещиноватость и концентрация трещин изменяется в пределах трех порядков величины.

Для одного и того же месторождения одной и той же породы удельная трещиноватость и концентрация микротрещин меняется от образца к образцу в пределах одного порядка величины.

Результаты показывают также «нечувствительность» трещиноватости к способу отбора проб, т.к. проба Р60 была вырезана из монолита, а данные ее трещиноватости по всем трем параметрам почти не отличаются от данных пробы. Таблица 3 характеризует динамику изменения удельной трещиноватости в процессе замораживания – оттаивания образцов.

Рост средней длины трещин говорит о том, что при таких процессах не происходит образования новых трещин, но идет рост существующих.

Анализ прочности при одноосном сжатии для данных типов горных пород до и после попеременного замораживания-оттаивания демонстрирует снижение прочности для гранита на 9%, для габбродиабаза на 5%.

Из приведенных таблиц видно, что в зависимости от породы и месторождения удельная трещиноватость и концентрация трещин на единицу площади поверхности изменяется на значительную величину. Средняя длина трещин изменяется в пределах одного порядка величины, зависит больше от месторождения (или, даже, участка месторождения), с которого взяты образцы.

Таблица 3. Динамика изменения удельной трещиноватости $l_{общ}/S$ (1/мм) от количества циклов замораживания - оттаивания

№ образца	№ цикла замораживания-оттаивания				
	0	15	30	45	50
1-а (Кашина Гора)	$1{,}13\times10^{-2}$	$1{,}19\times10^{-2}$	$1{,}23\times10^{-2}$	$1{,}81\times10^{-2}$	$2{,}42\times10^{-2}$
1-б(Кашина Гора)	$5{,}7\times10^{-3}$	$6{,}04\times10^{-3}$	$1{,}36\times10^{-2}$	$1{,}43\times10^{-2}$	$1{,}69\times10^{-2}$
1-в(Кашина Гора)	$9{,}31\times10^{-3}$	$9{,}67\times10^{-3}$	$1{,}6\times10^{-2}$	$1{,}62\times10^{-2}$	$1{,}64\times10^{-2}$
1-г(Кашина Гора)	$1{,}27\times10^{-2}$	$1{,}58\times10^{-2}$	$2{,}53\times10^{-2}$	$2{,}92\times10^{-2}$	$3{,}4\times10^{-2}$
1-д(Кашина Гора)	$4{,}68\times10^{-3}$	$5{,}88\times10^{-3}$	$1{,}15\times10^{-2}$	$1{,}10\times10^{-2}$	$1{,}16\times10^{-2}$
Р60-1 (Другая Река)	$9{,}78\times10^{-5}$	$1{,}96\times10^{-4}$	$1{,}95\times10^{-4}$	$2{,}21\times10^{-4}$	$2{,}21\times10^{-4}$
Р60-2(Другая Река)	$8{,}56\times10^{-5}$	$8{,}56\times10^{-4}$	$9{,}67\times10^{-5}$	$9{,}67\times10^{-5}$	$9{,}67\times10^{-5}$
Р60-3(Другая Река)	$4{,}02\times10^{-4}$	$4{,}02\times10^{-4}$	$4{,}02\times10^{-4}$	$4{,}02\times10^{-4}$	$4{,}02\times10^{-4}$
Р60-4(Другая Река)	$4{,}56\times10^{-4}$	$4{,}56\times10^{-4}$	$4{,}56\times10^{-4}$	$4{,}56\times10^{-4}$	$4{,}56\times10^{-4}$
101/5-1(Другая Река)	$1{,}37\times10^{-4}$	$1{,}37\times10^{-4}$	$1{,}37\times10^{-4}$	$1{,}37\times10^{-4}$	$1{,}37\times10^{-4}$
101/5-2(Другая Река)	$9{,}3\times10^{-5}$	$9{,}3\times10^{-5}$	$9{,}3\times10^{-5}$	$9{,}3\times10^{-5}$	$9{,}3\times10^{-5}$
101/5-3(Другая Река)	$1{,}14\times10^{-4}$	$1{,}14\times10^{-4}$	$1{,}14\times10^{-4}$	$1{,}14\times10^{-4}$	$1{,}14\times10^{-4}$
101/5-4(Другая Река)	$8{,}33\times10^{-5}$	$8{,}33\times10^{-5}$	$8{,}33\times10^{-5}$	$8{,}33\times10^{-5}$	$8{,}33\times10^{-5}$
101/5-5(Другая Река)	$3{,}67\times10^{-4}$	$3{,}67\times10^{-4}$	$3{,}67\times10^{-4}$	$3{,}67\times10^{-4}$	$3{,}67\times10^{-4}$

Таблица 4. Динамика изменения концентрации трещин n (1/мм^2) от количества циклов замораживания-оттаивания

№ образца	№ цикла замораживания-оттаивания				
	0	15	30	45	50
1-а	$9{,}5\times10^{-3}$	$4{,}79\times10^{-3}$	$5{,}63\times10^{-3}$	$6{,}25\times10^{-3}$	$7{,}08\times10^{-3}$
1-б	$2{,}67\times10^{-3}$	$2{,}29\times10^{-3}$	$5{,}20\times10^{-3}$	$6{,}46\times10^{-3}$	$6{,}88\times10^{-3}$
1-в	$3{,}82\times10^{-3}$	$3{,}96\times10^{-3}$	$6{,}25\times10^{-3}$	$7{,}29\times10^{-3}$	$7{,}51\times10^{-3}$
1-г	$4{,}82\times10^{-3}$	$5{,}42\times10^{-3}$	$7{,}08\times10^{-3}$	$8{,}0\times10^{-3}$	$8{,}33\times10^{-3}$
1-д	$2{,}67\times10^{-3}$	$2{,}92\times10^{-3}$	$5{,}69\times10^{-3}$	5×10^{-3}	$5{,}70\times10^{-3}$
Р60-1	10^{-4}	$1{,}33\times10^{-4}$	$1{,}31\times10^{-4}$	$1{,}33\times10^{-4}$	$1{,}33\times10^{-4}$
Р60-2	$1{,}1\times10^{-4}$	$1{,}1\times10^{-4}$	$1{,}43\times10^{-4}$	$1{,}43\times10^{-4}$	$1{,}43\times10^{-4}$
Р60-3	$1{,}4\times10^{-4}$	$1{,}4\times10^{-4}$	$1{,}4\times10^{-4}$	$1{,}4\times10^{-4}$	$1{,}4\times10^{-4}$
Р60-4	$1{,}15\times10^{-4}$	$1{,}15\times10^{-4}$	$1{,}15\times10^{-4}$	$1{,}15\times10^{-4}$	$1{,}15\times10^{-4}$
101/5-1	$1{,}33\times10^{-4}$	$1{,}33\times10^{-4}$	$1{,}33\times10^{-4}$	$1{,}33\times10^{-4}$	$1{,}33\times10^{-4}$
101/5-2	$1{,}56\times10^{-4}$	$1{,}56\times10^{-4}$	$1{,}56\times10^{-4}$	$1{,}56\times10^{-4}$	$1{,}56\times10^{-4}$
101/5-3	$2{,}22\times10^{-4}$	$2{,}22\times10^{-4}$	$2{,}22\times10^{-4}$	$2{,}22\times10^{-4}$	$2{,}22\times10^{-4}$
101/5-4	$1{,}33\times10^{-4}$	$1{,}33\times10^{-4}$	$1{,}33\times10^{-4}$	$1{,}33\times10^{-4}$	$1{,}33\times10^{-4}$
101/5-5	$1{,}1\times10^{-4}$	$1{,}1\times10^{-4}$	$1{,}1\times10^{-4}$	$1{,}1\times10^{-4}$	$1{,}1\times10^{-4}$

Таблица 5. Динамика изменения средней длины трещин $l_{ср}$ (мм) от количества циклов замораживания - оттаивания

№ образца	№ цикла замораживания-оттаивания				
	0	15	30	45	50
1-а	1,3	2,49	2,18	2,89	3,41
1-б	2,07	2,63	2,61	2,21	2,46
1-в	2,31	2,44	2,56	2.22	2,36
1-г	2,95	2,91	3,57	3.65	4,08
1-д	1,08	2,01	2.04	2.20	2,05
Р60-1	0,98	1,46	1,45	1,84	1,74
Р60-2	0,77	0,77	0,95	0,95	0,95
Р60-3	2,76	2,76	2,76	2,76	2,76
Р60-4	2,90	2,90	2,90	2,90	2,90
101/5-1	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03
101/5-2	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
101/5-3	0,52	0,52	0,52	0,52	0,52
101/5-4	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63
101/5-5	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3

Для одного и того же месторождения одной и той же породы удельная трещиноватость и концентрация микротрещин меняется от образца к образцу в пределах одного порядка величины. Наибольшие значения показателей соответствуют более крупнозернистой горной породе. При щадящих нагрузках трещина растет до

первого препятствия и останавливается, в данном случае это граница зерна. Следовательно, для мелкозернистой породы, представленной габбродиабазом, параметры микротрещиноватости ниже, т.к. для трещин нет пространства внутри зерна для дальнейшего роста.

С нашей точки зрения именно этим во многом и объясняются различия в свойствах для различного типа пород.

Таким образом, можно предполагать, что природа разрушения большинства исследованных гранитов в «естественных» условиях подчиняется термокинетическому закону. «Предельная» прочность материалов характеризует их реальные прочностные характеристики и зависит от количества микродефектов.

Долговечность пород магматического происхождения имеет единую природу для различных условий воздействия на него и основывается на развитии микротрещин в горной породе. При таком подходе термокинетическая теория прочности может быть использована при моделировании процессов, происходящих при различных воздействиях на массив или образец конечного образца, учитывая при этом реальные изменения его состояния через учет микроповреждений в нем.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Регель В.Р., Слуцкер А.И., Томашевский Э.Е.* Кинетическая природа прочности твердых тел. М., 1974.

2. *Менжулин М.Г.* Фазовые переходы на поверхностях трещин при разрушении горных пород. ДАН РФ. Т. 328. № 3. 1993.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

О ТОНКОДИСПЕРСНОЙ AU-AG-CU – МИНЕРАЛИЗАЦИИ В ТРАППАХ ТИМАНА

Кочетков О.С.[1], Соловьева О.В.[1], Филиппов В.Н.[2]

[1] Ухтинский государственный технический университет, Ухта; zav_miggg@ugtu.net
[2] Учреждение Российской академии наук Институт геологии КНЦ УрО РАН, Сыктывкар

К настоящему времени золотоносность Тимана изучена недостаточно. Наиболее полно она охарактеризована для байкальского фундамента в отношении его коренных источников по золоту и особенностям его накопления. Однако значительных скоплений золота и сопутствующих ему малых и редких металлов в породах фундамента пока не открыто. Исключение представляют мелкие недоразведанные Коренновское золото-арсенопиритовое месторождение на Среднем Тимане и такое же по составу рудопроявление «Надежда» на п-ве Канин. Вместе с тем выявлены на Среднем Тимане черные сланцы с повышенными содержаниями золота (сотые и тысячные доли грамма на тонну). Они залегают в пределах северо-восточной структурно-формационной зоны в составе паунской свиты и ее аналогов. В кроющих фундамент базальных горизонтах палеозоя известны золотоносные россыпные скопления. Первоочередно к ним относятся Ичетьюское месторождение среднедевонских псефито-псаммитовых монокварцевых отложений на Среднем Тимане, как продуктов переотложения аллитных кор выветривания пород фундамента. Совершенно не изученной остается золотоносность базальтоидов трапповой формации верхнего девона на Тимане. Известно одно рудопроявление, приуроченное к диабазам этой формации на р. Цильма, у устья реки Мутной, выявленное профессором А.А. Черновым в 20-х годах прошлого столетия, с содержанием в породе 1,4 гр золота на тонну, и второе – в дайковых «порфиритах» на р. Рудянке с содержанием Au 0,46 и 0,59 г/т. Широкое развитие трапповой формации приурочено к началу позднедевонского времени, франскому веку, когда произошла активизация вулканической деятельности на плитной стадии платформенного этапа, охватившая всю складчатую зону байкалид от Южного Тимана до п-ва Канин включительно. Формация включает вулканические базальтоидные породы траппов и сопровождающие их пирокластические породы, образующие толщи в несколько десятков метров мощностью.

Вулканизм имел полифазовый характер. Насчитывается до 3 покровов базальтов, разделенных туфоосадочными пестроцветными толщами. Сами базальты морфологически разнотипны. Выделяются: 1) неизмененные кайнотипные долеритовые базальты, иногда трахибазальты, 2) палеотипные базальты, или диабазы, 3) гидротермально измененные пропилитизированные, иногда полешпатизированные базальты палевой и серовато-белой окрасок, 4) гипергенно измененные вплоть до нацело каолинизированных базальты, также отбеленные, как и предыдущие. Изменение базальтов служит доказательством их преобразования в условиях наложенных вторичных процессов эндогенного и экзогенного характера.

В районе Южного Тимана на Ярегском нефте-титановом месторождении представлены все перечисленные морфотипы базальтов. Они часто образуют здесь дайковые тела, секущие, так называемый, III-й рудоносный пласт нефтенасыщенных псефитолитов и псаммолитов эйфельского возраста. В стенках шахтных штолен можно наблюдать, как жидкая нефть поднимается по боковым стенкам и трещинам таких даек подобно капиллярной системе. Возгоны жидкой нефти не связаны, как с источником, с нефтенасыщенными породами третьего пласта. Нефть воздымается по трещинам из фундамента, подчеркивая современный характер ее миграции.

Обращает на себя внимание тот факт, что гидротермально измененные отбеленные базальты приурочены к местам разломной трещиноватости, где даже слабо измененные базальты пронизаны вертикальными канальцами (1-2 см в диаметре), заполненными гидротермальными кальцитом и кварцем. Эти канальца сохраняются и в обеленных базальтах, но в них первичная минеральная «начинка» замещается охрами и каолинитом. Вместе с тем здесь обнаружены брекчированные отбеленные базальты, в которых крупные до 20 см оскольчато-угловатые обломки брекчии сцементированы коричневато- темносерой мелкозернистой массой вулканического стекла в смеси с мелкокристаллическим сидеритом палеотипного гиалобазальта. Оскольчатые обломки брекчии разобщены относительно друг друга, свидетельствуя о динамике растяжения в зоне разлома. Наличие такой брекчии следует рассматривать как явный признак повторного базальтового вулканизма, имевшего место в значительно более позднее время, по нашему мнению, в кайнозое. Очевидно, одновременно с ним происходил процесс поступления углеводородов и нефтенакопления в третьем пласте, который не прекращается и сегодня, возможно, способствуя разложению гиалобазальта с образованием сидерита и халцедона по вулканическому стеклу, тахилиту.

Локализация развития вторичных процессов изменения базальтов в зонах разломов резко выделяет последние среди прочих базальтов, особенно кайнотипных с афанитовой структурой. Совершенно очевидно, что с зонами разломов следует связывать местоположение палеотипной вторичной минерализации экзогенного и эндогенного типов. В частности, здесь встречается в открытых трещинах выделения крупных кристаллов (до

1 см) галенита, анальцима (до 2 см), мелкая вкрапленность сульфидов (пирита, халькопирита), прожилки кальцита и кварца. Зона отбеленных базальтов достигает ширины 5-6 м.

Инфильтрация гипергенных вод четко фиксируется нисходящими трещинами с признаками просачивания вод сверху и каолинизацией самих базальтов.

До последнего времени каких-либо сведений о золотоносности вулканических пород Яреги не было. На Среднем Тимане кроме золотопроявлений в базальтах нами обнаружена и описана Au-Ag-Cu-рудная минерализация в туфолавовых пропластках мощностью 0,2-0,4 м в кыновском туфоосадочном горизонте нижне - франского подъяруса верхнего девона. Она представлена самородным медистым золотом, электрумом, рожковитом, в парагенезисе с халькопиритом, халькозином, с самородным серебром, пиритом. Подобная минерализация «заражает» и всю туфоосадочную толщу, особенно в случае пелитовых туффитов.

Заметно повышенная плотность штуфных образцов туфолавы (уд. вес около 3,0) ощущается по сравнению с базальтом уже по тяжести штуфа «на руке», т.е. на весу, несмотря на то, что она содержит до 10% кварц–полевошпатовой пирокластики и мелкие глобулы в вулканическом стекле, частично или полностью заполненные Mn-кальцитом с ангедральным прожилковым халькопиритом. В палагонитизированном стекле обнаружены весьма мелкие (менее 0,01 мм) выделения разных рудных минералов, включая рожковит, медистое золото, электрум, серебро и некоторые интерметаллиды, в том числе редкоземельные, в соответствии с микрозондовыми определениями [1], табл. 1.

Это определяет высокую перспективу здесь (район среднего течения р. Цильма), как рудоносных, тонкодисперсных концентраций золота и парагенных с ним металлов, особенно меди и серебра. Тем самым нами выделен туфолавовый тип золото-серебряно-медной рудоносной породы. Ее присутствие также возможно в туфоосадочных толщах Южного Тимана, первоочередно в районе Ярегского месторождения, где они вскрываются шахтным полем.

Таким образом, тесная парагенная ассоциация Au-Ag-Cu-минералов в заметно повышенных количествах резко отличает туфолаву от нормального траппового базальта и увеличивает ее удельный вес. В то же время она «заражена» примесью захваченных органических остатков в виде углефицированной флоры и фосфатизированной ихтиофауны. Помимо их рассеянных включений в вулкано-осадочной толще имеются 3-4 пласта мощностью 10-20 см и протяженностью с перерывами 200-300 м углистых фитоморфоз, замещенных сульфидами меди, железа, и «рыбных» фосфоритов. Они на стадии диагенеза и катагенеза стали специфическими дифференцированными накопителями редких и малых металлов, первые − преимущественно меди, в составе халькозина, вторые – редкоземельных металлов в составе коллофанита [2].

Подводные условия застывания лавовых потоков с образованием туфолав, несомненно, сопровождались сорбцией и захватом фумарольных флюидов с повышенной концентрацией малых и редких металлов, типоморфных для базальтового вулканизма. Тем самым создавалась интерметаллическая минерализация пневматолито-гидротермального тонкодисперсного вида.

В условиях гальмиролиза и диагенеза преобразование туфогенного вещества в восстановительной среде на более глубоководных участках обусловило темно-серые и зеленовато-серые окраски пород туфолавового комплекса. Напротив, на мелководных участках вблизи линзовых псаммолитов туфолавовые породы в условиях активной окислительной среды окрашивались постепенно до красноцветных.

Сохранение диагенетических окрасок не означает отсутствие катагенических процессов в дальнейшем. Они представлены прожилково-вкрапленной карбонатизацией, парахлоритизацией, оглеением пород и вторичной сульфидизацией.

Породы туфолавого комплекса хорошо изучены нами на Среднем Тимане (р. Цильма) и мало изучены на Южном Тимане, где по данным профессора Сердюченко Д.П. [3], среди вулкано-осадочных отложений, близких по генезису среднетиманским туфолавам, имеются маломощные горизонты лептохлоритовых железистых пород. По-видимому, они представляют собой диагенетически переработанные в условиях гальмиролиза те же самые вышеописанные туфолавы и туфопелитолиты, литофицированные затем на стадии катагенеза. Это определяет необходимость их минерально-геохимического изучения для выявления повышенных концентраций малых и редких элементов.

Именно здесь же наблюдаются палеотипные и кайнотипные базальты с признаками гипергенно-гидротермального преобразования, что, в целом, благоприятствовало перераспределению первоочередно малых и редких элементов в процессе дегидратации и цементации пород. Соответственно в этом процессе новую минерализацию с образованием собственных минералов дают те металлы, кларк у которых заметно превышен.

Заслуживают внимания в этом отношении результаты исследований золотоносности Енисейского кряжа, геологическая история которого близка таковой для Варангер-Канино-Тиманского пояса [4, 5, 6]. В частности, на Енисейском кряже имеется трапповая формация (Ворговский массив, как наиболее крупное базальтовое тело траппов). Правда, она более молодая, чем на Тимане, а именно – мезозойская. Тем не менее, она имеет одинаковую металлогеническую характеристику с траппами других регионов и возрастов, где она хорошо изучена. Это позволяет трапповые формации рассматривать как специфичные по условиям образования на контакте верхней мантии и континентальной коры и по набору геохимических компонентов, в том числе малых и рудных металлов, включая золото, медь и серебро [4].

На Енисейском кряже для трапповых базальтов зафиксированы разные варианты изменения, начиная с автометасоматических (диабазы) и затем – пропилитизация, вплоть до гидротермальной аргиллизации. Установлено, что золото, участвуя в этом инверсионном дискретном процессе миграции – минерализации

геохимических компонентов, включая привносимые гидротермами, может вновь «вернуться» в исходные базальты траппов, но, безусловно, в зонах разломов с высокой трещиноватостью пород, образуя новую Au – минерализацию более высокой концентрации. Причем подчеркивается, что при наложенной карбонатизации Au мигрирует, не давая минерализации.

Применительно к тиманским траппам в пределах Ярегской антиклинали значительность гидротермальных изменений создавала условия к новой миграции, но которая мало изучена, в частности, у золота. Правда, в шлиховых пробах шахтных отвалов были обнаружены знаки Au, что обнадеживает. Целенаправленное исследование ярегских пропилитов позволило нам выявить с помощью микрозондового анализа кобальт–никель–медную гидротермальную тонкодисперсную минерализацию с которой может ассоциироваться и золото. Определены: халькопирит, полидимит, Co-пирит и другие сульфиды Co и Ni, а также крокоит.

Однако пока золота в ярегских базальтах нами не установлено. Поэтому вернемся к специальным исследованиям по этому вопросу для Енисейского кряжа. Из всех разновозрастных магматитов в регионе, вплоть до кислых пород, трапповые базальты имеют самые высокие средние концентрации Au (4,9 мг/т). Переводя этот показатель в проценты получим $\underline{4{,}9 \cdot 10^{-7}}$, т.е. кларковый порядок концентраций, но превышающий кларк для основных пород, почти на уровне ультрабазитов [5]. «Повсюдность» величины такого значения для трапповых базальтов относительно других базальтов свидетельствует о специфичности условий их выплавки из первичного субстрата. Такими могли быть породы низов континентальной коры, т.е. плагиогнейсовой оболочки, включавшей парапороды с бывшим черносланцевым или россыпным типами накопления золота. Но на Яреге совсем не исключено участие также мантийного источника, о чем в определенной мере свидетельствуют кобальт-никелевомедная минерализация с обнаруженным крокоитом и возможным проявлением высоких концентраций Au.

Следовательно, траппы, скорее всего, связаны с плагиогнейсами континентальной коры, как ее производные после завершения процесса коровой континентализации.

Таблица 1. Результаты диагностики включений металл – интерметаллид в туфолавах без термической обработки (определения на микроанализаторе)

№ пробы	Fe (Element, %)	Ti (Element, %)	Co (Element, %)	W (Element, %)	Минеральные виды
4 (66)	3,06	-	2,37	104,62	Титаново-кобальто-вольфрамовые интерметаллиды
5 (66)	3,62	-	10,41	89,49	
6 (66)	4,81	-	5,37	67,36	
15 (70)	9,29	16,17	6,35	57,22	
16 (70)	3,04	1,36	1,30	78,63	
16/1 (70)	3,50	2,71	2,41	78,08	

№ пробы	Zn	Sn	Ag	Au	Cu	Al	Cr	Ni	Минеральные виды
	(Element, %)								
3 (66)	58,31	-	-	-	-	-	-	-	Самородный цинк с Si (19,24%)
9 (66)	-	-	7,79	20,90	-	-	-	-	Электрум
10 (66)	-	-	48,80	-	-	-	-	-	Самородное серебро
11 (66)	-	-	-	28,15	15,97	-	-	-	Медистое золото
19 (70)	-	-	-	-	49,81	-	-	-	Самородная медь с Si (16,85%)
21 (70)	-	-	-	-	-	95,73	-	-	Самородный алюминий
22 (70)	-	-	-	-	-	-	-	90,79	Самородный никель с Cr (0,91%)
24 (70)	-	-	-	-	-	-	87,51	-	Самородный хром с Ni (1,15%)

Таким образом, реальность источника золота и сопутствующих металлов в виде пород трапповой формации на Тимане вполне обоснована. Но требовалось воздействие на траппы высокотемпературных растворов фумарол и гидротерм, в зонах разломов, чтобы через процессы перераспределения породообразующих и акцессорных компонентов сформировалась тонкодисперсная рудная минерализация из сульфидов, интерметаллидов, самородных меди и золота, требующая особой технологии обогащения.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Кочетков О.С., Микитенко О.В., Филлипов В.Н.* О результатах термической обработки медистых туфолав (река Цильма) // Мат. VIII научно-технической конференции; Ч.I. Ухта: изд. УГТУ, 2008. С. 18-22.

2. *Кочетков О.С.* Концентрации малых и рудных металлов в биолитах из девонских отложений Среднего, Северного Тиммана и полуострова Канин // Известия Академии наук СССР. Серия геологическая. 1966. №3. С. 25-36.

3. *Сердюченко Д.П.* Девонская железорудная бокситовая оолитовая формация // Очерки осадочных месторождений полезных ископаемых АН СССР. 1958. С. 3-24.

4. *Ножкин А.Д., Кренделев Ф.П., Миронов С.Б.* Золото в процессах магматизма и метаморфизма на примере Северо-Востока Енисейского кряжа // Золото и редкие элементы в геохимических процессах. Новосибирск: изд. «Наука», 1976. 312 с.
5. *Войткевич Г.В. и др.* Краткий справочник по геохимии. М.: Недра, 1970. 280 с.
6. *Кочетков О.С.* Металлогеническое наследование в пределах складчато-глыбовых зон обрамления древних платформ (Тимана и др.). М, 1978. 72 с.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ НАКОПЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ МЕТАЛЛОВ В ЗОЛАХ И ШЛАКАХ ВОРКУТИНСКИХ КАМЕННЫХ УГЛЕЙ И ПРОБЛЕМЫ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

Кочетков О.С.[1], Львов А.Э.[1], Тропников Е.М.[2], Филиппов В.Н.[2]

[1] Ухтинский государственный технический университет, Ухта; zav_miggg@ugtu.net
[2] Учреждение Российской академии наук Институт геологии КНЦ УрО РАН, Сыктывкар; kotova@geo.komisc.ru

Каменные угли Печорского бассейна относятся фациально к паралическому типу углеобразования, которому присуща сравнительно высокая зольность. Печорский угольный бассейн представлен почти всеми видами углей, в том числе коксующимися и начальной стадии антрацитов. «Рядовые» каменные угли широко применяются как топливо, в частности, в самом угольном бассейне (Воркута, Инта и др.). Утилизация твёрдых отходов от сжигания топлива ограничивается применением в качестве удобрения, обогащённого микроэлементами, а также вывозом их на, так называемые, зольные поля, где вышеуказанные продукты сгорания хранятся для дальнейшего применения.

Как и во многих иных угольных бассейнах, печорские угли накопили в себе ряд малых и редких элементов. Эти элементы, по мере сжигания угольного топлива, концентрируются в золах и шлаках. На примере углей Воркутинского месторождения нами была изучена геохимическая система «концентрация–рассеяние» малых и редких элементов в золах и шлаках углей относительно кларков в земной коре с определением Кк (коэффициента концентрации), основываясь на соответствующих опубликованных данных [1] по их содержанию в воркутинских углях.

Таблица 1. Распределение металлов между золой циклона, золоотвала и шлаком, %

Зола циклона		Зола золоотвала		Шлак золоотвала	
Наименование элемента	Содержание, %	Наименование элемента	Содержание, %	Наименование элемента	Содержание, %
Ba	62,50				
Sr	43,48	Sr	43,48		
Mo	41,18	Mo	41,18		
Mn	36,84			Mn	36,84
		Cr	37,50	Cr	37,50
		V	36,84	V	36,84
				Yb	50,00
		Ti	47,61		
		Sc	50,00		
		Co	53,84		
		Ni	58,84		
		Cu	53,84		
		Zn	50,00		
		Ge	63,64		
		Y	44,44		
		Zr	50,00		
		Nb	50,00		
		Ag	42,86		
		Sn	55,56		
		Pb	50,00		
		Ga	50,00		
Be	33,33	Be	33,33	Be	33,33
As	33,33	As	33,33	As	33,33
Sb	33,33	Sb	33,33	Sb	33,33

Анализ данных таблицы позволил разделить концентрации элементов на классы: а) элементы с максимальным значением Кк во всех трёх видах отходов (нейтральный класс); б) элементы, максимально сконцентрированные в одном виде отходов (основной класс); в) элементы, имеющие одинаковый максимальный показатель Кк в двух видах отходов, не затрагивая третий тип (промежуточный класс).

Исходя из числовых показателей таблицы, удивительно то, что титан, несмотря на сравнительно высокое содержание в углях, подвержен рассеянию в зольных и шлаковых отходах. Таким же образом ведут себя цинк и никель. Очевидно, некоторые элементы при сжигании углей частично улетучиваются, т.е. сублимируются, уменьшая величину Кк.

Дополнительное определение содержаний элементов в отходах сжигания углей Воркутинского месторождения на ТЭЦ г. Воркуты показывают результаты, сходные с заимствованными результатами Волковской С.Г. и Грищенко А.Е. [1].

Таблица 2. Графики распределения металлов между золой циклона, золоотвала и шлаком (по таблице 1)

Условные обозначения:

Ba	основной класс
Sr	промежуточный класс
Be	нейтральный класс

№	Элемент	Зола циклона	Зола золоотвала	Шлак золоотвала
1	Ba			
2	Sr			
3	Mo			
4	Mn			
5	Cr			
6	V			
7	Yb			
8	Ti			
9	Sc			
10	Co			
11	Ni			
12	Cu			
13	Zn			
14	Ge			
15	Y			
16	Zr			
17	Nb			
18	Ag			
19	Sn			
20	Pb			
21	Ga			
22	Be			
23	As			
24	Sb			

Изучение структуры шлаков как продуктов сжигания выявило её неоднородность. А именно, обособление в силикатной массе гранулярных включений размером в один миллиметр с металлическим блеском.

Гранулярная текстура шлаков, сформированная за счёт наблюдаемой рассеянной вкрапленности в силикатном субстрате железорудных гранул, свидетельствует о ликвационной природе этих гранул на стадии расплава с образованием эмульсии. Гранула в свою очередь имеет мелкозернистую структуру как агрегат слипшихся глобул величиной 60-65 микронов (рис. 1(а)). Такие глобулы-сферы могут быть обособлены от других механическим путём (рис. 1(б)). Глобула так же имеет микрозернистую структуру (рис. 2) за счёт агрегации от упорядоченного до не упорядоченного вида одномикронных сферических частиц.

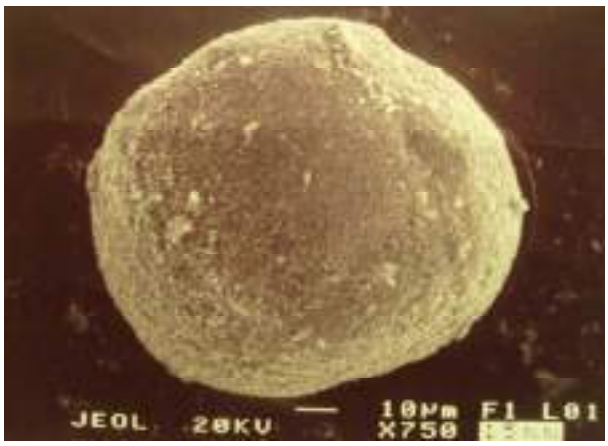


Рис. 1(а) Глобула, размером 60 микрон

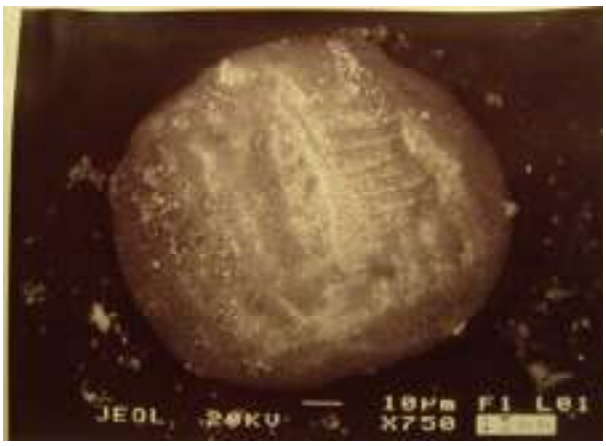


Рис. 1(б) Глобула, вскрытая механически. Видна упорядоченность внутренней структуры

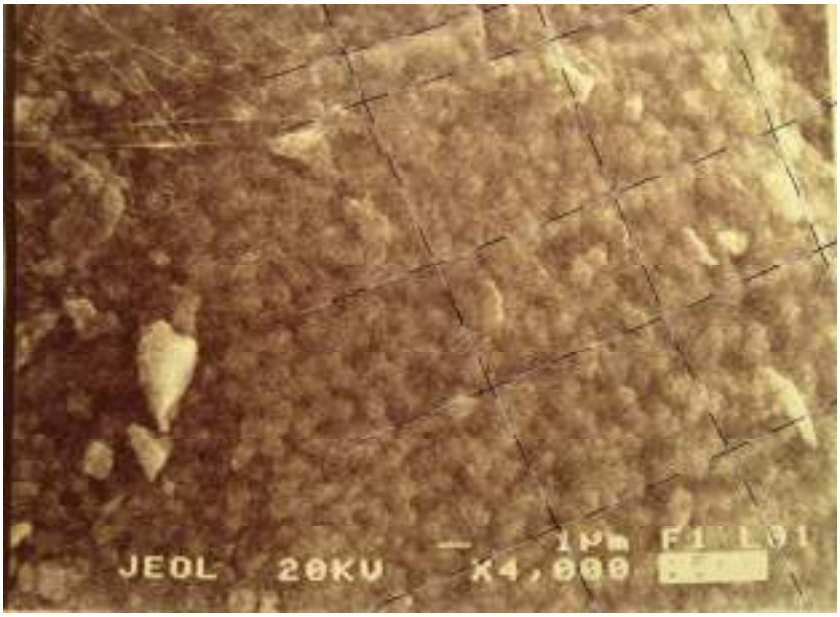


Рис. 2. Микрозернистая структура 60-ти микронной глобулы. Выделены признаки упорядоченности в расположении микронных частиц (мицелл)

Упорядоченная агрегация напоминает кристаллическую решётку, хотя частица имеет величину в 1000 раз больше атомарных величин кристаллической решётки. Их вполне возможно сравнивать с коллоидными частицами, мицеллами. Такое сравнение подтверждается составом сферических частиц (около 86,0% - железа, остальные проценты составляют Si, Al, Ca, Mg). Очевидно, как и любая мицелла, сферическая частица состоит из внутреннего слоя и внешнего. Первый – из атомов Fe и должен иметь положительный заряд, который компенсируется отрицательным зарядом внешнего алюмокремниевого слоя [2].

Мицелярная структура сферических одномикронных частиц на стадии застывания расплава, очевидно, формировалась непосредственно за процессом ликвации. При этом примесные металлы сидеро-халькофильного ряда ассоциированы вместе с “родственным” железом. В итоге, совершенно очевидно, что ликвационные гранулы должны быть главными концентраторами примесных металлов. Отсюда следует, что вопрос извлечения из шлака железорудных гранул весьма важен в целях дальнейшей сепарации материала на рудную и силикатную его части.

В тех же шлаках наблюдаются чёрные плёночные выделения оптически изотропного полупрозрачного минерала, очевидно, из спиртобензольных смол, о чём свидетельствует чёрная окраска, хрупкость, стеклянный блеск, полупрозрачность, микроскопический коричневый цвет, показатель светопреломления более 1,55. Очевидно, это высокотемпературный остаточный продукт от сгорания самого угля, который может быть удалён растворением в спиртобензоле.

Исходя из полученных результатов исследования золы и шлаков каменных углей, концентраций в них малых и редких металлов, мы считаем, что самого пристального внимания в практическом плане заслуживают железорудные гранулы ликвационного происхождения, которые могут быть выделены методом магнитной сепарации. Помимо самородного железа они должны содержать основную часть примесей металлов, накопившихся в углях, а затем в утилизированных зольно-шлаковых остатках.

Таким образом, проведённые нами исследования позволяют конкретизировать процессы переработки и утилизации продуктов сжигания каменных углей с упором на шлаки с выделением железорудных гранул с последующим обогащением.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Волковской С.Г. Грищенко А.Е.* Исследование содержания металлов в продуктах сгорания угля; Освоение минеральных ресурсов севера: проблемы и решения: Труды 7-ой межрег. научно-практ. Конференции. Т.2. Воркута, 2009. 637 с.
2. *Чухров Ф.В.* Коллоиды в земной коре. М.: изд. АН СССР, 1955. 672 с.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ ОБОГАЩЕНИЯ СЛЮД ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ДЕКОРАТИВНОГО ПИГМЕНТА

Герасимова Л.Г., Маслова М.В.

Учреждение Российской академии наук ИХТРЭМС КНЦ РАН, Апатиты

Тонкодисперсные порошки с чешуйчатым строением частиц, обладающие перламутровым эффектом (перламутровые пигменты - ПП), относятся к числу перспективных неорганических материалов, которые, благодаря своим высоким декоративным и техническим свойствам, широко используются в лакокрасочной промышленности, производстве пластмасс, бумаги, средств косметики и т.д. Отличительными особенностями перламутровых пигментов являются их пластинчатая структура и высокий показатель преломления, что достигается использованием слюдяных чешуек и созданием тонкого слоя покрытия из диоксида титана по всей площади поверхности слюды [1, 2]. Перламутровый эффект достигается за счет разности показателей преломления чешуек синтетической или природной слюды и расположенной на ее поверхности оболочки оксида металла, например, титана или железа. От толщины и дисперсности чешуйки и оболочки зависят яркость ПП, его цвет (серебристый, золотистый, иридирующий), а также его укрывистость. В табл. 1 приведены основные виды слюды и их состав.

Таблица 1. Основные виды слюды и их состав

Название	Формула, содержание примесного железа по Fe_2O_3, %	Месторождение
Мусковит	$KAl[AlSi_3O_{10}](OH)_2$ Fe_2O_3 - до 1%	Карелия, Мурм обл. (Ковдор)
Флогопит	$KMg[AlSi_3O_{10}][OH,F]_2$ Fe_2O_3 – до 6%	Мурм обл. (Ковдор)
Биотит	$K(Mg, Fe)_3[AlSi_3O_{10}] (OH, F)_2$ Fe_2O_3 – до 20%	Карелия, Мурм обл. (Ковдор)

Принципиальная схема подготовки слюды и нанесения на частицы нанооксидного покрытия

1. Расщепление слюды (химическое и электрохимическое)
2. Измельчение слюды (измельчитель работает по принципу разлома и разрезания частиц)
3. Классификация измельченного материала в гидроциклонах с тангенциальной подачей воды на несколько узких фракций
4. Нанесение гидроксидного покрытия на частицы слюды методом термического гидролиза или электрохимическим путем в диализной ячейке
5. Термическая обработка оболочковой композиции с переводом гидроксида в оксид (температура 600-850°C).

Влияние условий химического расщепления флогопита на извлечение калия

Реагенты 0.5-5.0%-ные растворы серной кислоты, кремнефтористого натрия. Весовое отношение реагента и слюды соответствовало Т:Ж=1:10, температура комнатная – 15-20°С, продолжительность процесса - 120 час. [3-4].

Процесс извлечения ионов калия относится к диффузионным. На степень извлечения из слюды калия, а также других компонентов (магния, железа) оказывает влияние, как природа реагента, так и его концентрация в жидкой фазе суспензии (рис. 1). Снижение концентрации в слюде оксида магния при одновременном уменьшении отношения Fe^{+2}/Fe^{+3} сопровождается изменением октаэдрического слоя слюды, т.е. ее «вермикулизации», о чем свидетельствуют рентгенограммы обработанных проб. Так структура флогопита, обработанного 0.1 М серной кислотой (рис. 2), отличается от двух других (2б, 2в) тем, что для последних характерны рентгенограммы, не имеющие строгого периода повторяемости, что, в свою очередь, свидетельствует о нецелочисленности серии базальных отражений при извлечении из флогопита калия до 36.7 и 69.3% по K_2O. Наибольшая диффузность отражений характерна для образца флогопита, обработанного в 0.5 М растворе серной кислоты, где соответствующие рефлексы принадлежат как флогопиту, так и вермикулиту, что подтверждает смешаннослойную природу этого образца. Такие структуры последних двух образцов указывают на содержание в слюде до 10% слоев, характерных вермикулиту, что обусловлено появлением отложений в 13.3 и 11.5 А. До 10.2 А увеличивается межплоскостное расстояние 001 отражения.

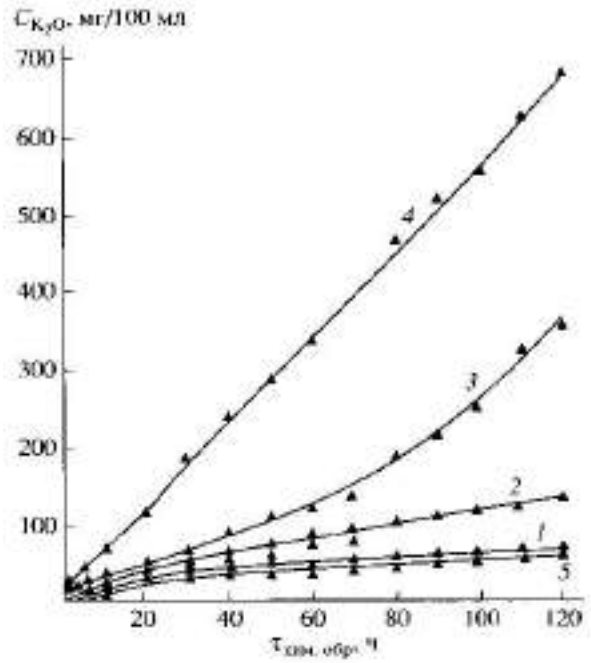


Рис. 1. Изменение содержания калия (K_2O) в жидкой фазе при химической обработке флогопита 0.5 (1), 1.0 (2), 2.0 (3), 5.0%-ным раствором H_2SO_4 (4), 0,5%-ным раствором Na_2SiF_6 (5)

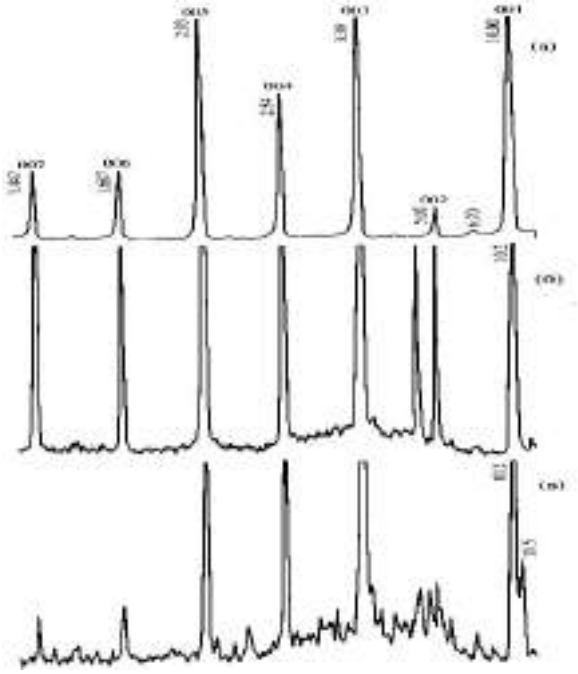
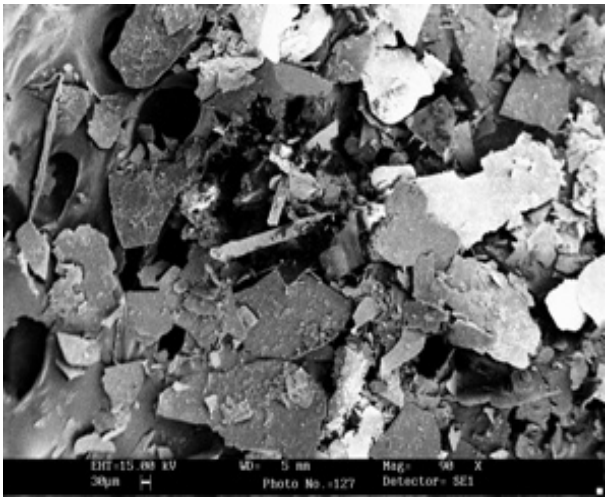


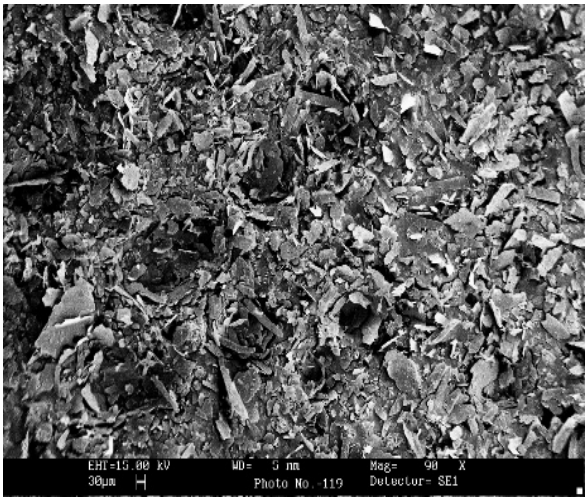
Рис. 2. Дифрактограммы флогопита, обработанного (а)- 1%,(б)- 2%, (в)- 5%-ной H_2SO_4 (у пиков *d* в Å)

Влияние продолжительности расщепления при электролизном процессе

На примере флогопита - $KMg_3[Si_3AlO_{10}](OH)_2$ рассмотрена эффективность электрохимического способа подготовки слюды (рис. 3). Процесс протекает в ячейке, снабженной электродами из свинца, межэлектродное расстояние - 13 мм, напряжение на электродах - 220 в, максимальная плотность тока - 0.2 А/см^2. Отмечено, что при наложении разности потенциалов происходит вынос ионов калия из межпакетного пространства. Некомпенсированные заряды плоскостей спайности разрывают пакет слюды. При этом, примерно, за 3 часа из флогопита извлекается 13.5% K_2O, что, примерно, в 1.5 раза больше, чем необходимо для нарушения электронейтральности пакета, приводящей к расслоению слюдяных пакетов [5].



а



б

Рис. 3. Изображение с растрового электронного микроскопа: а - частицы исходного флогопит; б - после расщепления и измельчения

Немаловажное значение в технологии перламутрового пигмента имеет стадия нанесения гидратной оболочки (титана, железа) на поверхность тонкодисперсных частиц слюды. Классическим способом, с помощью которого эта стадия осуществляется, является термический гидролиз суспензии, состоящей из сульфатных или хлоридных растворов названных выше компонентов и слюды.

Авторы предлагают другой способ, основанный на электрохимическом процессе, который осуществляется в электродиализной ячейке с анионообменной мембраной МА-40. Водную суспензию слюды (Т:Ж=1:50, V=50 мл) помещали в катодное пространство ячейки, анолитом служил 0.1N раствор серной кислоты (V= 25 мм). К электродам (катод - титан, анод - графит) подключали постоянный ток и сразу же начинали подачу в католит сернокислого титанового раствора (TiO_2- 100г/л), расход которого составляет -20% TiO_2 к массе слюды. Механизм процесса, происходящего в указанных условиях, включает большое количество промежуточных реакций, которое суммарно можно представить следующим образом:

<u>на катоде:</u> $4H_2O + 4e \rightarrow 2H_2 + 4OH^-$

<u>на аноде</u>: $2\ H_2O + 4e \rightarrow O_2 + 4H^+$

<u>в камерах:</u> $TiOSO_4 + 2OH^- \rightarrow TiO(OH)_2 + SO_4^{-2}$

$4H^+ + 2SO_4^{-2} \rightarrow 2H_2SO_4$

$TiOSO_4 + 4H_2O \rightarrow TiO(OH)_2 + H_2SO_4 + 2H_2\uparrow + O_2\uparrow$

Частицы слюды, находящиеся в католите, служат центрами кристаллизации твердой фазы гидроксидного титана (IV), который образуется в результате электрогидролиза титана(IV). Гидратный слой (оболочка) может покрывать чешуйки равномерно или создавать утолщения на их наиболее активных участках, чаще всего на краях (изломах). Кроме того, гидроскидная титановая фаза может осаждаться в виде самостоятельной фазы (не на поверхности чешуек). Все это оказывает существенное влияние на качество конечного продукта (ПП). Окончание процесса электрогидролиза достигается при показателе pH католита- 6-6.5. Затем суспензия из католита переносится на фильтр. Жидкая фаза отделяется, осадок промывается водой. Расход воды и количество кислых стоков значительно меньше, чем в способе, основанном на термическом гидролизе. После подсушивания осадок прокаливается при 600-800°C. Прокаленный продукт представляет собой мелкодисперсный шелковистый порошок с характерным перламутровым блеском. Найдены оптимальные условия, при которых процесс формирования оболочкового покрытия протекает направленно, по всей поверхности чешуек. Новый способ синтеза перламутрового пигмента защищен патентом [6].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Фролова Л.П.* // ЛКМ. 1984. № 2. С. 62-63.
2. *Pauling L.* The structure of micas and related minerals minerals /Proc. Acad. Sci. USA, Vol. 16. 2. 123. 1930.
3. *Ferro Z.P. and W. A. Stewart.* Mica. KMC Minerals. Jnc. Engeenering. 1988. Vol. 40. № 6. P. 428-429.
4. *Бассет Ф.А.* Роль ориентировки гидроксила при изменении слюд. // Вопросы геологии и минералогии слюд. М.: Мир. 1965. С. 218-227.
5. *Tsuboi Massamichi.* On the positions of the hydrogens atoms as revealed by the infra-red absorption study. // Chem. Soc. Japan Bull. 1950. 23. P. 83-88.
6. Патент РФ № 1834033. Способ получения перламутрового пигмента. *Герасимова Л.Г., Гершенкоп А.Ш., Жданова Н.М.*

МЕТОД ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Бугаева А.Ю., Белый В.А.

Учреждение Российской академии наук Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар,
bugaeva-ay@chemi.komisc.ru

Керамические матричные наполненные композиционные материалы предназначены для длительной работы в тяжелых условиях, включая высокие температуры, вибрацию, значительные механические нагрузки (рис. 1).

Рис. 1. Области применения керамики

Метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) используют как один из видов термического анализа при изучении термических свойств материалов. Совмещенный ДСК-ТГ анализ (т.е. регистрация тепловых эффектов с одновременным текущим изменением массы образца) позволяет контролировать процессы дегидратации, удаления летучих соединений, выгорания связующих. Полученные данные позволяют определить энтальпию фазовых переходов с точной привязкой к температурам реакций [1, 2].

ДСК образцов керамического материала проводили на приборе NETSCH STA 409 PC/PG в интервале температур от 25 до 1490°С в атмосфере аргона в платиновых тиглях при скорости нагревания 10 град/мин. Точность определения энтальпии (т.н. *стандартное отклонение* (Sd)) составляла ±1,3%.

Термическому анализу подвергнуты образцы керамических композиционных материалов. В качестве таковых взяты ксерогели и ультрадисперсные порошки, полученные с использованием метода двухфазного золя. Эти материалы состоят из корундовой матрицы, сформированной наночастицами оксида алюминия, наполненной субмикрочастицами гексаалюмината лантана, допированные оксидом иттрия. Композит дополнительно усилен алюмооксидными нановолокнами (НВ), поверхность которых модифицирована наночастицами диоксида циркония. Компонентный состав нанокомпозита представлен на рис. 2.

В качестве технологической связки был применен натуральный пчелиный воск. Его термические характеристики были учтены в процессе сушки образцов композиционного материала.

На рис. 3 представлены фотографии микроструктуры композита. Отчетливо видно, что частицы, формирующие его микроструктуру, различаются по морфологии и размерам. Такой характер построения композита способствуют повышению прочностных характеристик материала [3, 4, 5].

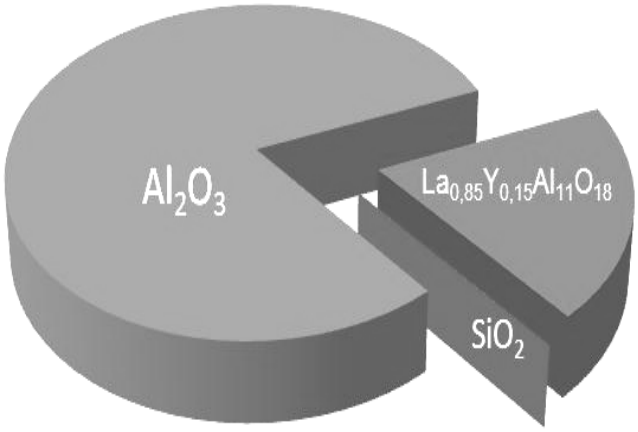


Рис. 2. Состав исследуемого нанокомпозита $80Al_2O_3$- $20La0_{,85}Y_{0,15}Al_{11}O_{18}$ - $0.005SiO_2$ - 0,0025 $Al_2O_3^{НВ}$ / $0,005ZrO_2$ $80Al_2O_3$- $20La_{0,85}Y0,15Al_{11}O_{18}$- $0.005SiO_2$ далее именуется как АК

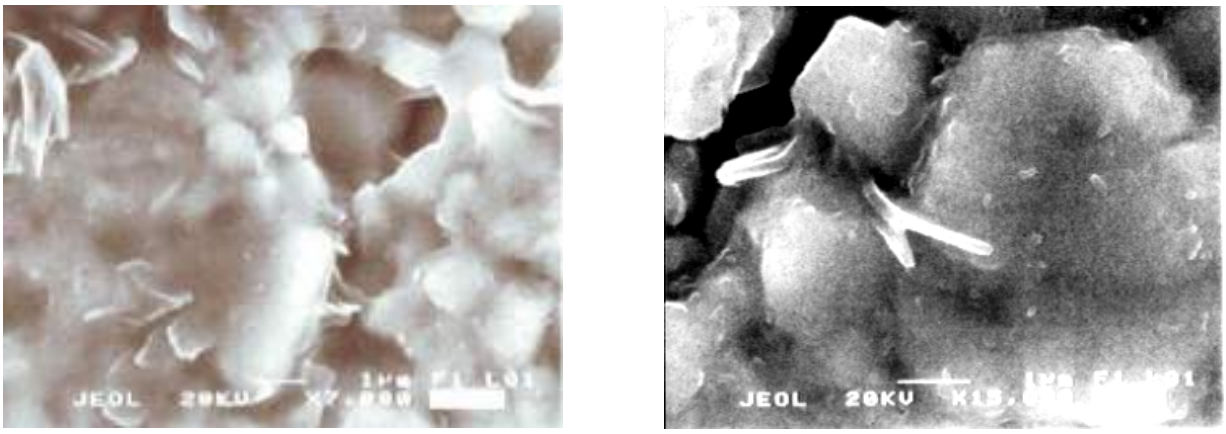


Рис .3. Микрофотографии керамического композита, наполненного гексаалюминатом лантана и армированного нановолокнами (1600°С, 4 часа). а – увеличение 7000х, б – увеличение 18000х

Обнаружено, что в интервале 50-250°С ксерогели (рис. 4) теряют структурную воду (эндоэффекты 53°С, 127°С, 164°С, 230°С). Мощный экзоэффект с максимумом 277°С однозначно следует отнести к быстрому разложению остаточного нитрата аммония с выделением оксида азота. В дальнейшем локализованных тепловых эффектов в интервале 450-1000°С не наблюдается. Последующие тепловые эффекты относятся к структурным изменениям оксидов. Они «размыты» по времени и температуре и не имеют четкой локализации. Выше 505°С потерь по массе не наблюдается. Два экзоэффекта с максимумом при температуре 1180°С и 1287°С, отвечают формированию фаз гексаалюмината лантана и корунда соответственно.

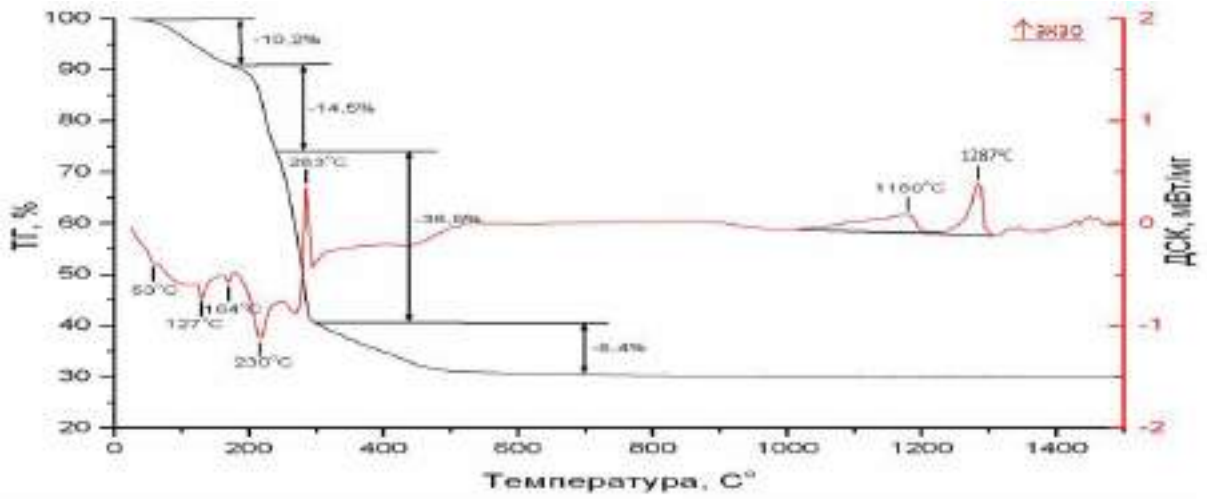


Рис. 4. ТГ-ДСК ксерогеля состава 80 Al_2O_3- $20La0,85Y0,15Al_{11}O_{18}$- $0.005SiO_2$ - 0,0025 $Al_2O_3^{НВ}$ / $0,01ZrO_2$

На кривых ДСК ультрадисперсных порошков композиционных материалов (рис. 5) выявлены экзотермические эффекты, соответствующие образованию гексаалюмината лантана (1175°С) и корунда (1290°С).

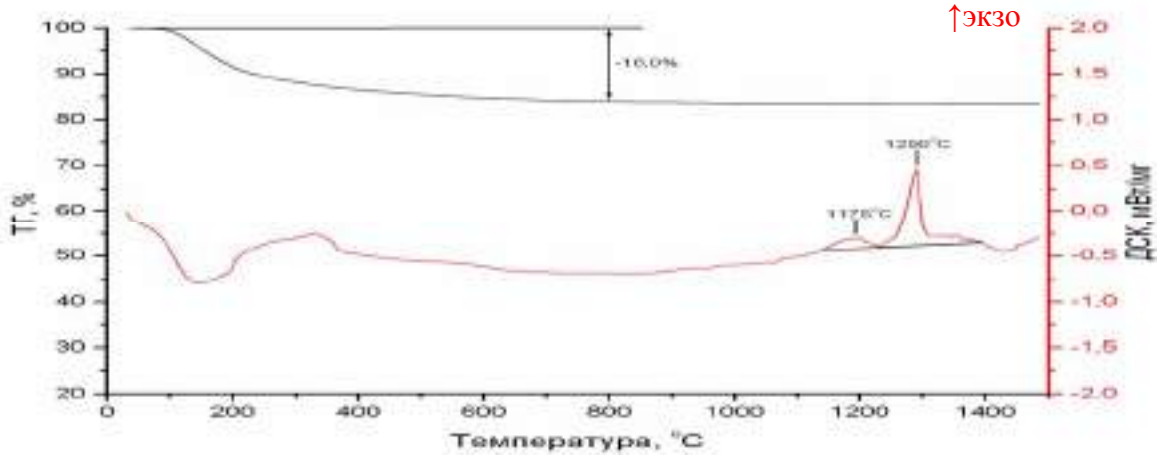


Рис. 5. ТГ-ДСК ультрадисперсного порошка состава 80 Al_2O_3- 20La0,85Y0,15$Al_{11}O_{18}$- 0.005SiO_2 - 0,03ZrO_2

Для модификации поверхности алюмооксидных нановолокон их вводили золи гидратированного оксида циркония. В дальнейшем при обжиге образовавшийся диоксид циркония внедрялся в поверхностную структуру волокон. Результаты термического анализа представлены в таблице.

Таблица. Термогравиметрические параметры образцов композиционного материала

Состав	ТГ		ДСК		
	Δm, % (T°C)*	Тперегиба, °С	Тнач.пика, °С	Тмакс.пика, °С	Sпика, Дж/г**
АК+0,0025Al $O_3^{НВ}$ /0,005ZrO_2	-19,0(756)	130	1267	1290	91,4
АК+0,0025Al $O_3^{НВ}$ /0.01ZrO_2	-16,3(783)	140	1266	1291	98,3
АК+0,0025Al $O_3^{НВ}$ /0.03ZrO_2	-16,4(812)	125	1259	1296	113,3
АК+0,005ZrO_2	-18,5(801)	155	1277	1294	90,6
АК+0.01ZrO_2	-19,6(751)	139	1260	1284	97,3
АК+0.03ZrO_2	-16,0(790)	139	1258	1290	117,2
АК	-16,4(719)	177	1244	1280	114,7

*-Температура окончания изменения массы, **-Sd = 1,3 %

Термогравиметрическое изучение удаления технологической связки, в качестве которого использовали натуральный воск (рис. 6), показало, что этот процесс, проводимый на воздухе, сопровождается тремя экзотермическими эффектами, что позволяет однозначно отнести их к процессам окисления органических соединений.

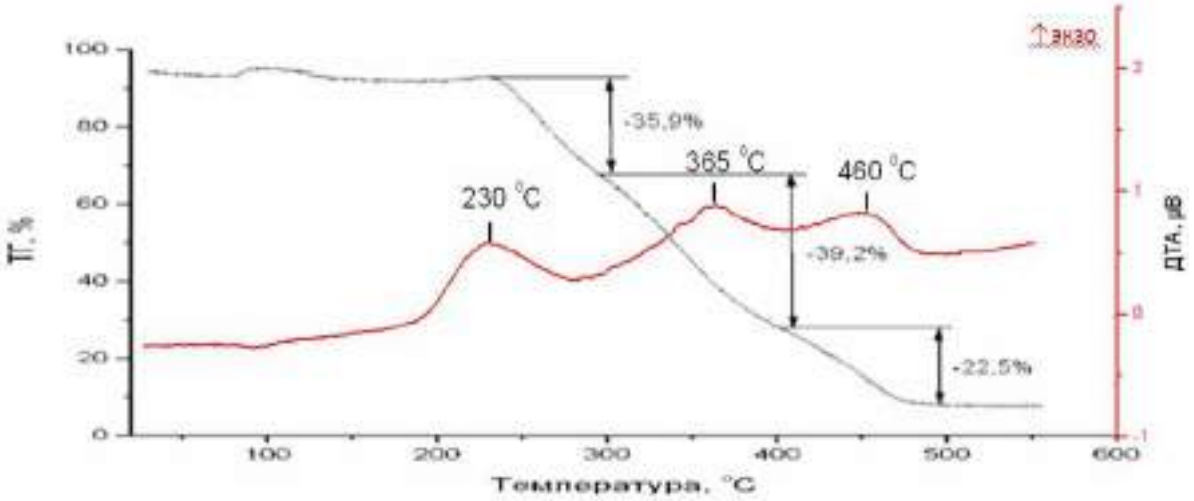


Рис. 6. ТГ-ДТА воска

Первый эффект с максимум при 230°С следует отнести к процессу окисления двойных связей, имеющихся в соединениях воска. Второй термоэффект с максимумом при 365°С следует отнести к горению органических соединений, которое начинается с карбонильных и карбоксильных групп. Третий экзоэффект с максимумом 460°С относится к концу процесса горения и свидетельствует об окислении С-С связей в молекулах соединений воска.

Результаты:

- Изучено температурное поведение ксерогелей и ультрадисперсных порошков.
- Методом ДСК определены тепловые эффекты реакций при синтезе корунда, протекающем около 1290°С. Определение проведено для серии образцов с различным содержанием оксида циркония в керамическом композиционном материале. Установлено, что оптимальная величина концентрации оксида циркония при модифицировании поверхности алюмооксидных нановолокон, составляет 0,5%.
- Выявлен оптимальный режим сушки образцов, сформированных в виде балок.

Работа выполнена в рамках проекта ПФИ ОХНМ 09-11.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Уэндландт У.* Термические методы анализа. М.: Мир, 1977. С. 526.
2. *Шестак Я.* Теория термического анализа. Физико-химические свойства твердых неорганических веществ. М.: Мир, 1987. С. 450.
3. *Дудкин Б.Н., Бугаева А.Ю., Зайнуллин Г.Г., Филиппов В.Н.* Свойства керамического композита состава корунд - гексаалюминат лантана //Огнеупоры и техническая керамика. 2004. №12. С. 14-18.
4. *Дудкин Б.Н., Бугаева А.Ю., Зайнуллин Г.Г., Филиппов В.Н.* Керамический композиционный материал состава "корунд - гексаалюминат лантана - алюмооксидное нановолокно" // Неорганические материалы. 2010. Т. 46. № 4. С. 508-512.
5. *Дудкин Б.Н., Бугаева А.Ю., Зайнуллин Г.Г.* Золь–гель способ формирования микроструктуры наполненного и армированного керамического композита // Конструкции из композиционных материалов. 2010. №1. С. 9-15.

ВОЗМОЖНОСТИ ФГУП «ИМГРЭ» И БРОННИЦКОЙ ГЕОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКОЙ ЭКСПЕДИЦИИ В ОБЛАСТИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ И МЕТОДОВ ОБОГАЩЕНИЯ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

Ваганов И.Н., Левченко Е.Н., Фунтиков Б.В.

Бронницкая геолого-геохимическая экспедиция ФГУП «ИМГРЭ»

В течение многих лет основными направлениями деятельности ИМГРЭ и Бронницкой экспедиции являются:

1. Геолого-геохимические работы
2. Лабораторно-аналитическое обеспечение геолого-геохимических работ
3. Минералого-технологические работы

Лабораторно-Аналитический Центр ФГУП «ИМГРЭ» включает научно-производственные аналитические лаборатории Института, оснащенные современным прецизионным оборудованием, и производственно-методический аналитический комплекс Бронницкой геолого-геохимической экспедиции (БГГЭ ФГУП «ИМГРЭ»), выполняющий в массовых объемах пробоподготовительные и аналитические работы для ИМГРЭ и многих организаций и предприятий геологической отрасли страны. Лабораторно-Аналитические Центры ИМГРЭ-БГГЭ аккредитованы на техническую компетентность и независимость, и зарегистрированы в Государственном реестре Госстандарта России (№ РОСС.RU. 0001.511505. и № РОСС. RU. 0001. 513694.).

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

№ 001020

АТТЕСТАТ АККРЕДИТАЦИИ ИСПЫТАТЕЛЬНОЙ ЛАБОРАТОРИИ (ЦЕНТРА)
В СИСТЕМЕ АККРЕДИТАЦИИ АНАЛИТИЧЕСКИХ ЛАБОРАТОРИЙ (ЦЕНТРОВ)

№ РОСС RU.0001.511505

Действителен до «11» июля 2012 г.

НАСТОЯЩИЙ АТТЕСТАТ ВЫДАН Бронницкой геолого-геохимической экспедиции ФГУП "Институт минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов"

(наименование юридического лица с указанием организационно-правовой формы)

140152, Московская обл., п/о Малыгево, пос.ст.Бронницы, ул.Красноармейская,д.26

(адрес юридического лица)

И УДОСТОВЕРЯЕТ, ЧТО Аналитический центр

(наименование ИЛ (ИЦ))

140152, Московская обл., п/о Малыгево, пос.ст.Бронницы, ул.Красноармейская, д.26

(адрес ИЛ (ИЦ))

СООТВЕТСТВУЕТ ТРЕБОВАНИЯМ ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025 - 2000 (МЕЖДУНАРОДНОГО СТАНДАРТА ИСО/МЭК 17025: 1999),

АККРЕДИТОВАН(А) В СИСТЕМЕ АККРЕДИТАЦИИ АНАЛИТИЧЕСКИХ ЛАБОРАТОРИЙ (ЦЕНТРОВ)

НА техническую компетентность и независимость

(техническую компетентность или техническую компетентность и независимость)

ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ ПО ИСПЫТАНИЯМ В СООТВЕТСТВИИ С ОБЛАСТЬЮ АККРЕДИТАЦИИ.
ОБЛАСТЬ АККРЕДИТАЦИИ ОПРЕДЕЛЕНА ПРИЛОЖЕНИЕМ К НАСТОЯЩЕМУ АТТЕСТАТУ И ЯВЛЯЕТСЯ ЕГО НЕОТЪЕМЛЕМОЙ ЧАСТЬЮ.

Руководитель (заместитель Руководителя) подпись Г.И.Элькин инициалы, фамилия

М.П.

Зарегистрирован в Едином реестре
«28» сентября 2007 г.

В целях более точного определения редких и редкоземельных элементов применяются различные прецизионные методы анализа: масспектрометрический (ICP-MS), рентгеноспектральный флуоресцентный, микрозондовый и др., а также наиболее дешевые и массово выполняемые полуколичественные методы: ПКСА и спектрозолотометрия.

Производственно-методический аналитический комплекс Бронницкой геолого-геохимической экспедиции (БГГЭ ФГУП «ИМГРЭ»)

Лаборатории Аналитического центра используют надежные и точные физические и физико-химические методы анализа и проводят определения содержаний большого спектра химических элементов в горных породах, рудах, почвах, водах, растительности, техногенных образованиях по заказам геологических и природоохранных предприятий страны. Основными методами являются: приближенно-количественный спектральный атомно-эмиссионный анализ на 40 элементов, количественные спектральные анализы на халькофильные и др. элементы; количественные химические анализы: атомно-абсорбционный, фотометрический, потенциометрический, титриметрический и др. анализы широкого круга элементов. Выполняются недорогие массовые определения 40 элементов и до 52 элементов высокочувствительными инструментальными методами. Объем аналитических проб за год достигает 150 тыс.

С середины 80-х годов в Бронницкой экспедиции разработана и применяется несколько отличная от традиционной технология и методика выполнения ПКСА с использованием принципиально новых технических средств: дозированного ввода порошковых проб в плазму дуги и нового источника возбуждения эмиссионных спектров, что позволяет повысить на порядок нижние пределы обнаружения труднолетучих элементов, а также обеспечивает высокую воспроизводимость эмиссионных спектров.

Перспективной является внедренная в 2007 г. в БГГЭ методика автоматической расшифровки спектра золота при помощи фотоэлектронной приставки к фотоспектрометрам ДФС-13, ДФС-458, СТЭ-1, которая позволяет сделать прецизионным, количественным, традиционный химико-спектральный метод определения низких содержаний золота.

Разработаны и внедрены в производство более 20 методик на уровне предприятия, более 12 действующих методик утверждены НСАМ, получены три свидетельства об изобретениях и два патента на уникальные методы анализа.

Аналитический центр имеет многолетний опыт в области стандартизации аналитических работ. Создан 21 стандартный образец химического состава пород, руд, почв, аттестованных на широкий круг элементов в ранге государственных и международных стандартов. Созданы несколько комплектов спектральных эталонов (искусственных аттестованных смесей на различной основе, имитирующих горные породы различного состава). Планируется изготовление дополнительных серий СО, крайне необходимых для метрологической поддержки

поисково-геохимических работ с количеством аттестованных компонентов около 40. Постоянно растет и расширяется география предприятий-заказчиков на аналитику – Чукотка, Дальний Восток, Сибирь, Урал, Центр и Север Европейской части России.

В настоящее время проводятся исследования по разработке и внедрению в производство новых методов пробоподготовки геохимических проб. Выполняются работы по специальной пробоподготовке литохимических, донных, протолочных и пр. проб к различным видам анализа химического состава:

- выделение тяжелой тонкой фракции (серого и черного шлиха);
- выделение сверхтонкой легкой фракции (пыли).

Особый интерес представляет использование предлагаемого способа для выделения концентрата благородных металлов, как из материала геохимических проб, так и из измельченного технологического сырья.

Технологии переработки минерального сырья

В число основных направлений государственной политики по рациональному использованию и развитию минерально-сырьевой базы входит комплексная и углубленная переработка исходного минерального сырья с доведением его до выпуска конечных видов продукции, желательно с высокой добавленной стоимостью.

Совершенствование технологии, повышение эффективности технологических схем и использование нового оборудования дает возможность довести качество основных концентратов до уровня мировых стандартов.

Использование нового оборудования особенно эффективно для обогащения труднообогатимых тонкозернистых песков, поскольку оно позволяет гравитационными методами снизить нижний предел извлекаемой крупности рудных минералов.

Одними из основных объектов технологических исследований последних лет являлись титан-циркониевые россыпи различных регионов России.

К новым, разработанным и успешно испытанным в ИМГРЭ на многих титан-циркониевых россыпях (Тарское, Ордынское, Центральное, Бешпагирское, Лукояновское м-ния), аппаратам относятся: винтовой шлюз, вибрационный грохот «Ultimate Screener™», центробежные аппараты, высокочастотные отсадочные машины, концентрационный стол «Gemeni», роторные магнитные сепараторы с высокоинтенсивным магнитным полем. Использование нового оборудования позволило снизить потери рудных минералов с глинистой фракцией на 20-45%.

Оборудование, имеющееся в ИМГРЭ-БГГЭ позволяет отрабатывать схемы и режимы обогащения проб весом от 100 кг до 10 тонн.

Технологическая группа занимается также подготовкой проб горных пород, руд, россыпей и донных отложений к минералогическому анализу. Выполняются работы по изучению гранулометрического состава рыхлых пород, руд и россыпей от 10 мкм и выше методом седиментации. Вещественный состав руд, концентратов и продуктов обогащения изучается различными методами спектрального, химического, минералогического, рентгеноструктурного анализа на базе лабораторий БГГЭ и ИМГРЭ.

МИНЕРАЛЬНОЕ СЫРЬЕ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА АСФАЛЬТОБЕТОНА: РЕСУРСЫ, ПРОИЗВОДСТВО, СПРОС И КАЧЕСТВО

Мустафин С.К. [1]***, Буртан С.Т.*** [2]

[1] Башкирский государственный университет, Уфа
[2] ООО «Клариса», Республика Башкортостан, Уфа

Современное дорожное строительство нуждается в качественной продукции - щебня, минерального порошка, битума, произведённых из природного минерального сырья - прочных горных пород и нефти. Производство этих компонентов асфальтобетона, стоимость которых превышает 60% общей стоимости строительства дорог и мостов в Российской федерации (РФ) характеризуется динамичным ростом. Эти материалы призваны обеспечить долговечность и техническое совершенство дорог, а технологический процесс строительства должен стать индустриальным и экономически целесообразным.

При реализации грандиозного мегапроекта – строительства федеральной автомобильной дороги «Амур» Чита-Хабаровск М-58 в период максимальной интенсивности работ ежемесячно вводилось порядка 180-220 погонных километров дороги. Такой высокий темп строительства обеспечивался, созданными «в чистом поле» 48 дробильно-сортировочными комплексами, 28 асфальтобетонными заводами, перерабатывавшими 2600 м^3 щебня в час [2].

В настоящее время объемы производства щебня в мире превышают 3 млрд. м^3 в год, а цены на этот весьма ликвидный продукт, производимый из природного минерального сырья, за последние 50 лет выросли в

2,5–3 раза. Доля РФ в мировом производстве щебня составляет около 5%, из которых 70 млн. $м^3$ используется в дорожном строительстве. Эта отрасль потребляет от 40 до 60% общего объёма выпуска НСМ.

В РФ производством нерудных строительных материалов (НСМ) занимается 931 предприятие. Каменных материалов, включающих щебень, гравий, песок производится порядка 140 млн. $м^3$, половина из которых используется в дорожном строительстве. Балансом запасов строительных камней на 01.01.2003 г. в РФ учтены 1233 месторождения. Суммарные запасы категорий А+В+С1 по состоянию на 01.01.1999 г. составили 21 012 млн. $м^3$, категории C_2 – 9 063. Доля федеральных округов (ФО) в производстве НСМ различна и в 2009 г. составила (в %): Центрального – 19,9; Сибирского - 19,1; Приволжского - 17,1; Северо-Западного - 15,1; Южного - 12,7; Уральского - 10,2. Из находящихся на государственном учёте РФ 7 тысяч месторождений НСМ более половины учитывается в качестве распределённого фонда недр, то есть на право их разработки получены государственные лицензии [1].

Щебень наиболее ликвидный продукт, добываемый на месторождениях строительного камня РФ, количество которых 1500, а суммарные балансовые запасы 32 млрд. $м^3$ [8].

В США продажи НСМ для производства асфальтобетона и готовых смесей бетона имеют соотношение 50:50; в составе асфальтобетона доля НСМ 94% [11].

Порядка 75% объёма рынка НСМ РФ занимает щебень. Темпы роста рынка НСМ обусловлены ростом цен на щебень составившего в 2005 г. – 13,6%, в 2006 г. – 16,8%, в 2007 г. – 30%.

Из 46 субъектов РФ Европейской части страны, 32 не имеют месторождений изверженных пород и вынуждены завозить щебень. Основные запасы такого сырья сосредоточены в Северо-Западном и Уральском ФО РФ. Месторождений песчано-гравийных материалов нет в 15 регионах, в 18 они имеются в ограниченном количестве; месторождений строительного камня нет в 8 субъектах, на территории 27 – их единицы.

Под влиянием кризиса в 2009 г. производство НСМ в РФ сократилось на 38%; импорт снизился на 51% в стоимостном и на 28% в натуральном выражении. Объем импорта НСМ в натуральном выражении составил порядка 10,7 млн. тонн. Крупнейший импортёр НСМ в РФ - Украина (89% объема). В структуре импорта НСМ 94% щебень и гравий, 6% - песок.

Емкость рынка НСМ РФ в денежном выражении в ценах производителей (без учета доставки) в 2007 году составила около 150 млрд. рублей, а с учетом доставки – 210 млрд. рублей. Важнейшей особенностью ценообразования на рынке НСМ является высокая доля доставки (до 45-50%) в цене закупки конечным потребителем. Экономически оправдана перевозка автотранспортом до 60-80 км; большее плечо транспортировки удваивает стоимость продукции. Автоперевозки эффективны внутри регионов и между соседними регионами, поэтому предпочтение отдаётся железнодорожному и водному транспорту.

Горнодобывающие предприятия Республики Карелия в условиях кризиса снизили цены на свою продукцию с 400–460 руб./$м^3$ до 200–230 руб./м3, а её стоимость в Москве и Санкт-Петербурге не изменилась, по причине высоких тарифов на грузоперевозки, составляющих до 2/3 рыночной цены щебня. Предприятия Ленинградской области отпускали щебень по 400 руб./$м^3$, но из-за близости к потребителям в Санкт-Петербурге его доставка обходилась значительно дешевле. Как результат доход предприятий по добыче щебня в Ленобласти в 2–2,5 раза выше, чем карьеров Карелии, где в 2009 году было произведено 9,5 млн. $м^3$ щебня на сумму 5,25 млрд. руб. (86% к объёмам производства и 87% стоимости продукции за 2008 г.).

Общими отличительными особенностями производства НСМ являются:

- низкая стоимость продукции и высокие относительные затраты на транспортировку;
- большое количество карьеров добычи НСМ, в крупных странах превышающее тысячи;
- различные производственные мощности предприятий (от n·10 тыс. $м^3$ до 10 млн. $м^3$), что позволяет, однако, всем предприятиям, выпускать продукцию высокого качества;
- различие свойств минерального сырья от рыхлых песков до изверженных пород;
- реализация предприятиями не минерального сырья, а произведённой продукции.

Специализированными исследованиями установлено, что минеральный остов – щебень - занимает в составе асфальтобетона 75-80% объёма, составляя 90-95% его массы [7]. Качество минерального остова асфальтобетона определяет несущую способность, ровность, необходимую шероховатость, прочность и долговечность дорожного покрытия.

Производимый по традиционным технологиям щебень фракции 5–20 мм обычно сильно закрупнен, что не позволяет подобрать оптимальный зерновой состав минеральной части асфальтобетона и ухудшает его физико-механические свойства. Для приготовления асфальтобетонных смесей для верхних слоев покрытий должны выпускаться узкие фракции щебня (5–10, 10–15, 15–20 мм). Сегодня щебень фракции 5–20 мм содержит повышенное (25–40% и более) количество зерен лещадной формы, которые отрицательно влияют на удобоукладываемость и плотность асфальтобетонных смесей. По сравнению с кубовидными лещадные зёрна менее прочны и разрушаются в процессе строительства и эксплуатации дорог, образуя непокрытые битумом поверхности, создавая первичные очаги разрушения [3].

Зарубежные предприятия выпускают десятки узких фракций щебня стандарта ЕН-12-620, с размерами в диапазоне 2-56 мм, эта тенденция сегодня свойственна и для ведущих предприятий РФ.

За последние годы в РФ со стороны дорожно-строительных организаций сформировался устойчивый спрос на щебень кубовидной формы, который удовлетворяется лишь на 30-40%. Месторождения, минеральное сырьё которых пригодно для производства щебня кубовидной формы, размещены на территории страны неравномерно. В Центральном, Северокавказском и Поволжском регионах сосредоточены в основном

месторождения скальных и рыхлых осадочных горных пород. Основные запасы прочных изверженных горных пород сосредоточены на объектах Северо-Западного и Уральского ФО.

Ежегодная потребность дорожного строительства РФ в щебне кубовидной формы в 2006-2010 гг. составит 19,4 млн. м^3, а за период 2011-2020 гг. возрастёт до 37,0 млн. м^3. При этом потребность отдельных ФО РФ в щебне узких фракций кубовидной формы на период 2011-2020 гг. составит (в млн. м^3): Центральный – 96,6; Приволжский – 70,3; Сибирский – 57,7; Уральский – 52,9; Северо-Западный – 38,9; Дальневосточный – 30,0; Южный – 23,7 [3].

Ведущую позицию на рынке щебня твердых пород на Европейской территории РФ занимает Северо-западный федеральный округ, где основные запасы строительного камня магматических и метаморфических пород сосредоточены в Республике Карелия (28 месторождений с запасами А+В+С1 887 196 млн. м^3) и областях: Ленинградской (28 месторождений, запасы более 1 097 939 млн. м^3) Мурманской (24 месторождения, запасы 213 397 млн. м^3), Архангельской (4 месторождения, запасы 169 529 млн. м^3).

На государственном балансе в Республике Карелия учтено 24 месторождения щебня с промышленными запасами 849,71 млн. м^3; ресурсы кристаллических пород для производства высокопрочного щебня не ограничены. Для развития экономики региона необходимо создание благоприятных условий для развития малых предприятий по разработке месторождений щебня, песка, гравия [10].

Башкортостан входит в двадцатку крупнейших производителей щебня РФ.

Щебень узких фракций кубовидной формы из изверженных пород называют материалом нового поколения для строительства, реконструкции и содержания автомобильных дорог. Обычный асфальтобетон не выдерживает нагрузки современного тяжеловесного транспорта и резко возросшую интенсивность движения. Покрытия эксплуатирующихся дорог рассчитаны на осевую нагрузку 6 т, а норматив современных магистралей возрос до 11,5 т; парк транспортных средств в РФ ежегодно увеличивается на 6-8%. За этим самым высоким в мире темпом роста числа автомобилей, темпы дорожного строительства РФ не успевают.

Минеральные порошки, представляющие собой каменную муку или пыль, используются в качестве заполнителя, повышающего вязкость и клеящую способность битума в составе асфальтобетона. Благодаря большой площади адсорбирующей поверхности, минеральный порошок поглощает существенную часть нефтяного битума, придавая асфальтобетону требуемые характеристики: прочность и устойчивость к деформациям. Асфальтобетон, содержащий минеральный порошок, отличается повышенными плотностью, прочностью, коррозийной и теплостойкостью, низкой водопроницаемостью. Немаловажным фактором при этом является снижение расхода битума. Применение минерального порошка улучшает показатели технологического процесса приготовления и укладки асфальтобетона; снижается температура выпускаемой смеси в смесителях, повышается удобообрабатываемость смеси.

Минеральный порошок, входящий в состав смесей и асфальтобетонов, должен отвечать требованиям ГОСТ Р52129-2003.

Минеральные порошки, произведённые с добавлением поверхностно-активных веществ, называются активированными. В зависимости от проектных характеристик и применяемых исходных материалов минеральные порошки относятся к маркам - МП-1 (порошки неактивированные и активированные из карбонатных осадочных горных пород и порошки из битуминозных пород) и МП-2 (порошки из некарбонатных горных пород, твердых и порошковых отходов промышленного производства, включая металлургические шлаки, золы-уноса ТЭЦ, цементная пыль-уноса и т.д.).

С 1992 по 2008 гг. мировое производство битума возросло на 30% (рис. 1).

Основные мощности по производству битума расположены в США, которые занимают первое место по объемам производства нефтяного битума (рис. 2).

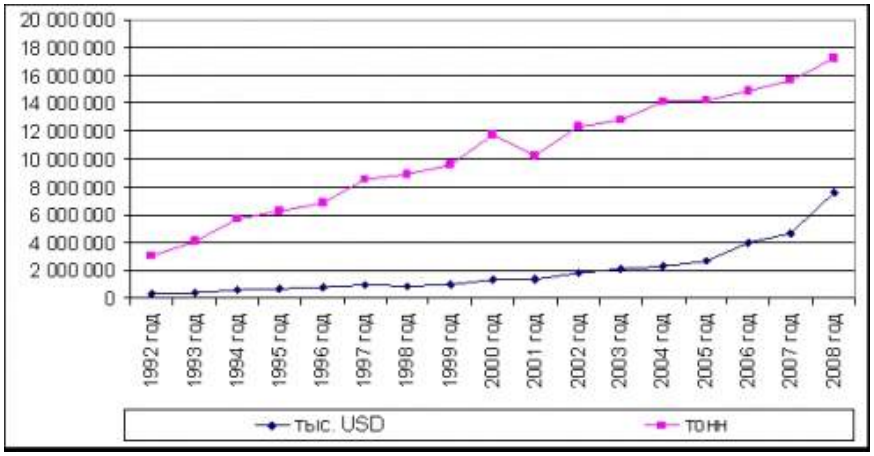


Рис. 1. Мировой оборот по торговле битумом в 1992-2008 гг. [4]

Рис. 2. Структура мирового производства битума по странам в 2008 году [4]

Тем не менее, производство битума развивается и в странах средней, южной и восточной Азии. Если в 1992-м году в США производилось 30% мирового объема производства битума, то в 2008-м доля США уменьшилась до 25,2% в основном за счет увеличения доли стран Азии.

Производство битумов в нашей стране сосредоточено преимущественно на НПЗ (мощность установок более 250 тыс. т/год, вырабатывают около 80% битумов), которые по территории страны размещены неравномерно. Остальная часть битумов вырабатывается на локальных установках, находящихся у потребителей. Мощность таких установок в составе асфальтобетонных заводов обычно составляет 5–30 тыс. т/год.

Для производства битумов обычно используют специально подобранные нефти, которые добывают, транспортируют и перерабатывают раздельно.

Выход битума и его эксплуатационные характеристики определяются не только химическим составом и физическими свойствами компонентов, но также их соотношением в остатке, что зависит от глубины отбора дистиллятных фракций, максимальной температуры нагрева остатка при перегонке нефти. Таким образом, пригодность нефти для производства качественных битумов определяется групповым составом исходной нефти, а также содержанием в нефти серы (точнее, S-содержащих веществ), ее плотностью, вязкостью и другими свойствами. Нефти с большим содержанием серы имеют более высокую плотность и большее содержание смол и асфальтенов. Для производства битумов наиболее пригодны высокосмолистые, смолистые, малопарафиновые нефти. Характеристики параметров качества нефти ряда месторождений РФ приведены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристика нефти основных месторождений Российской федерации [4]

Месторождение	Плотность, кг/м^3, при 20^{0}С	Коксуемость, %	Содержание, %			
			Сера	Твердые парафины	Смолы	Асфальтены
Арланское	895	7,7	2,9	4,5	18,3	5,1
Ярегское	945	8,4	1,5	1,5	29,0	3,7
Усть-Балыкское	870	3,2	1,4	3,8	18,0	2,4
Западно-Сургутское	892	—	2,1	3,4	19,1	2,5
Ромашкинское	867	5,9	1,6	4,9	11,6	4,2
Туймазинское	852	7,7	1,5	5,9	11,0	3,9
Шаимское	827	—	0,5	2,9	10,2	—
Жирновское	850	1,9	0,3	4,6	5,3	0,7
Анастасиевское	910	3,2	0,3	0,1	6,3	—
Яринское	817	1,3	0,6	5,5	6,2	0,1
Павловское	896	5,1	3,0	2,1	18,1	6,1
Озексуатское	818	0,8	0,1	20,6	2,1	0,5
Карабулакское	819	0,7	0,2	6,7	2,2	0,7
Эхабинское	854	1,8	0,5	1,6	8,0	0,9
Самотлорское	843	2,0	1,0	2,3	8,5	1,3
Русское	938	—	0,3	Следы	12,7	0,9

Практическое значение для производства битумов из нефти имеют три процесса: вакуумная перегонка, деасфальтизация селективными растворителями и окисление кислородом воздуха нефтяных гудронов.

Для производства остаточных битумов рекомендуется использовать нефти с возможно большим содержанием смол и асфальтенов: высокосмолистые (содержание суммы смол и асфальтенов более 20 масс. %) или смолистые (смолы + асфальтены 8–20 масс. %). Содержание твердых парафинов в нефти не должно превышать 6 масс. %. Чем больше отношение асфальтены/смолы, тем лучше эксплуатационные свойства битума. Перспективным сырьем для производства остаточных битумов могут быть высоковязкие нефти.

Общая протяжённость автомобильных дорог мира составляет 31 млн. км, из которых на РФ приходится лишь 3%, что в 7 раз меньше чем в США, где дорог 6,5 млн. км. В 2007 г. проникновение всех типов дорог РФ при её огромной территории не превышало 5,5 км на 100 км^2 площади, для 27 стран ЕС равнялось 126 км, для США - 66 км. Дорожная сеть РФ сегодня находится на стадии развития, которую страны ЕС и США уже прошли.

Объёмы дорожного строительства в РФ к 2012 году должны быть утроены; государство готово вложить в развитие отрасли 536 миллиардов рублей. На программу «Дороги Юга России» на период 2005-2025 гг. выделяется 2.3 трл. рублей. Доля дорожного строительства в бюджете Сочинской олимпиады 2014 года превышает 40%. Федеральной программой «Транспортная стратегия Российской федерации на период до 2030 года» предусмотрено довести плотность сети дорог общего пользования страны до 7,9 км на 100 км^2, что предполагает увеличение протяжённости дорог на 43%.

Федеральная служба государственной статистики насчитывает около 1200 компаний-производителей различных видов асфальтобетонов. В реальности их больше, т.к. продукция может производиться как на небольших стационарных, так и модульных установках.

Основные затраты (82%) при производстве асфальтобетонных смесей приходятся на составляющие материалы. Некоторое снижение цен отмечается зимой, в остальные периоды наблюдается их устойчивый рост на нерудные материалы и минеральный порошок в среднем на 17%, на нефтебитум на 36%. Удорожание материалов и энергоресурсов повышает себестоимость асфальтобетонных смесей на 25,2% ежегодно. Анализ динамических рядов средних цен на материалы позволяет с помощью регрессивных моделей прогнозировать изменение цен, что необходимо для стратегии инвестиционной политики предприятий [9].

ООО «Клариса» проводит комплексные исследования компонентов асфальтобетона включая материал минерального остова с целью создания предпосылок для создания и развития основ прогнозирования и управления качеством асфальтобетонной смеси щебень + (битум и адгезионная добавка). Исследования минерального сырья для производства качественного щебня производились на различных месторождений Центрального, Поволжского, Уральского, Сибирского и Дальневосточного (объекты зоны строительства федеральной трассы М-53 «Амур») ФО проводились для ООО «Камдорстрой Амур», ООО «СМП-Автодор», ОАО «БРУС» и др.

Результаты комплексных исследований различных по составу разновидностей щебня, составляющего минеральный остов асфальтобетона в 2009 г. представлялись для обсуждения на семинарах и рабочих совещаниях в ЦНИИГеолнеруд (г. Казань), ФГУ УПРДОР «Волга» (г. Чебоксары), ГУП «Оренбургремдорстрой» (г. Оренбург), и в 2010 г. на ежегодной научной сессии Ассоциации исследователей асфальтобетона в Московском автомобильно-дорожном государственном техническом университете [5].

Начата работа по составлению банка данных, характеризующих качество щебня и битума, производителей РФ для обеспечения условий управления качеством асфальтобетона и карт размещения производителей всех компонентов асфальтобетона включая минеральный порошок и адгезионные добавки на основе использования возможностей ГИС.

Асфальтобетон является основным материалом для покрытий автомобильных дорог. Их протяжённость более 330 тыс. км. Межремонтные сроки асфальтобетонных покрытий в климатических условиях РФ не более 5 лет. Построенные с использованием кубовидного щебня дороги служат в 2–2,5 раза дольше, а прочность их покрытия на 5–10% выше.

Не оправдан ажиотажный спрос на гранитный щебень из прочных изверженных пород. В нормативных документах предусматривается использование щебня не только изверженных пород, но и метаморфических скальных осадочных щебня и гравия. За рубежом в дорожном строительстве широко используются карбонатные породы, а в РФ их доля в составе дорожного полотна - 28,2%, а асфальтобетона - 7%.

Нередко дорожные предприятия сами занимаются производством щебня для своих нужд. Подобное непрофильное производство, по мнению экспертов, в целом невыгодно, поскольку приводит к дополнительному удорожанию, требует новые технологические комплексы и др. Однако при реализации мегапроектов, таких, например, как трасса М-53 «Амур» Чита-Хабаровск, модульная добыча и производство щебня и минерального порошка из местного сырья вполне оправдана и имеет перспективы. Оптимизация строительства и последующей эксплуатации и ремонта столь масштабных объектов потребует использования ГИС-технологий для выбора участков расположения карьеров добычи качественного сырья, выбора экономичной системы транспортировки и эффективного решения экологических проблем, для целей мониторинга потребуется ДЗЗ. Банк данных и электронные карты размещения объектов добычи щебня с участками расположения модулей важны, особенно в тех регионах, где прочных магматических и метаморфических пород нет.

В программный проект «Модернизация производственной базы» автомобильных дорог на период 2002-2010 гг. стоимостью 14 097 млн. руб. включены: организация производства передвижных дробильно-сортировочных установок производительностью до 300 тыс. $м^3$/год различной модификации с учётом разнообразия свойств разрабатываемых месторождений и расширение производства фракционированного щебня, в первую очередь из изверженных пород узких фракций кубовидной формы, для устройства верхних слоёв покрытий и слоёв износа [6].

Высокая ликвидность щебня для асфальтобетона на рынке НСМ сегодня обуславливает необходимость динамичного развития сырьевой базы производства качественного щебня, минерального порошка, битума.

Качественное разнообразие видов сырья, пространственная разобщённость его объектов, существенное различие природных (часто крайне суровых) условий регионов дорожного строительства, обуславливают актуальность формирования и развития стратегии комплексного подхода к проблеме производства качества дорожного полотна. Такого подхода потребует реализация крупных проектов дорожного строительства, имеющих стратегическое значение для развития регионов нового освоения РФ: федеральной автомобильной дороги М56 «Лена» между городами Невер и Якутск протяжённостью 1235 км (дорожное покрытие отсутствует), федеральной автомобильной дороги «Колыма» между Якутском и Магаданом протяжённостью 2032 км (имеющей частичное асфальтное покрытие).

Масштабы решения исследовательских задач современного дорожного строительства в части обеспечения качественным сырьём для производства асфальтобетона весьма разнообразны: от регионального картирования месторождений прочных пород - потенциальных источников щебня - с определением схемы оптимального размещения карьеров вдоль трасс (ГИС- технологии), до исследования спектра технологических характеристик щебня и минерального порошка, доизучения на микро и наноуровнях особенностей механизма взаимодействия битума с поверхностью щебня и минерального порошка. Только такой подход обеспечит условия, необходимые для управления качеством асфальтобетонных смесей из неоднородных компонентов природного сырья в разных климатических зонах РФ, особенно новых регионов освоения.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Буткевич Г.Р., Лопатников М.И.* Щебень, песок: необходимо взаимопонимание нерудников и дорожников // Строительные материалы. №11. 2009. С. 8-9.
2. *Быстров Н.* Опыт успешного применения современных технологий в дорожной отрасли // Интервью на медиа-брифинге в Медиа-центре газеты «Известия». 16 сентября 2009 г.
3. *Вайсберг Л.А., Шулояков А.Д.* Технологии производства высококачественного щебня // Дорожная техника. 2004. С. 7-9.
4. Мировой рынок битума // Академия Конъюнктуры Промышленных Рынков WWW: www.akpr.ru
5. *Мустафин С.К., Буртан С.Т.* О качестве минерального каркаса асфальтобетона // Сборник статей и докладов ежегодной научной сессии Ассоциации исследователей асфальтобетона. М.: МАДИ, 2010. С. 78-86.
6. Подпрограмма «Автомобильные дороги» Целевой федеральной программы «Модернизация транспортной системы России 2002-2010 годы). М.: Министерство транспорта РФ, 2002.
7. *Радовский Б.С.* Современные требования к каменным материалам для асфальтобетонных смесей в США // Дорожная техника. 2009. С. 74-85.
8. *Семёнов А.А.* Российский рынок щебня и гравия: итоги последних лет // Строительные материалы 2010. №3.
9. *Силкин А.В., Лупанов А.П. и др.* Анализ себестоимости асфальтобетонных смесей и динамика цен на материалы и энергоресурсы для их производства // Строительные материалы. 2009. №11.
10. *Щипцов В.В.* Малый горный бизнес - будущее Карелии. Газета "Карелия". №87. 24. 07. 2008.
11. One on one // Pit & Quarry. 2009. May. P. 6-9.

НАШИ ЮБИЛЯРЫ

ВОЙТЕХОВСКИЙ ЮРИЙ ЛЕОНИДОВИЧ

27 октября 2010 г. исполнилось 50 лет директору Геологического института КарНЦ РАН, члену бюро Комиссии РМО по технологической минералогии, доктору геолого-минералогических наук Юрию Леонидовичу Войтеховскому. После окончания геологоразведочного ф-та Ленинградского горного института (1982) он был направлен на работу в Геологический институт Кольского филиала АН СССР (ныне КарНЦ РАН), где последовательно занимал все научные должности от ст. лаборанта до гл. научного сотрудника, а далее зам. директора по научной работе и директора института. В научной биографии Ю.Л. Войтеховского существует много знаменательных дат: 1987 – защита кандидатской диссертации на тему «Геология и вещественный состав руд медно-никелевого месторождения Карикъявр, Кольский п-ов" (научный руководитель чл.-корр. Г.И. Горбунов); 1994 – получение еще одного диплома о высшем образовании Санкт-Петербургского государственного университета (механико-математический факультет); 1996-1997 – стажировка в Высшей национальной горной школе Парижа и получиние международного диплома по специальности "геостатистика". Успешно прошло обучение в докторантуре Института геологии Коми НЦ УрО РАН (научный консультант акад. Н.П. Юшкин), что подтвердила досрочная защита диссертации на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук на тему «Проблема Науманна-Харкера: отношения порядка в минеральных многообразиях" на стыке минералогии, петрографии и математики (1998).

Все предшествующие события стали тем фундаментом, на котором возникли главные фундаментальные научные направления исследований на стыке естественных и математических наук: систематический комбинаторно-геометрический анализ полиэдрических структур, в том числе фуллеренов и их аналогов; систематический комбинаторно-геометрический анализ реальных кристаллографических простых форм в связи с принципом диссимметрии П. Кюри; структурный анализ кристаллической горной породы как пространства с различными топологиями и неевклидовыми метриками. В 2004 г. под его руководством фуллереноподобные структуры впервые обнаружены в углеродистых сланцах Печенги, Кольский п-ов. Им же высказана идея о фуллеренах как геохимических ловушках нового типа для благородных, редких и рассеянных элементов в углеродистых геологических формациях. За короткий срок имя Ю.Л. Войтеховского становится широко известным в стране и за рубежом. В 1993 г. на конгрессе Международной ассоциации математической геологии он награжден серебряной медалью Й. Тойрера за математические исследования петрографических структур. В 2003 г. избран председателем Кольского отделения РМО. По его инициативе и под его руководством с 2004 г. проводятся ежегодные Всероссийские Ферсмановские научные сессии, с 2005 г. – ежегодная Всероссийские научные школы "Математические исследования в кристаллографии, минералогии и петрографии". Обе конференции получают регулярную поддержку Российского фонда фундаментальных исследований и Комиссии Президиума РАН по работе с молодёжью.

Нерядовым событием стал выпуск научно-популярного и информационного журнала Геологического института КарНЦ РАН и Кольского отделения РМО «Тиетта», уже известного всей геологической общественности страны. Как популяризатор науки Ю.Л. Войтеховский дважды побеждал в конкурсах научно-популярных статей РФФИ.

Ю.Л. Войтеховский участвует в работе 3-го Российского семинара по технологической минералогии (сентябрь 2008 г., Петрозаводск)

4-й Российский семинар по технологической минералогии. Стоянка т/х в Нижнем Новгороде (сентябрь 2009, Казань-Нижний Новгород-Казань)

Ю.Л. Войтеховский участвует в работе 5-го Российского семинара по технологической минералогии (октябрь 2009 г., Сыктывкар). Слева направо Ю.Л. Войтеховский, Б.И.Пирогов, Е.Г. Ожогина

5-й семинар по технологической минералогии (в зале заседаний). Слева направо Ю.Л.Войтеховский, А.М. Асхабов, В.В. Щипцов, И.Н. Бурцев

Трудный вопрос

Совещание по кианитовым рудам России (ноябрь 2010 г., Апатиты) Слева направо Ю.Л.Войтеховский, академик - В.А. Коротеев, академик В.Т. Калинников, В.В. Щипцов

Сегодня мы имеем право говорить о Ю.Л. Войтеховском как видном ученом страны и организаторе науки. Он – автор более 300 научных работ, в том числе 5 монографий, составитель и научный редактор многих научных сборников. Неутомимый исследователь, требовательный наставник молодых специалистов. Особенно хотелось бы подчеркнуть его большую роль в развитии технологической минералогии, его вклад и поддержку. Всегда приятно, когда Юрий Леонидович, несмотря на чрезвычайную занятость, участвует в ежегодных семинарах по технологической минералогии и работе Комиссии РМО по технологической минералогии. В настоящем сборнике это также отражается в двух публикациях.

Желаем Юрию Леонидовичу доброго здоровья и успехов в творческой деятельности!

Комиссия РМО по технологической минералогии

ЧЛЕНУ БЮРО КОМИССИИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ РМО ПРОФЕССОРУ ТАЛГАТУ СУНГАТУЛЛОВИЧУ ЮСУПОВУ 75 ЛЕТ

Юсупов Талгат Сунгатуллович родился 11 октября 1935 г. в г. Казани, доктор технических наук, профессор. В 1958 году окончил Томский политехнический институт, став дипломированным горным инженером-технологом по специальности «Обогащение полезных ископаемых». В настоящее время работает в Институте геологии и минералогии им. Соболева СО РАН на должности ведущего научного сотрудника (с 2008 г.). До этого времени прошел путь в науке от **м**ладшего научного сотрудника, старшего научного сотрудника до заведующего отделом.

Основными научными направлениями определились технологическая минералогия, обогащение полезных ископаемых, сепарация минералов. Им сделан большой научный вклад в развитие этих направлений исследований, в формирование научной школы механоактивации, механохимии. Его исследования процессов измельчения, механизмов механоактивации различных материалов привели к открытию новых возможностей

центробежных мельниц при тонком измельчении руд. Изучено влияние механохимической активации на горение углей в факеле. К важным результатам относится разработанный под его руководством способ получения фосфорных удобрений с высоким содержанием усвояемого растениями P_2O_5 из необогащенного фосфатного сырья (апатита, фосфорита). Предложена новая концепция производства алюминия и его соединений из нетрадиционного алюмосиликатного сырья.

Т.С. Юсупов участвует в междисциплинарном интеграционном проекте Президиума СО РАН научно-технической программы «Сибирь» «Исследование процессов механоактивации твердых топлив применительно к новым энергетическим технологиям» (2009-2011 г.).

Среди главных публикаций Талгата Сунгатулловича:

Физические и химические свойства тонкодиспергированных минералов, М. Недра. 1981 (соавтор В.И. Молчанов);

Физико-химические изменения слоистых силикатов в процессах механической активации. Новосибирск, Наука. 1981;

Горные науки, освоение и сохранение недр земли. М. Изд. АГН, 1997;

T.S. Yusupov, H. Heegn.”Influence of mineral mechanical activation on physical-chemical properties of surface and flotating ability. XX International Congress. Aheen, 1997;

T.S. Yusupov, H. Heegn, Schumskaja. Benification and Mechanical Chemical Alternations of Natural Zeolites. Preceding of the XXI International Mining Processing Congress Italy, Rome, 2000.

Т.С. Юсупов член НТО “Горное», действительный член Международной академии наук экологии, безопасности человека и природы МАНЭБ, являясь председателем ее Новосибирского отделения; член Научного Совета ассоциации «Промышленные минералы»; член Экспертного Совета РФФИ по наукам о Земле (1991-2002); член комиссии по технологической минералогии Российского минералогического общества; член диссертационного совета по защитам докторских диссертаций при Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН.

Награжден медалями «За трудовое отличие» и «За трудовую доблесть в ознаменование 100-летия со дня рождения В.И. Ленина», медалью им. Рериха «За заслуги в области экологии», орденами «Заслуженный эколог», и «Созидатель планеты», почетным знаком «Горняцкая слава» III степени. Почетная грамота Президиума СО РАН «За личный вклад в развитие отечественной науки».

Приятным событием стало вручение ему Почетной грамоты Президиума СО РАН «За большие достижения в области технологической минералогии и комплексной переработки минерального сырья, плодотворную научную, педагогическую деятельность и в связи с 75-летием со дня рождения».

Его заслуги отмечены Государственной научной стипендией для ученых (1998 г.) и стипендией итальянского инженерного общества (2000 г.). Компанией Air Products USA был выдан сертификат «Certificate of Appreciation for the Research Program entitled: CO_2, Gas Adcorption in Chabazites (1995-1997)».

О Т.С. Юсупове, видном российском ученом, можно прочитать в библиографических источниках - это «Геологи и горные инженеры России». Энциклопедия. Москва - Санкт-Петербург, 2009 г.; Академия горных наук. Энциклопедия, 2008 г.; Международная академия наук экологии, безопасности человека и природы. Энциклопедия. Санкт-Петербург, 2000 г.; Татарский энциклопедический словарь. Казань, 1999 г.; газета СО РАН «Наука в Сибири», 2005 г., октябрь и др. источниках.

Коллеги по технологической минералогии желают дорогому Талгату Сунгатулловичу новых творческих свершения и здоровья.

Комиссия по технологической минералогии РМО

Т.С. Юсупов

Б.И. Пирогов и Т.С. Юсупов

Прохождение шлюза. Участники конференции на теплоходе по Волге

Слово для доклада предоставляется Т.С.Юсупову. Слева направо Т.С. Юсупов, ак. РАН К.Н.Трубецкой, ак. РАН В.А. Чантурия, Т.З. Лыгина

АКАДЕМИК НИКОЛАЙ ПАВЛОВИЧ ЮШКИН (К 75-ЛЕТИЮ)

Николай Павлович Юшкин родился 20 мая 1036 года в деревне Ивангора Овинищенского района Калининской области. О своих ранних годах Николай Павлович рассказал в написанной им самим замечательной книге «Начало пути» (Юшкин Н.П. Начало пути. Екатеринбург: УрО РАН.1996. 172 с.). Это воспоминание – песня о детстве, школьных и студенческих годах. Важные даты жизни и научной деятельности:

1952 год – окончил 8 классов Кесемской средней школы, 1952-1955 гг. – студент геологоразведочного отделения Кировского горно-химического техникума (Мурманская область), 1956-1961 гг. - работал в тресте Средазгеохим разведка» и экспедиции «Химгеолнеруд» Узглавкгеология (Ташкент» на должностях от коллектора до старшего техник-геолога, 1959-1965 гг. – студент Всесоюзного заочного политехнического института (с 1960 г. заочного отделения геологоразведочного факультета Ташкентского политехнического института). К концу учебы Юшкин был автором 41 опубликовааной работы, с 1961 г. по настоящее время работает в Институте геологии КомиНЦ УрО РАН (Институт геологии Коми филиала АН СССР), поднимаясь стремительно по иерархической лестнице от старшего лаборанта до директора института (с 1985 по 2008 гг.), а ныне советник РАН, 1967 год – младший научный сотрудник защитил на Ученом совете Ленинградского горного института кандидатскую диссертацию на тему «Минералогия и парагенезис самородной серы в экзогенных месторождениях», исключительный случай, когда за эту же работу присуждается ученая степень доктора геолого-минералогических наук молодому ученому в возрасте 31 года. Это настоящая сенсация, 1968 г. – премия Ленинского комсомола за книгу «Минералогия и парагенезис самородной серы в экзогенных месторождениях», 1971 год – организована лаборатория генетической и экспериментальной минералогии, заведующим избирается 35-летний Николай Юшкин. В этот же год награжден орденом Трудового Красного Знамени, 1974 г. – присвоено почетное звание «Заслуженный деятель науки Коми АССР», 1977 год - опубликована фундаментальная монография Н.П. Юшкина «Теория и методы минералогии. Избранные проблемы», 1978- 1992 гг. – Президент Малой академии старшеклассников г. Сыктывкара, 1981 год – присвоено ученое звание профессора по специальности «Минералогия», 1982 год – присуждена премия Совета министров СССР за работу «Исследование и использование новых материалов», 1984 год – участвовал с докладом в работе XXVII Международного геологического конгресса (Москва) и в последующих МГК (США, Япония, Бразилия, Италия, Норвегия), 1986 год – присвоено почетное звание «заслуженный деятель науки РСФСР», 1987 год – избран чл.-корр. АН СССР, 1991 год избран действительным членом РАН, 1996 год – присуждена премия академика А.Е. Ферсмана за цикл работ «Топоминералогия геологических провинций и рудоносных регионов», награжден орденом «За заслуги перед Отечеством» IV степени.

1998 год – Демидовская премия, 2001 год – премия Республики Коми в области науки, 2003 год – присуждена Уральская горная премия, 21 декабря 2006 года. Москва, Кремль, Екатерининский зал. Президент Российской Федерации В.В. Путин вручает орден «За заслуги перед Отечеством III степени» академику Н.П. Юшкину, 2007 год – Международный семинар «Минералогия и жизнь: происхождение и коэволюция минерального и биологического миров, биоминералогия» (председатель оргкомитета академик Н.П. Юшкин), 2009 год - Международный минералогический семинар «Минералогическая интервенция в микро- и наномир» (сопредседатель Оргкомитета академик Н.П. Юшкин)

Научное творчество Н.П. Юшкина безгранично – от естественных и философских до узкоспециальных научных направлений, среди которых определяющим является теория и методы минералогии. Несомненно, он принадлежит к лидерам отечественной и мировой минералогии, признанный выдающийся ученый-геолог. Николай Павлович доказал, что в небольшом городе по масштабам России можно создать мировой по значимости центр минералогии, научную школу, объединив специалистов различного профиля и увлечь в неповторимый мир сомнений, решений и открытий в геологии и минералогии. Ученики Юшкина назвали его именем минерал – юшкинит ($V_{1-x}Sn[(Mg, Al)(OH)]_2$, открытый на Пай-Хое.

Взгляд Николая Павловича на мир наноструктур и наноиндивидов стал толчком к развитию современной минералогии («минералогическая интервенция в микромир») от минералогии к наноминералогии. Под руководством академика Юшкина создан Центр микро- и наноминералогических исследований, где изучается микро- и нанодисперсное состояния минерального вещества, строение и свойств наночастиц. Он решительно поддерживает и развивает новое направление в минералогической науке – витаминералогия, минералогия жизни.

Н.П. Юшкин почетный член Всероссийского минералогического общества, почетный член Болгарского минералогического общества (1994 г.), член Минералогической ассоциации Канады (с 1992 г.), член Минералогического общества США (с 1994 г.), вице-президент Международной минералогической ассоциации (2002-2010 гг.) и т.д.

Отдельно выделяем роль и значение Николая Павловича в развитии направления по технологической минералогии. В определенный период он входил в состав бюро Комиссии по технологической минералогии РМО. В рамках работы этой Комиссии Н.П. Юшкин и сегодня приносит пользу, например, активную помощь оказал в организации и проведении 5-го Российского семинара по технологической минералогии в Сыктывкаре (октябрь 2010 г.), материалы которого включает данный сборник.

Высоким признанием заслуг этого ученого является организуемый в г.Сыктывкаре 18-20 мая 2011 года Международный минералогический семинар «Минералогические перспективы». Эти традиции существовали и раньше, например, к 70-летию Н.П. Юшкина 17-20 мая 2006 г.в Сыктывкаре прошел Международный минералогический семинар «Теория, история, философия и практика минералогии».

Интервью во время 5-го Российского семинара по технологической минералогии (октябрь 2010, г. Сыктывкар)

Перед началом заседания секции «Технологическая минералогия» на Съезде РМО (октябрь, 2010 г., Санкт-Петербург)

Этот юбилей неслучайно совпадает с 40-летием Сыктывкарской минералогической школы, ставшей одной из ведущих центров мира по исследованию минералов в их естественной среде, процессов и эволюции минералообразования.

Комиссия по технологической минералогии сердечно поздравляет дорогого Николая Павловича с Юбилеем. Наши пожелания ему быть здоровым. Новых творческих достижений, новых открытий !...

Комиссия по технологической минералогии РМО

АННОТАЦИИ

УДК 549.08:622

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ МИНЕРАЛОГИЯ: ИННОВАЦИОННЫЕ ПОДХОДЫ К ОЦЕНКЕ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ. ОЖОГИНА Е.Г., РОГОЖИН А.А. // МИНЕРАЛОГО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ И ПРОБЛЕМЫ РАСКРЫТИЯ МИНЕРАЛОВ. ПЕТРОЗАВОДСК: КАРЕЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РАН, 2011, С. 7-12. ИЛ. 3.

Сегодня для создания современных технологий переработки минерального сырья необходимы надежные количественные минералогические данные желательно в объеме всего месторождения. Это в значительной степени отличает современный подход к оценке качества полезных ископаемых от аналогичных работ недавнего прошлого. В качестве примера рассмотрен современный подход к изучению состава и строения высокофосфористых окисленных марганцевых руд Порожинского месторождения (Красноярский край).

Today the reliable quantitative mineralogical data being desirable for the whole deposit area are necessary for development of the modern technologies of processing of mineral raw materials. It substantially distinguishes the nowaday approach to quality estimation of mineral recourses from the one of the recent past. Composition and structure investigation of the oxidized manganese ores with high phosphorum content of the Porozhinskoye deposit (Krasnoyarsk region) on the basis of the modern approach is presented as an example.

УДК 549.08 + 553

СОВРЕМЕННОМ ПРОБЛЕМЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ НА ГОРНО-ОБОГАТИТЕЛЬНОМ КОМБИНАТЕ (на примере железных руд). ПИРОГОВ Б.И. // МИНЕРАЛОГО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ И ПРОБЛЕМЫ РАСКРЫТИЯ МИНЕРАЛОВ. ПЕТРОЗАВОДСК: КАРЕЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РАН, 2011, С. 12-24, ИЛ.5, БИБЛИОГР.16 НАЗВ.

Рассмотрены четыре значимые проблемы в связи с минералого-технологической оценкой руд: 1. выявление минералого-технологических особенностей руд при добыче и переработке; 2. организация системы минералогического контроля процессов рудоподготовки и обогащения; 3. совершенствование системы рудоподготовки и схемы обогащения; 4. рациональное и коплексно-экологическое использование различных видов минерального сырья.

Four main problems were observed in course with mineralogical technological estimation of iron ores: 1) determined mineralogical-technological ore features during developing and drilling; 2) organization of system of mineralogical control for ore preparation and drilling processes; 3) up-dated the ore preparation's system and drilling schemes; 4) rationalized the complex ecological using of different kinds of mineralogical resource.

УДК 622:66(083.94)(470.13)"196"

СЕРЕГОВСКОЕ МЕСТОРОЖДЕНИЕ КАМЕННОЙ СОЛИ КАК КОМПЛЕКСНЫЙ ИСТОЧНИК ПОСТАВКИ ГЕОМАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СТРОЯЩИХСЯ СОСНОГОРСКОГО ГЛИНОЗЕМНОГО ЗАВОДА И ЯРЕГСКОГО ГОРНО-ХИМИЧЕСКОГО КОМБИНАТА. МАЛЬЦЕВ К.Р., УСТИНОВ С.А., ИЕВЛЕВ А.А // МИНЕРАЛОГО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ И ПРОБЛЕМЫ РАСКРЫТИЯ МИНЕРАЛОВ. ПЕТРОЗАВОДСК: КАРЕЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РАН, 2011, С. 24-28, ТАБЛ.3, ИЛ.2, БИБЛИОГР. 2 НАЗВ.

В связи с реализацией в Республике Коми инвестиционных проектов по производству глинозема на Сосногорском заводе и диоксида титана на Ярегском горно-химическом комбинате может сложиться благоприятная ситуация для возобновления разработки каменной соли Сереговского месторождения. Помимо организации химического производства по переработке соли с целью получения химических соединений для указанных предприятий возможен и попутный выпуск пищевой соли.

Именно в сочетании непищевых и пищевых возможностей использования соли находится реальная перспектива возобновления промышленной разработки Сереговского месторождения.

Thanks to realization in the Komi Republic of the investment projects of alumina production on Sosnogorskiy plant and titanium dioxide on Yaregskiy enterprise the favorable situation for renewal of salt mining on Seryogovskoe deposit may arise. Besides the chemical production of various materials for these businesses the following output of table salt is possible.

The real prospect of renewal of industrial mine workings on Seryogovskoe deposit is combination of industrial and table utilizations of salt.

УДК 553.6: 470:22

ХАРАКТЕРИСТИКА ТИПОМОРФНЫХ ЧЕРТ ОСНОВНЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ МИНЕРАЛОВ КАРЕЛИИ И СОПРЯЖЕННЫХ С НИМИ МИНЕРАЛЬНЫХ ФАЦИЙ МЕТАМОРФИЧЕСКИХ ПОРОД. В.В. ЩИПЦОВ // МИНЕРАЛОГО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ И ПРОБЛЕМЫ РАСКРЫТИЯ МИНЕРАЛОВ. ПЕТРОЗАВОДСК: КАРЕЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РАН, 2011, С. 28-35. ТАБЛ.1, ИЛ.4, БИБЛИОГР. 15 НАЗВ.

Метаморфизм и метасоматоз играл значительную роль в формировании полезных ископаемых Карелии. Значительная часть месторождений и проявлений промышленных минералов докембрия восточной части Фенноскандинавского щита относится к метаморфогенной серии - это рудные формации высокоглиноземистого сырья, формации высокомагнезиального сырья, формации графитистых гнейсов, формации метаморфизованных колчеданных руд, шунгитов и др. На примере отдельных месторождений промышленных минералов показаны особенности обстановок, влияющих на технологические свойства данных промышленных минералов.

Metamorphism and metasomatism have contributed greatly to the formation of Karelia's useful minerals. A considerable part of Precambrian industrial mineral deposits and occurrences in the eastern Fennoscandian Shield represent a metamorphogenetic series. These are high-alumina ore formations, high-Mg formations, graphitic gneiss formations, metamorphosed pyrite ore formations, shungite formations, etc. Several industrial mineral deposits are exemplified to show the characteristics of settings that affect the technological properties of the above industrial minerals.

УДК 549.08+553

ОЦЕНКА МИНЕРАЛЬНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ: ХИМИЯ, ГЕОХИМИЯ ИЛИ МИНЕРАЛОГИЯ? СИЛАЕВ В.И., ХАЗОВ А.Ф., ПИСКУНОВА Н.Н. // МИНЕРАЛОГО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ И ПРОБЛЕМЫ РАСКРЫТИЯ МИНЕРАЛОВ. ПЕТРОЗАВОДСК: КАРЕЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РАН, 2011, С. 35-47, ИЛ.16, БИБЛИОГР.11 НАЗВ.

Рассмотрены фундаментальные свойства минералов как объекта технологической оценки, обогащения и промышленного использования. Обсуждаются некоторые новые проблемы технологической минералогии. Оцениваются перспективы трансформации отходов горного производства в геотехногенные месторождения – важный резерв минерального сырья для будущих поколений.

Considered the fundamental properties of minerals as the object of technology assessment, enrichment and industrial use. Some new problems of technological mineralogy were discussed. The perspectives were estimated of transformation of waste of mining production in the geotechnogenic deposits — an important reserve of mineral raw for future generations.

УДК 549.67

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ МИНЕРАЛОГИЯ: НОВЫЕ ПОДХОДЫ И МЕТОДЫ К ПРОБЛЕМЕ РАСКРЫТИЯ МИНЕРАЛОВ. КОТОВА О.Б. // МИНЕРАЛОГО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ И ПРОБЛЕМЫ РАСКРЫТИЯ МИНЕРАЛОВ. ПЕТРОЗАВОДСК: КАРЕЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РАН, 2011, С. 47-50, ИЛ.1, БИБЛИОГР.5 НАЗВ.

Современныйкомплекс минералогических исследований тонкодисперсных руд дает новые стандарты при оценке качества полезных ископаемых. Показаны традиционные и новые методы для решения проблем вскрытия минералов с целью вовлечения в переработку упорных ультратонкодисперсных разновидностей руд.

The modern complex of mineral study of fine ores gives new standards during evaluation of ore mineral resources quality. The traditional and new methods to solve problems of mineral opening for processing ultrafine ores are shown.

УДК 553.31:[549.08+543.429.3]

СВОЙСТВА И НАНОМИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ОЦЕНКИ ПРИРОДНЫХ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПИГМЕНТОВ. ЛЮТОЕВ В.П., ГРАНОВСКАЯ Н.В., СИЛАЕВ В.И., КОЧЕРГИН А.В., ЛЫСЮК А.Ю. // МИНЕРАЛОГО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ И ПРОБЛЕМЫ РАСКРЫТИЯ МИНЕРАЛОВ. ПЕТРОЗАВОДСК: КАРЕЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РАН, 2011, С. 50-63,ТАБЛ.5, ИЛ.11, БИБЛИОГР. 16 НАЗВ.

Рассмотрены результаты комплексного минералогического исследования природных железооксидных пигментов, обоснован их гипергенный генезис, реконструирована последовательность образования, сформулированы факторы, определяющие технологические качества и перспективы термического модифицирования.

Results of complex mineralogical investigation of natural ferrioxide pigments were analised. Theirs hypergene origin was qualified, and sequence of the formation was reconstructed. The factors which determine the technological quality and resource of thermal modification of natural suprdispersed pigments were defined.

УДК 553.3:661.871.022(470.13)

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ТРУДНООБОГАТИМЫХ ЖЕЛЕЗИСТО-МАРГАНЦЕВЫХ ОХР СРЕДНЕГО ТИМАНА. ЛЕБЕДЕВ В.А., ЯШИНЬКИНА А.А, ЗЕМЛЯНСКИЙ В.Н., ДОВЖИКОВА Е.Л. // МИНЕРАЛОГО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ И ПРОБЛЕМЫ РАСКРЫТИЯ МИНЕРАЛОВ. ПЕТРОЗАВОДСК: КАРЕЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РАН, 2011, С. 63-68 , ИЛ.7, БИБЛИОГР.5 НАЗВ.

В работе методом минералого-петрографических и технологических исследований установлены условия формирования переотложенных железисто-марганцевых образований латеритных разрезов Ворыквинской группы Среднего Тимана, относящихся к инфильтрационно-карстовым процессам с переотложением оксидов и гидроксидов железа и марганца.

Развитие охристо-марганцевых и бокситовых профилей выветривания и связанных с ними минералов подтверждает формирование железисто-марганцевых охр в зависимости от состава субстрата. Данные образования относятся к труднообогатимым из-за текстурно-структурных особенностей строения и требуют совершенствования комбинированных технологий переработки и обогащения.

The methods of mineralogical-petrographic and technological research establish conditions for the formation of redeposited iron-manganese formations of laterite profiles Vorykvinskoy of the Middle Timan, related to the infiltration of karst processes of redeposition of oxides and hydroxides of iron and manganese.

The development of ocher, manganese and bauxite weathering profiles and associated minerals confirms the formation of iron-manganese ocher, depending on the composition of the substrate. These formations are rebellious because of the textural and structural features of the structure and require the combined technologies of processing and enrichment to be improved.

УДК 541.46

СОРБЦИОННЫЕ ТИПЫ ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫХ ОБРАЗОВАНИЙ МИРОВОГО ОКЕАНА. НОВИКОВ Г.В. // МИНЕРАЛОГО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ И ПРОБЛЕМЫ РАСКРЫТИЯ МИНЕРАЛОВ. ПЕТРОЗАВОДСК: КАРЕЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РАН, 2011, С. 68-82,ТАБЛ.6, ИЛ.5, БИБЛИОГР.45 НАЗВ.

В статье рассмотрены ионообменные характеристики рудных минералов-сорбентов железомарганцевых образований Мирового океана и определены факторы, влияющие на их сорбционные свойства. Сорбционная типизация железомарганцевых образований базируется на преобладающих в них ассоциациях рудных минералов марганца и железа.

The ion-exchange characteristics of ore mineral-sorbents of Ocean Fe-Mn-formations and the influence of the factors on sorbtion qualities of the minerals examine in this article. The sorbtion typisation of the Fe-Mn-formations is based on the predominant associations of ore minerals of iron and manganese.

УДК 552.12: 553.9

К ВОПРОСУ О ТЕКСТУРНО-СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЯХ И ИЗМЕЛЬЧАЕМОСТИ ХРОМИТОВЫХ РУД КАРЕЛИИ. КЕВЛИЧ В.И., КУКУШКИНА П.И. // МИНЕРАЛОГО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ И ПРОБЛЕМЫ РАСКРЫТИЯ МИНЕРАЛОВ. ПЕТРОЗАВОДСК: КАРЕЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РАН, 2011, С. 82-86, ТАБЛ.1, ИЛ.2, БИБЛИОГР.8 НАЗВ.

Рассмотрены текстурно-структурные особенности (минеральный, гранулометрический составы, морфология) хромитовых руд Карелии, позволяющие предсказать поведение хромита в рудоподготовительных процессах и обогащении, осуществить выбор схем и оценить технологические потери основного рудного минерала.

The textural and structural characteristics (mineral and particle-size composition, morphology, etc.) of Karelian chromite ores, used to predict chromite behaviour in ore-dressing processes, to select appropriate schemes and to estimate the technological loss of the basic ore mineral, are discussed.

УДК 552.22 (66.046.586)

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПО ПЕРЕРАБОТКЕ СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ШЛАКА НИЗКОУГЛЕРОДИСТОГО ФЕРРОХРОМА ОАО «ЧЭМК» С УЧЕТОМ ЕГО МИНЕРАЛОГО-ПЕТРОГРАФИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ. ТАРАНИНА Т.И., КАБАНОВА Л.Я., КОРОЛЕВ А.С., ЗЫРЯНОВ Ф.А., РАКИТИН Д.И. // МИНЕРАЛОГО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ И ПРОБЛЕМЫ РАСКРЫТИЯ МИНЕРАЛОВ.

ПЕТРОЗАВОДСК: КАРЕЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РАН, 2011, С. 86-90, ТАБЛ.2, ИЛ.3, БИБЛИОГР.2 НАЗВ.

Представлены результаты по разработке технологии переработки стабилизированного шлака низкоуглеродистого феррохрома на основе исследования его состава и строения.

The results of low carbon ferro-chrome slag utilization technology on the base of petrography research represented.

УДК 549(571.6)

ОСОБЕННОСТИ ЛОКАЛИЗАЦИИ САМОРОДНОГО ЗОЛОТА В НЕКОТОРЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ АМУРСКОЙ ОБЛАСТИ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ЕГО ИЗВЛЕЧЕНИЕ. ВЛАСОВ Н.Г., ОРЛОВА Н.И., ОЖОГИН Д.О., ЧИСТЯКОВА Н. И. // МИНЕРАЛОГО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ И ПРОБЛЕМЫ РАСКРЫТИЯ МИНЕРАЛОВ. ПЕТРОЗАВОДСК: КАРЕЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РАН, 2011, С. 90-97, ИЛ.9, БИБЛИОГР.5 НАЗВ.

Минеральный состав и форма нахождения Au в первичных и окисленных рудах месторождений Албын и Маломыр обуславливают их технологию переработки:

Au mineral composition and finding formin primary and oxidized ores of Albin and Malomir deposits cause their treatment technology.

УДК 622.348

МИНЕРАЛОГО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ХВОСТОВ ОБОГАЩЕНИЯ МЕДНО-ЦИНКОВО-КОЛЧЕДАННЫХ РУД ЮБИЛЕЙНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ. ГОРБАТОВА Е.А. // МИНЕРАЛОГО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ И ПРОБЛЕМЫ РАСКРЫТИЯ МИНЕРАЛОВ. ПЕТРОЗАВОДСК: КАРЕЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РАН, 2011, С. 97-101, ТАБЛ.4, ИЛ.6, БИБЛИОГР.3 НАЗВ.

Исследовались минералогические и структурно-текстурные особенности хвостов обогащения руд Юбилейного месторождения. Установлено, что хвосты обогащения представляют собой несвязанный глинисто-песчаный алеврит и сложены свободными зернами пирита и тонкозернистыми незакономерными сростками сульфидов меди, цинка и железа. Особенности технологических свойств хвостов обогащения позволяет эффективно применять процессы кучного выщелачивания для комплексного извлечения цветных металлов.

Mineralogical and structurally-textural features of the tailings after ore separation from the Yubileynoe deposit were investigated. It is established that tailings after ore separation represent itself untied argilo-arenaceous aleurite and they are combined by a free pyrite grains and a fine-grained irregular joints of sulphide minerals. The tailings have technological properties which allows to effectively apply heap leaching processes to comlex extraction of nonferrous metals.

УДК 553.615 + 553.3’3/’9 (470.21)

КОМПЛЕКСНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КИАНИТА БОЛЬШИХ КЕЙВ КАК НЕТРАДИЦИОННОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА АЛЮМИНИЯ. ВОЙТЕХОВСКИЙ Ю.Л., НЕРАДОВСКИЙ Ю.Н., ГРИШИН Н.Н., ГЕРШЕНКОП А.Ш. // МИНЕРАЛОГО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ И ПРОБЛЕМЫ РАСКРЫТИЯ МИНЕРАЛОВ. ПЕТРОЗАВОДСК: КАРЕЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РАН, 2011, С. 101-111, ТАБЛ.3, ИЛ.11, БИБЛИОГР.15 НАЗВ.

В статье рассмотрены перспективы гигантских месторождений кианитовых руд Больших Кейв на Кольском полуострове как источника комплексного сырья, содержащего значительные запасы сульфидов никеля и кобальта с попутным золотом, титановых минералов (ильменита и рутила), графита, редких металлов и редких земель. Показано, что запасы месторождений могут быть удвоены за счёт ставролита – альтернативного флюориту источника флюсов для металлургии. В качестве примера дана общая характеристика кианитовых руд месторождения Новая Шуурурта. Освещены последние результаты в технологии обогащения и металлургического передела кианитовых руд.

The article discusses the potential of giant kyanite ores deposits of the Bol’shiye Keivy on the Kola Peninsula as a source for complex raw materials containing great amounts of nickel sulphide and cobalt with gold, titanium minerals (ilmenite and ruthile), graphite, rare metals and Earths. It has been shown that resources of the deposits may be doubled with staurolite. The latter is a deposit of fluxes for metallurgic industry alternative to fluorite. As an example, general characteristics of the New Shuururta kyanite ores deposit have been provided. The latest results in the technology of enrichment and technological processing of kyanite ores have been highlighted.

УДК 553.493.6 + 553.615 (470.21)

РЗЭ В КИАНИТОВЫХ СЛАНЦАХ МЕСТОРОЖДЕНИЯ НОВАЯ ШУУРУРТА. ВОЙТЕХОВСКИЙ Ю.Л., НЕРАДОВСКИЙ Ю.Н., ГРИШИН Н.Н. // МИНЕРАЛОГО-

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ И ПРОБЛЕМЫ РАСКРЫТИЯ МИНЕРАЛОВ. ПЕТРОЗАВОДСК: КАРЕЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РАН, 2011, С.111-118, ТАБЛ.3, ИЛ.9, БИБЛИОГР.14 НАЗВ.

В статье приведены результаты минералого-геохимических исследований редкоземельной минерализации в кианитовых сланцах Больших Кейв. Установлены две её формы: 1) самостоятельная минеральная фаза – монацит, 2) примесь в мусковите, графите, цирконе, ортите и других минералах. Названные минералы входят в поздние прожилки, секущие глиноземистые сланцы. Развитие минералов редких земель по трещинам и в периферических частях конкреций кианита говорит о подвижности РЗЭ в метаморфическом процессе. Сделан вывод о том, что кейвские кианитовые сланцы имеют большие потенциальные ресурсы редких и редкоземельных элементов.

The article presents results of mineralogical-geochemical research of the rare Earth elements mineralization in the kyanite schists of the Bol'shiye Keivy. Its two forms to follow have been defined: 1) independent mineral phase – monazite, 2) admixture in muscovite, graphite, zircon, ortite and other minerals. The above minerals are included in late veinlets intersecting high-alumina schists. Development of the rare Earth elements along faults and in the periphery of kyanite concretions testifies to the mobility of REE in the metamorphic process. It has been concluded that the Keivy kyanite schists are very promising for rare and rare Earth elements.

УДК 553.676.2+550.8.028+691.2+622.

КОМПЛЕКСНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОДОЛЬНОВОЛОКНИСТОГО ХРИЗОТИЛ-АСБЕСТА БАЖЕНОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ. ЛУЗИН В.П. // МИНЕРАЛОГО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ И ПРОБЛЕМЫ РАСКРЫТИЯ МИНЕРАЛОВ. ПЕТРОЗАВОДСК: КАРЕЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РАН, 2011, С. 118-127, ТАБЛ.4, ИЛ.4, БИБЛИОГР.8 НАЗВ.

Приведены результаты изучения продольноволокнистого хризотил-асбеста минералогическими, физическими, химическими и технологическими методами. Полученные сведения о свойствах этого минерала указывают на его сходимость с поперечноволокнистым хризотил-асбестом месторождения. По содержанию волокон геологических сортов зона асбестоносности продольноволокнистого хризотил-асбеста сопоставима с зоной асбестоносности типа мелкой сетки поперечноволокнистого хризотил-асбеста. Обогащенный продольноволокнистый хризотил-асбест отвечает требованиям ГОСТ на асбест обогащенный и является пригодным для производства асбестоцементных изделий. Данные исследований стали основой для перевода продольноволокнистого хризотил-асбеста из забалансовых запасов в балансовые, которые ранее были представлены исключительно поперечноволокнистым хризотил-асбестом. Освоение продольноволокнистого хризотил-асбеста способствует повышению эффективности эксплуатации асбестового объекта и улучшению экологической обстановки.

The results of study of the longitudinal fibrous chrysotile-asbestos by the mineralogical, physical, chemical and technological methods are shown. The gained information abaut properties of this mineral point to its convergence with cross fibrous chrysotile-asbestos of a fild. A distribution zone of longitudinal fibrous chrysotile-asbestos is comparable with a zone of distribution of type of a small grid of cross fibrous chrysotile-asbestos on contents of fibres of geolodical sort. Enrichment it is longitudinal fibrous chrysotile-asbestos corresponds to rate of state standart on enrichment asbestos and it is suitable to production asbestos-cement productiens. The data of researches became a basis for change status of is longitudinal fibrous chrysotile-asbestos from for balance stocks in balance stock, wich have been presented earlier only by cross fibrous chrysotile-asbestos. Longitudinal fibrous chrysotile-asbestos development is promotes to increase of operation of asbestine object and improvement of ecological conditions

УДК 549.6:[549-1+549.08]

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ИЗУЧЕНИЮ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТОГО СЫРЬЯ КАРЕЛИИ. БУБНОВА Т.П., ЩИПЦОВ В.В., СКАМНИЦКАЯ Л.С. // МИНЕРАЛОГО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ И ПРОБЛЕМЫ РАСКРЫТИЯ МИНЕРАЛОВ. ПЕТРОЗАВОДСК: КАРЕЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РАН, 2011, С. 127-134 , ТАБЛ.6, ИЛ.6, БИБЛИОГР.10 НАЗВ.

Приведены результаты маркетинговых исследований руд, используемых для производства алюминия. Дан анализ мировой практики минералов силлиманитовой группы, которые используются в качестве огнеупорного сырья. Перечислены потенциальные объекты высокоглиноземистого сырья Карелии. Показаны возможности микрозондового анализа при изучении минералов. Использование методов математической статистики позволили составить уравнения прогнозирования степени извлечения кианита при обогащении. Обоснован комплексный характер руд, с учетом которого предложены критерии оценки промышленной значимости высокоглиноземистых минералов.

The results of the marketing study of the ores used for aluminium production are presented. Global experience in the production of sillimanite-group minerals, used as refractory materials, is analysed. Karelia's potential high-alumina prospects are listed. The potential of microprobe analysis in the study of minerals is shown. Equations for

predicting the degree of kyanite extraction upon dressing were developed on the basis of mathematical statistical methods. Arguments in favour of the complex pattern of ores are presented and criteria for estimating the industrial value of high-alumina minerals are proposed.

УДК 553.677: 470.22

ВИДЫ ПРИМЕСНЫХ ФАЗ И ЭЛЕМЕНТОВ-ПРИМЕСЕЙ, ВЫДЕЛЯЕМЫХ НА РАЗЛИЧНЫХ СТАДИЯХ ОБОГАЩЕНИЯ КВАРЦА. ДАНИЛЕВСКАЯ Л.А., СКАМНИЦКАЯ Л.С., ДУБИНЧУК В.Т., РАКОВ Л.Т. // МИНЕРАЛОГО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ И ПРОБЛЕМЫ РАСКРЫТИЯ МИНЕРАЛОВ. ПЕТРОЗАВОДСК: КАРЕЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РАН, 2011, С. 134-140, ТАБЛ.2, ИЛ.6, БИБЛИОГР.17 НАЗВ.

Рассматриваются общие принципы разработки схем обогащения кварца. Показана необходимость комплексного изучения физико-химических свойств кварца по каждому конкретному месторождению. Дана классификация примесей и изложены возможные методы их удаления при обогащении.

The general principles of making quartz dressing charts are discussed. The need for the integrated study of the physical and chemical properties of quartz from each deposit is shown. impurities are classified and possible methods for their removal upon dressing are described.

УДК 553.677: 470.22

ЭЛЕМЕНТЫ-ПРИМЕСИ В КВАРЦЕ И ОСОБО ЧИСТОЕ КВАРЦЕВОЕ СЫРЬЕ. СВЕТОВА Е.Н., КУЗНЕЦОВ С.К., ШАНИНА С.Н., ФИЛЛИПОВ В.Н. // МИНЕРАЛОГО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ И ПРОБЛЕМЫ РАСКРЫТИЯ МИНЕРАЛОВ. ПЕТРОЗАВОДСК: КАРЕЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РАН, 2011, С. 140-147, ТАБЛ.5, ИЛ.4, БИБЛИОГР.13 НАЗВ.

Приведены данные изучения форм нахождения элементов-примесей в кварце гидротермально-метаморфогенных жил Приполярного Урала методами химического и микрозондового анализа, электронной микроскопии, газовой хроматографии и радиоспектроскопии. Прослежены закономерности изменения содержания элементов-примесей в ходе обогатительных операций.

Entering forms of trace elements in hydrothermal-metamorphogene vein quartz of the Subpolar Urals were studied using chemical and microprobe methods, electron microscopy, gas chromatography and radiospectroscopy. There were analyzed behavior impurities elements contents in quartz during refinement process.

УДК 552.47:666.762.34(470.22)

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ И МИНЕРАЛОГО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА РАЗЛИЧНЫХ ФОРМАЦИОННЫХ ТИПОВ СЕРПЕНТИНИТОВ КАРЕЛИИ. ФРОЛОВ П.В., ЛЕБЕДЕВА Г.А., ИЛЬИНА В.П., ПОПОВА Т.В. // МИНЕРАЛОГО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ И ПРОБЛЕМЫ РАСКРЫТИЯ МИНЕРАЛОВ. ПЕТРОЗАВОДСК: КАРЕЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РАН, 2011, С. 147-158, ТАБЛ.5, ИЛ.7, БИБЛИОГР.19 НАЗВ.

На основании геологических и минералого-технологических исследований серпентинитов различных формационных типов выявлено, что серпентиниты Аганозерско-Бураковского масссива (интрузивный тип) и Светлоозерской субвулканической интрузии Каменноозерской зеленокаменной структуры Восточной Карелии (эффузивный тип) являются наиболее перспективными для получения, без обогащения, термостойкой керамики, теплоизоляционных строительных материалов, сульфата никеля, оксида магния, высокодисперсного кремнезема, мелиорантов, материалов для биологической защиты ядерных реакторов. Обогащенные Светлоозерские серпентиниты, кроме того, могут быть пригодны для получения электроизоляционной керамики, огнеупоров, адсорбентов. Серпентинсодержащие породы эффузивной фации ультрамафитов ряда объектов (серпентинизированные перидотитовые коматииты Костомукшской структуры, Вожемского проявления Сегозерской площади, Хаутаваарской структуры) имеют ограниченное применение вследствие недостаточно высокого содержания серпентина. Они могут быть использованы в качестве наполнителя строительной керамики, как сварочные материалы, а также для получения плавленых фосфатно-магниевых удобрений и как декоративный облицовочный камень.

Geological and mineralogical-technological studies of various abstract formations of serpentinites have shown that serpentinites from the Aganozero-Burakovka massif (intrusive type) and the Lake Svetloye subvolcanic intrusion of the Lake Kamennoye structure located in East Karelia (effusive type) are most promising for dressing-free production of heat-resistant ceramics, heat-insulating building materials, nickel sulphate, magnesium oxide, highly dispersed silica, ameliorants and materials for biological protection of nuclear reactors. Dressed Lake Svetloye serpentinites can also be used for production of electrical-insulating ceramics, refractory materials and adsorbents. Effusive-facies ultramafic rocks (serpentinites from the Kostomuksha structure and the Vozhma occurrence in the Segozero area, as well as serpentinized peridotitic komatiites from the Hautavaara structure) are used on a limited scale because they are poor in

serpentine. They are suitable as fillers for building ceramics, as welding material, as raw material for production of melted phosphate-magnesium fertilizers and as ornamental facing stone.

УДК 622. 7017. 2

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ВЫСОКОМОДУЛЬНЫХ БОКСИТОВ В КАЧЕСТВЕ СЫРЬЯ ДЛЯ КОНСТРУКЦИОННОГО МАТЕРИАЛА. КОРМЩИКОВА З.И. // МИНЕРАЛОГО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ И ПРОБЛЕМЫ РАСКРЫТИЯ МИНЕРАЛОВ. ПЕТРОЗАВОДСК: КАРЕЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РАН, 2011, С. 158-163, ТАБЛ.6, ИЛ.8, БИБЛИОГР.3 НАЗВ.

Статья посвящена изучению механических свойств бокситовой керамики. Изучено влияние фазового состава материала на механические характеристики бокситовой керамики. Высокомодульные бокситы используются для производства алюминия, огнеупоров и абразивов. Химический состав Тиманских бокситов (масс. %): Al_2O_3 – 80-85, SiO_2 – 4-10, TiO_2 ≈ 6, Fe_2O_3 ≈ 4, других оксидов менее 4. Тиманские бокситы можно рассматривать в качестве исходного сырья для получения корундовой керамики. Показана возможность получения прочной и трещиностойкой керамики на основе высокомодульных Тиманских бокситов (Республика Коми), используя модифицирующие добавки.

This paper reports a study of mechanical properties of bauxite ceramics. The influence of the form of corundum grains, composition of the glass phase and solid solutions of mullite and aluminum titanate in the corundum matrix on mechanical properties of bauxite ceramics. Basically bauxite is used for the production of aluminium, corundum refractories and abrasives. Chemical composition of Timanian bauxites is as follows (wt.%): Al_2O_3 – 80-85, SiO_2 – 4-10, TiO_2 ≈ 6, Fe_2O_3 ≈ 4, other impurities are present in trace amounts. There are several reasons to use Timanian bauxites as a starting material for corundum ceramics production. We have measured flexural strength, fracture toughness in three-point bending and Vickers indentation fracture toughness for ceramics produced from Timanian bauxites (Komi Republic) with modifying additives

553.061

УТИЛИЗАЦИЯ ТОКСИЧНЫХ КОМПОНЕНТОВ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ БОКСИТОВЫХ РУД. КОПЕЙКИН В.А. // МИНЕРАЛОГО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ И ПРОБЛЕМЫ РАСКРЫТИЯ МИНЕРАЛОВ. ПЕТРОЗАВОДСК: КАРЕЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РАН, 2011, С. 163-174, ТАБЛ.1, ИЛ.17, БИБЛИОГР.19 НАЗВ.

Методом физико-химического моделирования на ЭВМ по программе “Selector” была рассчитана растворимость практически всех минералов бокситов – гиббсита, бёмита, опала, кварца, гетита, гематита, рутила, анатаза. Более детально рассмотрено поведение тория в процессе выветривания. Рекомендовано проведение обязательной гамма-съёмки бокситовых карьеров и шламохранилищ..

Solubility of the minerals of bauxites - gibbsite, bohmite, opal, quartz, goethite, hematite, rutile, anatase, was considered by method of physical-chemical modeling on the computer under the program “Selector”. The behaviour of thorium during aerathion was considered in mere details. Carrying out scale – shooting of bauxite mines and storehouses of coaste is recomenended.

УДК 549.2; 549.086

КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ШУНГИТОВЫХ ПОРОД. НАЗАРОВА Л.Ю., ГОЛДИН Б.А., НАДУТКИН А.В. // МИНЕРАЛОГО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ И ПРОБЛЕМЫ РАСКРЫТИЯ МИНЕРАЛОВ. ПЕТРОЗАВОДСК: КАРЕЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РАН, 2011, С.174-179, ТАБЛ.2, ИЛ.6, БИБЛИОГР.4 НАЗВ.

Получены керамические материалы на основе продуктов высокотемпературной переработки шунгитовых пород Карелии. Исследование фазового состава материалов проводилось методом рентгеновской порошковой дифрактометрии. Изучение микроструктуры образца методом сканирующей электронной микроскопии выявило наличие микровключений зерен кремния, железа и др. интерметаллических соединений. Оценка среднего коэффициента отражения в диапазоне частот 12-26 ГГц свидетельствует о наличии электронной проводимости в керамике, либо о наличии электропроводящих включений.

Ceramic materials on the basis of products of high-temperature processing of shungit breeds of Kareliya are received. Research of phase structure of materials was spent by a x-ray powder diffraction method. Studying of a microstructure of the samples by a method of scanning electronic microscopy has shown that microinclusions of grains of silicon, iron and intermetallic connections are present. The estimation of average factor of reflection in a range of frequencies of 12-26 GHz testifies to presence of electronic conductivity in ceramics, or about presence of spending inclusions.

УДК 628.477: 551.734.2.037

К ПРОБЛЕМЕ УТИЛИЗАЦИИ ТЕХНОГЕННЫХ ОБРАЗОВАНИЙ ТЕРРИКОНОВ НЕФТЕШАХТ «ЯРЕГАНЕФТЬ». КОЧЕТКОВ О.С., ЗЕМЛЯНСКИЙ В.Н., ЗАГЕР И.Ю., БИЛАН В.А., МАРТЫНОВ Д.А. // МИНЕРАЛОГО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ И ПРОБЛЕМЫ РАСКРЫТИЯ МИНЕРАЛОВ. ПЕТРОЗАВОДСК: КАРЕЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РАН, 2011, С. 179-181, ТАБЛ.1, БИБЛИОГР.4 НАЗВ.

В работе методом минералого-петрографических и технологических исследования охарактеризованы измененные разности базальтов, как техногенные образований терриконов нефтешахты №1 «Яреганефть». Они отличаются от кайнотипных магматитов повышенной осветленностью за счет полешпатизации, хлоритизации, карбонатизации и аргиллизации путем гидротермального воздействия и гипергенной каолинизации. Данные образования были подвергнуты термической обработке до 1200°С с получением силикатных плавок, как исходного полуфабриката для стекловолокна, каменного литья и керамических изделий.

In the article the changed variety of basalts (anthropogenic formation of waste banks of the oil mine №1 of «Jaregaoil») were defined by the method of mineralogical-petrografical and technological researches. They differ from primary magmatic rocks by heightened lightness at the expense of formation of feldspars, chlorites, carbonates and argillite by force of hydrothermal influence and hypergene kaolization. These formations were exposed to thermal processing to 1200 ^{o}C in order to receive silicate melt as initial semi-finished product for glass fibre, stone cast and ceramic products.

УДК 553.677: 470.22

ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ПО МИНЕРАЛОГО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМ ИССЛЕДОВАНИЯМ АНОРТОЗИТОВ КОЛВИЦКОГО ГАББРО-АНОРТОЗИТОВОГО МАССИВА (КОЛЬСКИЙ П-ОВ). СКАМНИЦКАЯ Л.С., ДАНИЛЕВСКАЯ Л.А. // МИНЕРАЛОГО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ И ПРОБЛЕМЫ РАСКРЫТИЯ МИНЕРАЛОВ. ПЕТРОЗАВОДСК: КАРЕЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РАН, 2011, С. 181-190, ТАБЛ.7, ИЛ.12, БИБЛИОГР.6 НАЗВ.

Приведены перографические особенности анортозитов Колвицкого массива на участке Кочинный с позиций технологической минералогии. Характерной чертой данных анортозитов является наличие двух генераций плагиоклаза: порфировые выделения плагиоклаза-лабрадора (1 генерации), содержащего включения эпидота и амфибола микронных размеров; агрегаты более мелких, несодержащих включений, зерен плагиоклаза (2 генерации). Соотношение генераций плагиоклаза определяет предел обогатимости анортозитов по железу.

The petrographic characteristics of anorthosites from the Kolvitsa massif at the Kochinny prospect are discussed from the point of view of technological mineralogy. The anorthosites typically have two generations of plagioclase: porphyry emanations of plagioclase-labrador (generation 1), which hosts micron-sized epidote and amphibole inclusions; aggregates of finer plagioclase grains that contain no inclusions (generation 2). The plagioclase generation ratio is responsible for the iron enrichment limit of anorthosite.

УДК 550.42:549.211.

ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ И ПРИКЛАДНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МИКРО-НАНОПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АЛМАЗНЫХ АГРЕГАТОВ И ИХ ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ. ПЕТРОВСКИЙ В.А., СУХАРЕВ А.Е., ФИЛОНЕНКО В.П., ВИНОГРАДОВ // МИНЕРАЛОГО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ И ПРОБЛЕМЫ РАСКРЫТИЯ МИНЕРАЛОВ. ПЕТРОЗАВОДСК: КАРЕЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РАН, 2011, С. 190-196, ИЛ.4, БИБЛИОГР.17 НАЗВ.

На модельном примере фазовых превращений показаны различные варианты и возможности формирования карбонадоподобных микрополикристаллов. Приведены разработки технологий синтеза монокристаллов, различных материалов на основе микроалмазного природного сырья, а также нового алмазного инструментально материала – термостойкого карбонадо с ультрамелким зерном.

On a modeling example of phase transformations various variants and formation possibilities carbonados-like micropolycrystals are shown. Workings out of technologies of synthesis of monocrystals, various materials on the basis of microdiamond natural raw materials, and also new diamond instrumental material – heat-resistant carbonados with an ultrafine grain are resulted.

УДК 549.08:622

ТЕКТОНОФИЗИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ФОРМИРОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГОРНЫХ ПОРОД. ШЕКОВ В.А., ИВАНОВ А.А., МЯСНИКОВА О.В. // МИНЕРАЛОГО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ И ПРОБЛЕМЫ РАСКРЫТИЯ МИНЕРАЛОВ. ПЕТРОЗАВОДСК: КАРЕЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РАН, 2011, С. 196-201, ТАБЛ.5, ИЛ.3, БИБЛИОГР.2 НАЗВ.

На основе современных представлений с позиций кинетической теории прочности горных пород показано, что изменения кинетических параметров этих пород обусловлены наведением и накоплением микротрещин в породе и влиянием масштабного эффекта размера зерен. Этот факт объясняет различия показателей для различных горных пород.

В результате полагается, что долговечность пород магматического происхождения имеет единую природу для различных условий воздействия на него и основывается на развитии микротрещин в минералах, слагающих породу. При этом термокинетическая теория прочности может быть использована для моделирования процессов, происходящих при различных воздействиях на массив или образец конечного размера, учитывая при этом реальные изменения его состояния через учет микроповреждений в нем.

On the basis of modern concepts from the standpoint of the kinetic theory of rocks strength shown that the change of kinetic parameters of these rocks are due to development and the accumulation of microcracks in the rock and the influence of scale effect of grain size. This fact explains the differences in physical properties for different rocks.

As a result, it is believed that longevity of rocks of magmatic origin has a common nature for the different conditions of exposure to it and based on the development of microcracks in minerals composing the rock. In this case thermo kinetic strength theory can be used to simulate the processes occurring at different impacts on the massif, or a sample of finite size, taking into account the real changes its status through registration micro damage in it.

УДК 622.2

О ТОНКОДИСПЕРСНОЙ AU-AG-CU–МИНЕРАЛИЗАЦИИ В ТРАППАХ ТИМАНА. КОЧЕТКОВ О.С., СОЛОВЬЕВА О.В., ФИЛИППОВ В.Н. // МИНЕРАЛОГО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ И ПРОБЛЕМЫ РАСКРЫТИЯ МИНЕРАЛОВ. ПЕТРОЗАВОДСК: КАРЕЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РАН, 2011, С. 201-204, ТАБЛ.1, БИБЛИОГР.6 НАЗВ.

Кратко охарактеризована золотоносность Тимана, в том числе трапповых базальтов верхнедевонского возраста. Описаны морфотипы базальтов, с разными технологическими особенностями, а также с тонкодисперсной сульфидной Au(?) -Co-Ni-Cu – минерализацией (Ярегское месторождение, Южный Тиман) и Au-Ag-Cu–минерализацией в туфолавах D_3 (Средний Тиман). Наличие сульфидной минерализации в тонкодисперсной форме заставляет обратить внимание в первую очередь на первичные и вторично измененные базальты и их туфы как потенциально рудоносные, в том числе на золото. Сопоставление с траппами Енисейского кряжа, геоструктурно сходного с Тиманом, по признакам золотоносности, позволяет расценивать их положительно для подготовки специальных работ.

Gold content of the Timan, including trap basalts of the Upper Devonian, was briefly characterized. The morphological types of basalts with different technological features and with thin dispersion sulphide Au(?) -Co-Ni mineralization (Jarega deposit, the South Timan) and Au-Ag-Cu mineralization in the tuffolava D_3 (the Middle Timan) were described. Presence of sulphide mineralization in thin dispersion form forced to turn attention to primary and secondary changed basalts and their tuff as potential ore-bearing rocks, including the gold. Comparison with the traps of the Yenisei ridge, which similar to the Timan in geostructure, on the basis of gold-bearing make it possible for to rate them as positive for preparation a special research.

УДК 628.477:551.734.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ НАКОПЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ МЕТАЛЛОВ В ЗОЛАХ И ШЛАКАХ ВОРКУТИНСКИХ КАМЕННЫХ УГЛЕЙ И ПРОБЛЕМЫ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ. КОЧЕТКОВ О.С., ЛЬВОВ А.Э., ТРОПНИКОВ Е.М., ФИЛИППОВ В.Н. // МИНЕРАЛОГО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ И ПРОБЛЕМЫ РАСКРЫТИЯ МИНЕРАЛОВ. ПЕТРОЗАВОДСК: КАРЕЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РАН, 2011, С.204-207, ТАБЛ.2, ИЛ.2, БИБЛИОГР.2 НАЗВ.

Дан анализ распределения концентраций малых и редких металлов в трех видах шлаково-зольных отходов от сжигания каменных углей Воркутинского месторождения. Рассмотрен вещественный состав отходов с выделением гранулярной рудной ликвационной фазы железа, и дана иерархия ее глобулярной структуры. Железорудные гранулы рассматриваются как накопитель металлов, «родственных» железу. Они могут иметь практическое значение после соответствующего обогащения.

Analysis of concentration distribution of the small and rare metals in three types of slag-ashes wastes of a coal firing of Vorkuta deposit was given. Material composition of the wastes with separation of granular liquation phase of iron was considered and a hierarchy of it globular structure was given. Iron-ore granules are considered as storage of allied to «iron» metals. They are able to have practical meaning after necessary concentration.

УДК 667.629.825:032.667:661.882

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ ОБОГАЩЕНИЯ СЛЮД ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ДЕКОРАТИВНОГО ПИГМЕНТА. ГЕРАСИМОВА Л.Г., МАСЛОВА М.В. // МИНЕРАЛОГО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ И ПРОБЛЕМЫ

РАСКРЫТИЯ МИНЕРАЛОВ. ПЕТРОЗАВОДСК: КАРЕЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РАН, 2011, С. 207-210, ТАБЛ.1, ИЛ.3, БИБЛИОГР.6 НАЗВ.

Пигменты с перламутровым эффектом обладают отличными декоративными и техническими свойствами и широко используются в различных отраслях промышленности, в том числе в полиграфии, при производстве пластмасс, средств косметики, а также при получении декоративных лакокрасочных материалов.

Pigments with a nacreous effect possess fine decorative and technical properties utilized in several industries, including polygraphy and the production of plastics, cosmetics and ornamental paint –and-lacquer materials.

УДК 543.572.3. 541.182.642.666.3

МЕТОД ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ. БУГАЕВА А.Ю., БЕЛЫЙ В.А. // МИНЕРАЛОГО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ И ПРОБЛЕМЫ РАСКРЫТИЯ МИНЕРАЛОВ. ПЕТРОЗАВОДСК: КАРЕЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РАН, 2011, С. 210-213, ТАБЛ.1, ИЛ.6, БИБЛИОГР.5 НАЗВ.

Изучено поведение ксерогелей и ультрадисперсных порошков (прекурсоров для получения керамических композиционных материалов) методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Выявлен оптимальный режим сушки образцов, сформированных в виде балок.

Behavior of the xerogels and ultrafine powders (Precursors for ceramic composites) have been studied by differential scanning calorimetry. Optimal drying of the samples in the form of beams was detected.

УДК 622.7+550.84

ВОЗМОЖНОСТИ ФГУП «ИМГРЭ» И БРОННИЦКОЙ ГЕОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКОЙ ЭКСПЕДИЦИИ В ОБЛАСТИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ И МЕТОДОВ ОБОГАЩЕНИЯ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ. ВАГАНОВ И.Н., ЛЕВЧЕНКО Е.Н., ФУНТИКОВ Б.В. // МИНЕРАЛОГО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ И ПРОБЛЕМЫ РАСКРЫТИЯ МИНЕРАЛОВ. ПЕТРОЗАВОДСК: КАРЕЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РАН, 2011, С. 213-215.

В течение многих лет основными направлениями деятельности ИМГРЭ и Бронницкой экспедиции являются геолого-геохимические работ, лабораторно-аналитическое обеспечение геолого-геохимических работ, Минералого-технологические работы. Лабораторно-Аналитический Центр ФГУП «ИМГРЭ» включает научно-производственные аналитические лаборатории Института, оснащенные современным прецизионным оборудованием, и производственно-методический аналитический комплекс Бронницкой геолого-геохимической экспедиции.

For many years IMGRE and the Bronnitsa Expedition have been focusing on geological and geochemical study, laboratory and analystical support of geological and geochemical studies and mineral-technological research. The FGUP IMGRE Laboratory and Analytical Centre have scientific and production laboratories of the Institute equipped with modern high-precision instruments and a Production and Methodical Analytical Facility of the Bronnitsa Geochemical Expedition.

УДК 553.5

МИНЕРАЛЬНОЕ СЫРЬЕ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА АСФАЛЬТОБЕТОНА: РЕСУРСЫ, ПРОИЗВОДСТВО, СПРОС И КАЧЕСТВО. МУСТАФИН С.К., БУРТАН С.Т. // МИНЕРАЛОГО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ И ПРОБЛЕМЫ РАСКРЫТИЯ МИНЕРАЛОВ. ПЕТРОЗАВОДСК: КАРЕЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РАН, 2011, С. 215-220, ТАБЛ.1, ИЛ.6, БИБЛИОГР.5 НАЗВ.

Дан анализ современного состояния и тенденций развития рынка сырья для производства асфальтобетона. Обобщены сведения о ресурсах, объёмах производства, спроса и качества щебня, минерального порошка и битум.

The present condition and development trends of the raw materials market for asphalt concrete production are analysed. Available information on the resources, production rate, demand and quality of aggregate, mineral powder and bitumen is summed up.

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ…… 5

Ожогина Е.Г., Рогожин А.А. Технологическая минералогия: инновационные подходы к оценке минерального сырья ……...……... 7

Пирогов Б.И. Современном проблемы технологической минералогии на горно-обогатительном на комбинате (на примере железных уд) ……..…… 12

Мальцев К.Р., Устинов С.А., Иевлев А.А. Сереговское месторождение каменной соли как комплексный источник поставки геоматериалов для строящихся Сосногорского глиноземного завода и Ярегского горно-химического комбината……..…… 24

Щипцов В.В. Характеристика типоморфных черт основных промышленных минералов Карелии и сопряженных с ними минеральных фаций метаморфических пород …… 28

Силаев В. И., Хазов А. Ф., Пискунова Н.Н. Оценка минеральных месторождений: химия, геохимия или минералогия?.....…… 35

Котова О.Б. Технологическая минералогия: новые подходы и методы к проблеме раскрытия минералов……..... 47

Лютоев В.П., Грановская Н.В., Силаев В.И., Кочергин А.В.,Лысюк А.Ю. Свойства и наноминералогические критерии технологической оценки природных ультрадисперсных пигментов……. 50

Лебедев В.А., Яшинькина А.А. Землянский В.Н., Довжикова Е.Л. Минералогические особенности труднообогатимых железисто-марганцевых охр Среднего Тимана …… 63

Новиков Г.В. Сорбционные типы железомарганцевых образований Мирового океана…… 68

Кевлич В.И., Кукушкина П.И. К вопросу о текстурно-структурных особенностях и измельчаемости хромитовых руд Карелии……..... 82

Таранина Т.И., Кабанова Л.Я, Королев А.С., Зырянов Ф.А., Ракитин Д.И. Разработка технологии по переработке стабилизированного шлака низкоуглеродистого феррохрома ОАО «ЧЭМК» с учетом его минералого-петрографических особенностей……. 86

Власов Н.Г., Орлова Н.И. ,Ожогин Д.О., Чистякова Н.И. Особенности локализации самородного золота в некоторых месторождениях Амурской области, влияющие на его извлечение…… 90

Горбатова Е.А. Минералого-технологические исследования хвостов обогащения медно-цинково-колчеданных руд Юбилейного месторождения…… 97

Войтеховский Ю.Л., Нерадовский Ю.Н., Гришин Н.Н., Гершенкоп А.Ш. Комплексное использование кианита Больших Кейв как нетрадиционного сырья для производства алюминия…… 101

Войтеховский Ю.Л., Нерадовский Ю.Н., Гришин Н.Н. РЗЭ в кианитовых сланцах месторождения Новая Шуурурта …… 111

Лузин В.П. Комплексные исследования продольноволокнистого хризотил-асбеста Баженовского месторождения……..…… 118

Бубнова Т.П., Щипцов В.В., Скамницкая Л.С. Новые подходы к изучению высокоглиноземистого сырья Карелии…… 127

Данилевская Л.А., Скамницкая Л.С., Дубинчук В.Т., Раков Л.Т. Виды примесных фаз и элементов-примесей, выделяемых на различных стадиях обогащения кварца…… 134

Светова Е.Н., Кузнецов С.К, Шанина С.Н., Филиппов В.Н. Элементы-примеси в кварце и особо чистое кварцевое сырье……...…… 140

Фролов П.В., Лебедева Г.А., Ильина В.П., Попова Т.В., Соколов В.И. Геологическая и минералого-технологическая предварительная оценка различных формационных типов серпентинитов Карелии…..…. 147

Кормщикова З.И. Сравнительный анализ высокомодульных бокситов в качестве сырья для конструкционного материала…… 158

Копейкин В.А. Утилизация токсичных компонентов при переработке бокситовых руд…..…… 163

Назарова Л.Ю., Голдин Б.А., Надуткин А.В. Керамические материалы на основе шунгитовых пород…… 174

Кочетков О.С., Землянский В.Н., Загер И.Ю., Билан В.А., Мартынов Д.А. К проблеме утилизации техногенных образований терриконов Нефтешахт «Яреганефть»…… 179

Скамницкая Л.С., Данилевская Л.А. Предварительные данные по минералого-технологическим исследованиям анортозитов Колвицкого габбро-анортозитового массива (Кольский п-ов)……. 181

Петровский В.А., Сухарев А.Е., Филоненко В.П., Виноградов Фундаментальные и прикладные исследования микро- нанополикристаллических алмазных агрегатов и их практическое применение…… 190

Шеков В.А., Иванов А.А., Мясникова О.В. Тектонофизические аспекты формирования технологических свойств горных пород…… 196

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Кочетков О.С., Соловьева О.В., Филиппов В.Н. О тонкодисперсной Au-Ag-Cu-минерализации в траппах Тимана…… 201

Кочетков О.С., Львов А.Э., Тропников Е.М., Филиппов В.Н. Технологическое накопление примесей металлов в золах и шлаках Воркутинских каменных углей и проблемы их использования…..…… 204

Герасимова Л.Г., Маслова М.В. Использование отходов обогащения слюд для получения декоративного пигмента…… 207

Бугаева А.Ю., Белый В.А. Метод дифференциальной сканирующей калориметрии для исследования наноматериалов…… 210

Ваганов И.Н., Левченко Е.Н., Фунтиков Б.В. Возможности ФГУП «ИМГРЭ» и Бронницкой геолого-геохимической экспедиции в области технологической минералогии и методов обогащения минерального сырья…… 213

Мустафин С.К., Буртан С.Т. Минеральное сырье для производства асфальтобетона: ресурсы, производство, спрос и качество……...……. 215

НАШИ ЮБИЛЯРЫ

Войтеховский Юрий Леонидович…… 221

Члену бюро комиссии по технологической минералогии РМО профессору Талгату Сунгатулловичу Юупову 75 лет…… 223

Академик Николай Павлович Юшкин (к 75-летию)…… 225

АННОТАЦИИ…… 228

CONTENTS

INTRODUCTION…… 5

Ozhogina E.G., Rogozhin A.A. Technological mineralogy: innovative approaches to evaluation of mineral products 7

Pirogov B.I. Modern problems in technological mineralogy at a mining concentration plant (exemplified by iron ore)……..…… 12

Maltsev, K.R., Ustinov, S.A., Iyevlev, A.A. Seregovskoye rock salt deposit: a complex source of geomaterials for the Sosnogorsk alumina plant and the Yarega Mining and Chemical Plant under construction..…… 24

Shchiptsov V.V. Description of the typomorphic characteristics of Karelia's major industrial minerals and the associated mineral facies of metamorphic rocks…..…… 28

Silaev V.I., Khazov A.F., Piskunova N.N. Assessment of mineral deposits: chemistry, geochemistry or mineralogy?.....……. 35

Kotova O.B. Technological mineralogy: new methods and approaches to the problem of mineral opening……... 47

Lutoev V.P, Granovskaya N.V., Silaev V.I., Kochergin A.V., Lysyuk A.Yu. Characteristics and nanomineralogical criteria for technological estimation of natural superdispersed pigments…….…..… 50

Lebedev V.A., Yashinkina A.A. Zemlyansky V.N., Dovzhikova E.L. Mineralogical characteristics of hardly dressable Fe-Mn ochres from the Middle Timan……... 63

Novikov G.V. The sorbtion types of ferromanganese formations of World Ocean……..…… 68

Kevlich V.I., Kukushkina P.I. On the textural and structural characteristics and grindability of Karelian chromite ores…… 82

Taranina T.I., Kabanova L.Y, Korolev A.S., Zyryanov F.A., Rakitin D.I. Development of technology for the recycling of the stabilized slag of low-carbon ferrochrome, produced by the CHEMK Open Joint-Stock Company with regards for its mineralogical and petrographic characteristics…… 86

Vlasov N.G., Orlova N.I., Ozhogin D.O., Chistyakova N.I. Au mineral composition and finding formin primary and oxidized ores of Albin and Malomir deposits cause their treatment technology…… 90

Gorbatova E.A. Mineralogical and technological studies of the tailings after separation of copper-zink ores from the Yubileynoe eposit..... 97

Voytekhovsky Yu.L., Neradovsky Yu.N., Grishin N.N., Gershenkop A.Sh. Complex utilization of kyanite of the Bol'shiye keivy as a non-traditional raw material for the alumina production…… 101

Voytekhovsky Yu.L., Neradovsky Yu.N., Grishin N.N. Rare earth elements in kyanite schists of the new Shuururta deposit…… 111

Luzin V.P. Complex researches of longitudinal fibrous chrysotile-asbestos of the Bazhenovsky field…… 118

Bubnova T.P., Shchiptsov V.V., Skamnitsaya L S. New approaches to the study of high-alumina raw materials of Karelia..... 127

Danilevskaya Л.А., Skamnitskaya L.S., Dubinchuk V.T., Rakov L.T. Types of impurity phases and impurity elements extracted at different quartz dressing stages……... 134

Svetova E.N., Kuznetsov S.K., Shanina S.N., Filippov V.N. Trace elements in quartz and superpurity raw quartz 140

Frolov P.V., Lebedeva G.A., Ilyina V.P., Popova T.V., Sokolov V.I. Preliminary geological and mineralogical-technological evaluation of various abstract formations of Karelian serpentinites……... 147

Kormshchikova Z.I. Comparative analysis of high-modulus bauxites as raw material for construction material…. 158

Kopeikin V.A. Utilization of toxic components upon bauxite ore reworking……... 163

Nazarova L.Y., Goldin B.A., Nadutkin A.V. Shungite rock-based ceramic materials…… 174

Kochetkov O.S., Zemlyansky V.N., Zager I.Y., Bilan V.A., Martynov D.A. On problems in the utilization of the

waste piles from Nefteshakht Yareganeft……. 179

Skamnitskaya L.S., Danilevskaya L.A. Preliminary data from the mineralogical and technological study of anorthosites from the Kolvitsa gabbro-anorthosite massif, Kola Peninsula…….. 181

Petrovsky V.A., Sukharev A.E., Filonenko V.P., Vinogradov Fundamental and applied study of micro-nanopolycrystalline diamond aggregates and their practical application……... 190

Shekov V.A., Ivanov A.A, Myasnikova O.V. Tectonophysical aspects of the formation of technological properties of focks…….. 196

SHORT REPORTS

Kochetkov O.S., *Solovyova O.V*, *Filippov V.N.* On finely disperse Au-Ag-Cu-mineralization in Timan trappes…. 201

Kochetkov, O.S., Lvov, A.E., Tropnikov, E.M., Filippov, V.N. Technological accumulation of metal impurities in ash and slag from Vorkuta hard coal and utilization problems…… 204

Gerasimova L.G., Maslova M.V. Mica mining wastes for decorative pigment production…… 207

Bugaeva A.Y., Belyi V.A. The differential scanning calorimetry method for the study of nanomaterials……... 210

Vaganov I.N., Levchenko E.N., Funtikov B.V. The potential of FGUP IMGRE and the Bronnitsa Geological and Geochemical Expedition in technological mineralogy and mineral dressing methods……. 213

Mustafin S.K., Burtan S.T. Mineral raw materials for asphalt concrete manufacture: resources, manufacture, demand and quality…… 215

HEROS OF ANNIVERSARIES

Yury Leonidovich Voytekhovsky ……. 221

Member of the Bureau of the Commission on Technological Mineralogy of the Russian Mineralogical Association, Prof. Talgat Sungatullovich Yusupov, is celebrating his 75th birthday…… 223

Member of the Academy of Sciences Nikolay Pavlovich Yushkin (75th birthday)……... 225

ANNOTATIONS…….. 228

МИНЕРАЛОГО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ И ПРОБЛЕМЫ РАСКРЫТИЯ МИНЕРАЛОВ

Под редакцией д.г.-м.н. В.В.Щипцова

Печатается по решению Ученого совета
Института геологии Карельского научного центра РАН

Издано в авторской редакции

Сдано в печать 30.03.2011. Формат 60x84 1/8. Гарнитура Times.
Печать офсетная. Уч.-изд. л. 27,5. Усл. печ. л. 28,1.
Тираж 200 экз. Изд. № 188. Заказ № 947.

Карельский научный центр РАН
Редакционно-издательский отдел
Петрозаводск, пр. А. Невского, 50