

**ЗНАЧЕНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ  
В РЕШЕНИИ ЗАДАЧ КОМПЛЕКСНОГО  
ОСВОЕНИЯ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ**

*Материалы второго Российского семинара  
по технологической минералогии*

**Петрозаводск  
2007**

RUSSIAN MINERALOGICAL SOCIETY  
COMMISSION ON TECHNOLOGICAL MINERALOGY

RUSSIAN ACADEMY OF SCIENCES  
KARELIAN RESEARCH CENTRE  
INSTITUTE OF GEOLOGY



**CONTRIBUTION OF TECHNOLOGICAL MINERALOGY  
STUDIES TO THE INTEGRATED DEVELOPMENT OF  
MINERAL PRODUCTS**

Edited by Dr.Sc. Vladimir V.Shchiptsov

Petrozavodsk

2007

РОССИЙСКОЕ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО  
КОМИССИЯ ПО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК  
КАРЕЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР  
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ



## **ЗНАЧЕНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ В РЕШЕНИИ ЗАДАЧ КОМПЛЕКСНОГО ОСВОЕНИЯ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ**

Под редакцией д.г.-м.н. В.В. Щипцова

Петрозаводск

2007

УДК 549(063)

Значение исследований технологической минералогии в решении задач комплексного освоения минерального сырья. Петрозаводск: Институт геологии КарНЦ РАН, 2007. 200 с.

Сборник охватывает материалы, посвященные различным проблемам.

Тексты представленных материалов публикуются в авторской редакции.

Рецензент докт.геол.-мин.наук **Л.Т. Раков**

ISBN 978-5-9274-03004

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

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Подготовленный коллективом авторов второй выпуск сборника по проблемам технологической минералогии должен привлечь внимание специалистов. В основу издания положены материалы прочитанных докладов на Втором российском семинаре по одноименной теме, который прошел в г.Петрозаводске 14–16 июня 2007 г. В сборник включены 25 статей – авторами являются известные ученые, специалисты, аспиранты в области технологической минералогии обогащения. Сборник открывает статья известного ученого в области прикладной минералогии проф. Б.И. Пирогова.

Круг вопросов, связанных с технологической минералогией, несомненно, вызовет интерес у специалистов широкого профиля. Этот сборник принесет пользу преподавателям, аспирантам и студентам.

Ниже помещаем решение 2-го Российского семинара «Значение исследований технологической минералогии в решении задач комплексного освоения минерального сырья».

Семинар проходил 14–16 июня 2007 г. в г. Петрозаводске в Институте геологии Карельского научного центра РАН и продолжался на стационаре института в пос. Толвуя. Организаторы семинара: Российское минералогическое общество, Комиссия по технологической минералогии РМО, Карельское отделение минералогического общества, Институт геологии Карельского НЦ РАН

Для участия в семинаре было принято 28 докладов от 8 научных организаций, вузов и предприятий Москвы, Казани, Сыктывкара, Александрова, Петрозаводска. Общее число авторов докладов составило 31 человек. В списке участников семинара зарегистрировано 37 человек, в т.ч. 12 докторов наук и 12 кандидатов наук.

Семинар посвящен рассмотрению актуальных проблем, связанных со **значением исследований технологической минералогии в решении задач комплексного освоения минерального сырья** по следующим направлениям:

- Фундаментальные и прикладные исследования при решении проблем технологической минералогии в процессе изучения полезных ископаемых как основы оценки их комплексности.
- Роль технологической минералогии в решении задач комплексного использования различных видов минерального сырья в разных районах РФ.
- Возможности современных методов технологической минералогии при оценке минерального сырья.
- Проблемы комплексной переработки природного минерального сырья.
- Исследования структурных изменений минералов в процессах технологической переработки.

Семинар открыл директор ИГ КарНЦ РАН, председатель Комиссии по технологической минералогии РМО **В.В. Щипцов**.

На утреннем заседании было заслушано 6 докладов ведущих российских специалистов в области технологической минералогии:

**Пирогов Б.И.** (ГГРУ) Технологическая минералогия изучения полезных ископаемых как основа оценки их комплексности

**Наседкин В.В.** (ИГЕМ РАН) Опыт классификации промышленных минералов на основе минералогического принципа

**Котова О.Б.** (ИГ Коми НЦ УрО РАН) Перспективы исследований наноразмерной технологической минералогии в решении задач комплексного освоения минерального сырья

**Дубинчук В.Т.** (ВИМС) Углеродистое вещество в метеоритах (РЭМ)

**Ожогина Е.Г., Рогожин А.А.** (ВИМС) Стереологические методы технологической оценки минерального сырья

**Щипцов В.В.** (ИГ КарНЦ РАН) Роль технологической минералогии при оценке многоцелевого использования промышленных минералов Республики Карелия

Очень важное значение имело участие в семинаре молодых аспирантов с докладами: **Л.А. Азарнова** (ФГУП ВИМС) Некоторые аспекты технологической минералогии скарных железных руд Юньгинского месторождения; **М.Л. Левченко** (ИМГРЭ) Оценка технологических свойств редкометалльных россыпей месторождения; **Д.О. Ожогин** (ВИМС) Возможности электронной микроскопии при технологической оценке тонкодисперсных руд; **Д.А. Шушков** (ИГ Коми НЦ УрО РАН) Аналицимсодержащие породы как потенциальный источник получения алюминиевого сырья. Всего на заседании заслушано 25 докладов.

15–16 июня участники семинара приняли участие в полевой экскурсии с посещением действующих карьеров по добыче шунгитсодержащих пород (Зажогинский и Максовский, принадлежащих НПК «Шунгит-

Карбон»), а также старой шунгитовой штольни в дер. Шуньга. Гидом экскурсии был зав.лабораторией генезиса шунгитовых пород, д.г.-м.н. М.М. Филиппов. Одновременно в экскурсии принимала участие группа специалистов геологической экспедиции в рамках 3-го Международного полярного года (МПГ 2007/08) по маршруту: Петрозаводск – Кижы – Толвуя – Бесов мыс – Лодейное поле – Валаамский архипелаг – Путсари – Сортавала в пределах акваторий Онежского и Ладожского озер на научно-исследовательском судне «Эколог», организованной Отделением наук о Земле РАН, Институтом физики Земли РАН, Геологическим институтом РАН и Институтами геологии и водных проблем Севера Карельского научного центра РАН. Время проведения экскурсии совпало с тем, что близ поселка Толвуя завершалось бурение 500-метровой скважины по международному проекту программы научного континентального бурения (ICDP): Арктическая Фенноскандия России – проект бурения ранней Земли. Руководитель программы В.А. Мележик (Геологическая Служба Норвегии) ознакомил участников экскурсии с задачами международного проекта и показал на месте в работе буровую установку финской компании SMOY.

15 июня также состоялось в квартире на базе Толвуя заседание комиссии по технологической минералогии.

#### **Участники семинара отметили:**

- Высокий уровень проведения научного семинара со стороны Института геологии Карельского научного центра РАН.
- Важную практическую значимость и актуальность проведения фундаментальных и прикладных исследований для решения проблем рационального природопользования.
- Высокую готовность проведенных исследований и выполненных разработок для внедрения и полномасштабного промышленного использования.
- Положительный опыт и необходимость дальнейшей координации и объединения усилий научно-исследовательских организаций Российской Академии Наук, ФГУП Москвы и Казани в изучении и технологической оценке различных видов минерального сырья, обмена информацией и организации совместного использования приборной и аналитической базы, уникального оборудования.
- Необходимость усиления работ по практической реализации научных разработок в конкретных районах РФ.
- Важность ознакомления в естественных условиях с объектами технологического изучения.
- Необходимость развития методических работ, касающихся исследования минералов, в частности, кварца.
- Необходимость пересмотра инструкций по оценке кварцевого сырья.

#### **Участники семинара постановили:**

1. Провести следующий семинар в октябре 2008 г. в г. Петрозаводске.
2. Материалы семинара 2007 г. опубликовать тиражом 300 экз.
3. Основные результаты и Решение семинара опубликовать в ведущих журналах страны.

# ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ МИНЕРАЛОГИЯ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ КАК ОСНОВА ОЦЕНКИ ИХ КОМПЛЕКСНОСТИ

*Пирогов Б.И.*

Российский государственный геологоразведочный университет

«Не существует минералов, не имеющих практического значения. Мы просто не умеем еще все их использовать»

*(Гинзбург, 1954)*

Актуальность проблемы комплексности различных видов минерального сырья (МС) тесно связана с девизом Российского минералогического общества (1817) «*Минералогия во всем пространстве сего слова*». Именно это показало годовое собрание РМО при РАН РФ 2001 г. по теме «Минералогия – основа использования комплексных руд». ***Мы предлагаем рассматривать систему технологической минералогии (ТМ) как основу оценки комплексности МС***, уточнив, что «*технологическая минералогия объединяет минералогические и технологические исследования, связанные с изучением вещественного состава, текстурно-структурных признаков полезных ископаемых, технологических свойств минералов в эволюции единой геолого-техногенной системы на макро-, микро-, наноуровне, направленные на комплексное использование минерального сырья при разработке рациональных, экологически чистых схем обогащения*». Она позволяет с единых позиций проследить весь ход изменений минерального вещества литосферы через технологию обработки и переработки до накопления в литосфере отходов [1]. Остановимся подробнее на каждой позиции проблемы.

## ***Разработка научно-методологических принципов оценки комплексности МС на базе теории минералогии и достижений сопредельных наук***

При разработке принципов системы комплексности МС следует увязывать их с основами минералогии в целом, физики и химии твердого тела, достижениями таких наук как поиски, разведка и оценка МПИ, геохимия, обогащение, экономика и экология полезных ископаемых (ПИ) через:

– исследование эволюционных закономерностей развития минерального мира во взаимосвязи с живым веществом в единой геолого-техногенной системе (ЕГТС). Последняя охватывает физическое, вещественное и энергетическое пространство, в котором минерал развивается в единой среде – природной и технологической, эволюционируя под действием внешних и внутренних факторов, распадаясь на систему «минерал – среда (в двух подтипах) и взаимосвязи между ними,

– интеграцию минералого-геохимических методов изучения с обогащением МС на основе синтеза минералогических знаний и развития различных экспериментальных направлений в технологии с целью совершенствования системы рудоподготовки и обогащения ПИ в целом, создания новых малоотходных и безотходных экологически чистых технологий,

– понимание, что технологические свойства минералов (ТСМ) имеют двойственную природу [2] – рис.1: с одной стороны, они определяются взаимосвязью с генезисом, конституцией и морфологией минералов, с другой – изменениями морфологии, конституции минералов и, как следствие, природных свойств их при рудоподготовке и обогащении. Информация о свойствах локализуется на различных уровнях минералогической «памяти» – морфологическом, изотопном, молекулярном, структурном, магнитном и т.п. Поэтому минералоги и технологи, изучая различные ПИ, должны понять природу ТСМ – характер и особенности их проявления, чтобы научиться управлять ими в технологических процессах,

– необходимость опираться в оценке ТСМ на основные законы минералогии: ***1. принцип наследования в минерогенезисе (в т.ч. и ТСМ); 2. закон инерции – минералогической «памяти»; 3. закон минералогического резонанса. 4. Специальные законы исследования различных форм минералогической информации, отражающие ее «смысл» и длительность времени (геологического и технологического) ее функционирования.*** Важно также при этом проводить углубленные исследования по развитию экспериментального технологического направления, обеспечивающего новые технологические решения. С их помощью могут быть выявлены типоморфные и индикаторные признаки минералов и ассоциаций с учетом технологических особенностей ПИ,

– распространение минералого-технологических исследований на все более глубокие уровни дисперсности минерального вещества (МВ) – переход от объектов околомикронной величины к ультрадисперсным (использование в геологических и технологических подсистемах иерархической систематики дискретного состояния вещества). Это позволит проводить исследования и оценку ТСМ (минерального вещества в целом) с учетом размерного фактора на наноуровне (в крупности 1–100 нм и менее),

– комплексное минералого-геохимическое изучение особенностей вещественного состава лежалых хвостов (и других видов отходов), в которых может быть заметно изменена минералого-геохимическая система (минералогия, формы нахождения химических элементов в связи с новыми закономерностями их миграции, а в конечном итоге и ТС минеральных частиц). Это обеспечит создание соответствующих технологических схем,

– внедрение данных по изучению процессов концентрации минералов в природных месторождениях для совершенствования методов их технологической концентрации при разработке технологических схем.

– разработку и обоснование способов и методов направленного изменения природных свойств минералов, что позволит изменять не только обогатимость различных видов ПИ, но и создавать новые процессы извлечения компонентов,

– оценку обогатимости ПИ на основе комплексирования минералого-аналитических, геохимических, технологических, математических методов их исследования и имитационного моделирования.

Таким образом, ЕГТС отражает круговорот МВ в Природе и Технологии на различных уровнях его организации: индивид (кристалл, зерно, частица) – агрегат (технологический агрегат малых частиц) – рудное тело (ПИ) – минералогическая аномалия (включая отвалы пустых пород и некондиционных ПИ, хвостохранилища – потенциальные техногенные МПИ – минералогическое поле. С учетом геолого-технологического комплексирования (ГТК) месторождения обеспечивается выделение технологических типов и сортов ПИ, что позволяет управлять на современном ГОКе технологическим процессом, решая в т.ч. задачи комплексного извлечения полезных компонентов. Ведь еще в 1954 г. А.И. Гинзбург подчеркивал, что «вовлечение в сферу практического использования какого-либо минерала или отыскание новых областей применения минералов, уже используемых в народном хозяйстве, зачастую оказывается равноценным по своему технико-экономическому эффекту открытию и освоению нового крупного месторождения, не требуя к тому же значительных капиталовложений». Именно эта идея сегодня воплощается в жизнь в связи с комплексным использованием МС.

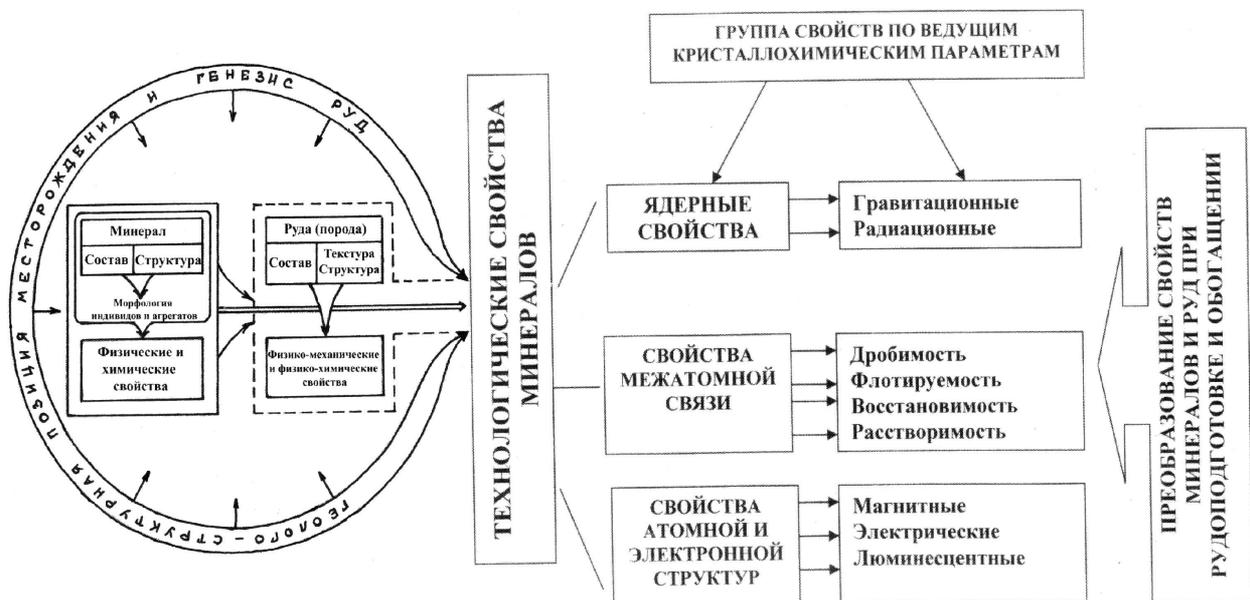


Рис. 1. Двойственная природа технологических свойств минералов

**Выявление и оценка типоморфных признаков (ТП), определяющих природу ТСМ ПИ различных генетических типов, с учетом характера и глубины изменений их на разных уровнях минералогической «памяти».**

Типоморфные признаки минералов (в т.ч. технологические) выявляются при сочетании минералогических (с учетом онтогении индивидов и агрегатов) исследований с комплексом современных физико-химических методов изучения вещества и технологическим экспериментом, предопределяя выбор схемы обогащения. На их основе оцениваются ведущие геолого-структурные и минералого-технологические факторы обогатимости ПИ. При этом необходимо учитывать, что они:

– отражают систему взаимосвязанных ТП минералов и ассоциаций, дифференцированных с жизнью индивидов и их агрегатов в ЕГТС,

– наследуются в проявлении двойственной природы свойств минералов и определяют выбор оптимальной технологии обогащения различных видов ПИ,  
– формируются и изменяются в природном и технологическом спектрах granulometрии, что крайне важно учитывать в технологической схеме обогащения (ТСО),  
– существенно отличаются на наноуровне, т.к. в ТСО все большую роль начинает играть размерный фактор сосуществующих минералов. *Наноуровень*, отвечая граничному, переходному характеру, объединяет и *минералообразующие элементы* (атомы, ионы, молекулы, кластеры...) и *наноиндивиды, и наноагрегаты*. Этой размерности соответствуют *наноблоки, анатомические элементы, дефекты, «наноорганы» минеральных индивидов*. Поэтому при выявлении характерных ТП минералов потребуются новый подход к получению и оценке минералого-технологической информации. *Сегодня важен комплексный подход к исследованию и оценке ТП минералов с учетом эволюции природных и технологических свойств (отдельных их характеристик)*.

В.М. Изоитко [3] обобщила представления о ТП руд, непосредственно влияющих на технологический процесс, выделив такие факторы, как:

- качественно-количественный состав исходной руды;
- структурно-текстурные особенности;
- физические свойства (цвет, плотность, электрические, магнитные, люминесцентные и др.);
- состав самих минералов;
- форма нахождения полезных компонентов;
- присутствие минералов, близких по свойствам, используемым в технологии обогащения;
- наличие «активных» минералов (легко растворимых или сильно сорбирующих реагенты и тонко-раздробленных).

*Необходимо также учитывать факторы, влияющие на показатели переработки руд по существующим схемам* – крупность выделений, наличие генераций и модификаций минералов, габитус кристаллов, особенности их структуры, наличие примесей и т.д. *Немаловажно изучение и таких характеристик, как: унаследованность состава руд от вмещающих пород; характер и степень тектонической деятельности (особенно микротектоники – Б.П.) с учетом крепости и степени ошламования руд, окисленности поверхности минералов и др.* В.М. Изоитко подчеркивает, что эти характеристики, определяя ТП руд и минералов, сказываются на технологических процессах через уже отмеченные выше факторы. *Важно иметь ввиду, что для каждого генетического типа ПИ характерны свои ТМ.* Так, изучение ТП индустриальных минералов позволило В.В. Щипцову [4] конкретизировать их в 2-х порядках:

**1 порядок** (ТП, связанные с условиями образования) – *химический состав, элементы – примеси, текстурно-структурные особенности породы (морфологический тип текстуры, типы срастания минералов, морфология и granulometрия минеральных агрегатов), особенности конституции минералов в целом (с акцентом прежде всего на параметры структуры, дислокации и т.п.), степень выветривания, поверхностные пленки и другие свойства минералов и пород;*

**2 порядок** (ТП, производные от 1-го), к ним относятся *физические и механические ТС – цвет, прозрачность, контактная электризация, твердость, микротвердость, хрупкость, упругость, пластичность, пористость, сорбция, адсорбция, растворимость, реакционная способность, коэффициент анизотропии, люминесцентность, радиоактивность и др.).*

Важную роль ТП 1-го порядка играют при оценке практической значимости концентратов индустриальных минералов. Так, применение в промышленности кианитового концентрата ограничивается из-за трудно извлекаемых тонкодисперсных включений рутила в кианите (в керамических материалах содержание  $TiO_2$  не должно превышать 0,2, в некоторых случаях 0,01%); резко сужают возможности использования тонкомолотого мусковита в производстве красок, пластиков и бумаги из-за трудно раскрываемых природных срастаний мусковита с биотитом. **Глубина метаморфизма** существенно влияет на granulometрию, типы срастаний графита в породах Приладожья, предопределяя эффективность их флотации [5] от низкометаморфизованных разновидностей (содержание тонкодисперсного графита > 60%) к высокометаморфизованным амфиболитовой фации (содержание крупночешуйчатого графита 2,8–5,9%). ТП 2-го порядка индустриальных минералов часто являются определяющими в их технологическом использовании. Например, контрастные свойства микроклина из пегматитов при обогащении методом рентгенорадиометрической сепарации обеспечивают более эффективное получение готового продукта, чем при ручной рудоразборке. Наиболее важными ТП природного кварца, определяющими его технологические показатели, являются [6]: структурно-текстурные особенности его выделений и элементы-примеси в различных формах (минеральной, флюидной, структурной – в решетке). Учет их позволяет разделить кварцевое сырье по степени перспективности получения высококачественного концентрата. Перспективным по этим признакам является гранулированный кварц уфалейского типа. В нем меньше структурных примесей и газовой-жидких включений по сравнению с кыштымским типом. Вторым перспективным является кварц суперкварцитов месторождения Бурал-Сардык (типа БС-47) с небольшим содержанием структурных и минеральных примесей, газовой-жидких включений. Понижает качество сырья

повышенное содержание СО и углеводородов в составе остаточной флюидной фазы и неравномернотекстурированная структура кварцитов. Возможна разбраковка труднообогатимого сырья экспресс-методами – петрографическим, минералогическим, термо- и рентгенолюминесцентным, хроматографическим, избегая обработки технологических проб и опытных плавок, заведомо непригодного сырья. Данилевская Л.А. и Раков Л.Т. [7], изучая кварцевое сырье различных генетических типов Карелии, справедливо отмечают, что структурные примеси в кварце определяют предел обогатимости сырья, т.к. практически не удаляются при обогащении. Установлено, что кварц, претерпевший низкотемпературный метаморфизм с образованием вторичного рекристаллизованного кварца, содержит минимальное количество структурных примесей. Наиболее загрязнен ими гранулированный кварц.

Известно, что в процессах *минералообразования и преобразования* всегда **физика управляет химией**. Поэтому, познавая генезис минералов в природе [8], а также и в технологии [2], важно придать понятию наряду с химическим четкий физический смысл. Это позволит выразить те или иные особенности неоднородности химического состава и структуры различных порядков в анатомии реальных кристаллов и частиц; учесть различные по составу включения, поры, трещины, покрытие адсорбционным слоем, различные пленки, синтаксию, эпитаксию и др. особенности. Следует также иметь в виду, что она отражает историю их роста, неоднократную смену габитуса, трансформацию скелетного роста в полногранный и наоборот. Необходимо выявить и проследить особенности изменений, связанные с этапами их син- и эпигенетического метаморфизма [9]. Важно учитывать, какие признаки и как проявляют себя в различных стадиях схем и технологических процессах в целом, отражая характер эволюции преобразований. В частности, *для любых видов ПИ уже давно замечено, что в природном гранулометрическом спектре по составу и структуре в целом более однородными являются мелкие выделения. Этот ТП минералов также следует иметь в виду при разработке технологической схемы в связи с перераспределением фракций в различных ее узлах.* Нами [10] это было выявлено в связи с обогащением метасоматически преобразованных магнетитовых разновидностей кварцитов (Михайловское месторождение, КМА – МихГОК; Первомайское и Ановское месторождения, Кривой Рог – СевГОК), окисных Mn руд Никопольского месторождения – Чкаловский ГОК (Украина). Аналогичные наблюдения известны и по другим видам ПИ

Особое место в оценке ТС минералов и руд принадлежит заключительным этапам минерогенеза, фрагментарно «замораживающих» информацию в морфолого-структурных количественных параметрах (прежде всего, в сростаниях минералов, позволяющих оценивать эффективность их раскрытия при измельчении). Несомненно, один из наиболее эффективных методов познания ТСМ заключен в онтогенетическом подходе [11–13]. Именно этот подход к оценке технологических особенностей минералов ПИ (в т.ч. ТП), с учетом данных технологического эксперимента, обеспечивает: а) *выбор оптимальных условий раскрытия зерен полезного компонента*, отражая природу сростаний – гранулометрию, форму зерен сростающихся минералов, особенности их границ и физико-механических свойств. В конечном итоге, как показывают наши наблюдения [10], Т.С. Юсупова и др. [14], особенности раскрытия минералов характеризуют пути повышения извлечения ценных компонентов руд на основе управления селективностью измельчения «с сохранением геометрической целостности раскрываемых минералов и их структурно-химических характеристик»; б) *оптимизацию технологического процесса* с учетом контрастности свойств разделения минералов на основе особенностей их конституции – неременной неоднородности состава и свойств мономинеральных зерен (выявляются при комплексном анализе анатомии индивидов и измельченных частиц); в) *последовательность технологических операций*; г) *выделение при геолого (минералого)-технологическом картировании типов и сортов ПИ* с получением их всесторонней минералого-технологической характеристики. **Важно оценить эволюцию типоморфизма сростаний и свойств минералов** (микротвердость, спайность, хрупкость, высокая концентрация дислокаций, иного рода дефектов на межзерновых границах) **различных генетических типов ПИ**. При этом следует иметь в виду, что **в большинстве случаев необходимые начальные условия для дезинтеграции минералов сростаний созданы природой и отражены в особенностях их типоморфизма. Именно это позволит наметить наиболее рациональный способ рудоподготовки ПИ и обеспечить оптимальное раскрытие сростаний минералов по стадиям их измельчения в технологической схеме.**

***Разработка и внедрение комплекса минералого-технологических и физико-химических методов анализа различных видов МС в связи с экономотехнологической и экологической оценкой их комплексности.***

Поиск нетрадиционных областей комплексного использования МС требует новых подходов и совершенствования уже существующих комплексов минералого-аналитических и технологических методов, позволяющих оценить специфику того или иного вида сырья. Особая роль при этом отводится глубоким минералогическим исследованиям с привлечением современных высокоточных, чувствительных и экспрессных методов, обеспечивающих выявление весьма тонких минеральных фаз на микро- и нануровне.

Изучение минерального вещества связано с развитием прямых методов: структурных, морфологических исследований, различных видов микроскопии (электронной, туннельной, атомно-силовой), позволяющих изучать отдельные атомы и их мельчайшие закономерные группировки; тонких особенностей конституции, закономерностей изменчивости свойств минералов в практике поисково-оценочных и технологических работ [15]. В оценке индикаторных типоморфных признаков минералов все более важной становится их гетерогенность, что предопределяет необходимость оценки в технологических процессах роли весьма тонких частиц (<10–20 мкм). С появлением их, наряду с объемными преобразованиями, более значимым выявляется вклад измененных свойств поверхности, влияющих на изменчивость технологических свойств минералов [16]. Количественный фазовый анализ как химическими, так и физическими методами в оценке минерального сырья стал определяющим [17]. С ним связана оценка содержания минеральных и синтетических, кристаллических и аморфных фаз (соединений) природных и техногенных объектов. Выбор метода определяется объектом и требованиями к точности анализа, т. к. даже в одном объекте формы проявления элементов могут существенно отличаться. Сегодня используется высокий уровень комплексирования различных видов анализа. Достоверность оценки обогатимости МС зависит от полноты изучения вещественного состава и точности определения его технологически значимых параметров – текстурно-структурных, морфометрических, являющихся наиболее динамичными и важными, широко изменяющимися в технологическом процессе. ВИМСом [18 и др.] рекомендован комплексный подход к оценке рудных и нерудных ПИ с учетом их специфики. Одним из ведущих методов экспрессной минералого-технологической оценки выступает оптико-геометрический, позволяющий получать из автоматизированных компьютерных систем анализа изображений – морфоструктурные данные (вкрапленность в связи с гранулометрией, формой и типом сростаний с другими минералами, а также такие характеристики, как минеральный (фазовый) состав в исходном, измельченном материалах и технологических продуктах; гранулометрический состав (массовый и количественный) в тех же продуктах; начало раскрытия сростков; модальность (стадиальность) раскрытия; неоднородность минералов и степень их окисления; степень контрастности технологических свойств. По этой информации определяются: оптимальные режимы рудоподготовки с полным раскрытием рудных минералов и глубина обогащения по сочетанию механического и химико-металлургического переделов; рациональная схема обогащения, основные технологические показатели, которые могут быть получены при переработке по рекомендуемой схеме; неизбежные технологические потери. Также комплексно используются методы: РВТВ – рентгеновской вычислительной микротомографии (при послойном сканировании объекта выявляются особенности распределения минеральных фаз – форма и размеры, характер сростаний и др.), ЭМ и РЭМ, ИКС, РКФА, ЯГРС, ЯМР, ЭПР, ИТЛ, ТЭДС, КФА, термохимический, радиографический, рентгеноспектральный, микронзондовый (протонный), люминесцентный, термобарогеохимический и др. Использование онтогенетического подхода в комплексе с традиционными минералогическими, а также современными физическими и физико-химическими методами анализа вещества при телесном исследовании индивидов, агрегатов минералов и ПИ в целом. Обработка полученной информации с помощью компьютера для выявления тонких особенностей конституции минералов, а также детальное изучение минеральных ассоциаций, выявление закономерностей изменчивости минералов в морфолого-структурном ряду с учетом технологических данных; получение информации о типоморфных признаках и свойствах минералов, определяющих обогатимость рудных и нерудных ПИ. Здесь следует помнить замечание Ю. Кэмерона (Рудная микроскопия, 1966, с. 262) о том, что *«подобно Клеопатре Шекспира, руды металлов бесконечны в своем разнообразии. Имеется мало «стандартных» методов обработки, и технология успешна только в том случае, если она согласована с минералогией и структурой руды»*. Несомненно, замечание справедливо для любых видов ПИ. Тем не менее, **для рудных, нерудных, техногенных ПИ определяется свой комплекс минералогических и других методов минералого-технологической оценки с учетом их генетических особенностей и преобразований при обогащении.**

*В связи с тем, что сегодня объектом изучения становятся все более бедные руды, разнообразные отходы обогащения и металлургии со сложным вещественным составом, требующие и более тонких методов исследований, и принципиально новых технологических решений.* В связи с этим Ю.С. Кушпаренко предлагает проводить более глубокое изучение руд в рамках **нового научного направления – минералогической технологии** [19]: обеспечивать определение количественных значений параметров вещественного состава технологическими методами (химическими, основными и вспомогательными в различных сочетаниях обогатительными). Это касается сложных, мелко- и тонковкрапленных руд, трудно диагностируемых, прежде всего минералогическими методами. Дополняя прямые минералогические наблюдения, предлагаемая методика позволяет получить полную информацию по раскрываемости тонкодисперсных минералов. В частности, доказано, что с использованием гидравлической классификации минеральной смеси одной крупности (при равенстве и постоянстве плотностей) разделение будет происходить только по плотности зерен и количество осевшего в крупную фракцию каждого минерала при полном раскрытии их взаимных сростаний будет зависеть лишь от его плотности, а при неполном – от плотности и полноты раскрытия. Ю.С. Кушпаренко теоретически обоснованы (на примере технологической оценки обогатимости Sn и Ta-Nb руд) условия гравитационного разделения минеральных смесей и предложены границы разделения руд разной крупности на гравитационных

аппаратах, способы прогнозирования возможности разделения минеральных частиц, сростков тяжелых и легких минералов. Им доказана эффективность тонкого грохочения в схемах обогащения руд с тяжелыми ценными тонковкрапленными минералами, позволяющего снизить их переизмельчение, нагрузки на мельницы, улучшить процесс обогащения шламового материала и флотацию мелких частиц (< 40 мкм), выделенных гидравлической классификацией. Определены условия реализации тонкого грохочения (0,5...0,07 мм) на основе отсадки: достигнуто увеличение удельной производительности в 1,5–2 раза в сравнении с вибрационными грохотами, на порядок уменьшились износ сетки, расход электроэнергии в 3–4 раза, воды на 25–30%, уровень шума и вибрации. В конечном итоге, контроль за изменением количественных значений минералого-технологических параметров обогащения в связи с использованием метода минералогической технологии позволяет более глубоко оценивать эволюцию ТС минералов.

### ***Современные минералого-технологические разработки по комплексному извлечению полезных компонентов, использующие различные особенности ТМ минерально-го сырья***

Это направление становится стратегическим в развитии минерально-сырьевой базы России в XXI в. [20-21 и др.]. ИЗОИТКО В.М. и ЩИПЦОВ В.В. [21] на основе анализа минерально-сырьевой базы страны предлагают выделять в зависимости от форм нахождения полезных компонентов следующие типы комплексных месторождений, руды которых содержат:

- 1) один главный рудный (или нерудный) минерал, содержащий несколько ценных примесей (скарновый халькопирит – Cu, Au, Ag, Se, Te и др., грейзеновый вольфрамит – W, Nb, Ta, Sc);
- 2) несколько ценных рудных (нерудных) минералов (апатит-нефелиновые, сульфидные Cu-Ni руды);
- 3) совокупность используемых рудных и нерудных минералов и пород (скарновые шеелитовые – шеелит + мрамор, Ковдорский массив ультраосновных пород – титаномагнетит, бадделеит, халькопирит, апатит, флогопит, вмещающие оливиниты и меллилиты);
- 4) нерудное многокомпонентное сырье (керамические пегматиты Чупино-Лоухского района, Шабровское месторождение тальк-магнезитовых пород, соли Кара-Богаз-Гола и др.);
- 5) ценный минерал и горючее ПИ (Ягерское нефтетитановое месторождение).

**Перспективы освоения минеральных ресурсов России связаны, прежде всего, с развитием ее различных провинций, в которых комплексность ПИ определяется их минерально-сырьевой специализацией.** Так, в Мурманской области [20] – крупнейшей редкометалльной провинции, наряду с Fe, Ni, апатитом, слюдами, именно редкие элементы определяют ее специализацию (АО «Севредмет» и «Ковдор-ГОК»). Месторождения Ловозерское (Nb, Ta, Zr, REE<sub>Ce</sub>), Колмозерское (Li, Cs), Васин-мыльк (Cs, Li), Сахарйорк (Zr, Y), Плоскогорское (Yb, Y, Ta), связанные с плутонами нефелиновых сиенитов, щелочных гранитов, редкометалльными и редкоземельными пегматитами, карбонатитами, являются уникальными. По промышленной значимости в регионе выделяются 6 геолого-промышленных типов (ГПТ) месторождений редких металлов: I – редкометалльно-пегматитовый, II – редкометалльно-карбонатитовый, III – редкометалльно-щелочно-метасоматический, IV – миаскитовый, нефелин-сиенитовый, V – ультраагпаитовый нефелин-сиенитовый, VI – россыпной. Целесообразно выделение VII ГПТ – редкометалльно-щелочно-гранитного типа. Разрабатываются V и отчасти II типы. *Перспективность разработки связана с необходимостью углубленных минералого-технологических исследований.* В этой же провинции весьма перспективны исследования и разработки редких металлов литофильной и сидеро-халькофильной ориентации (REEY, Zr, Sr, Se, Hf, Ga, V, Te, Cd, Re).

**Особое место сегодня в стратегии комплексного использования и развития минерально-сырьевой базы нашей страны занимают именно редкие металлы [20].** Оценивая состояние и перспективы развития технологии переработки редкометалльных руд, специалисты ВИМСа Соколов Ю.Ф., Кушпаренко Ю.С., Тютюнник Н.Д. и др. [20] отмечают, что производство и потребление редких металлов – показатель промышленной и интеллектуальной мощи страны, поэтому применение их в развитых странах увеличилось в несколько раз. *Большинство месторождений редких металлов России, подготовленных к промышленному освоению, высококомплексны, но в сравнении с зарубежными аналогами бедны по содержанию полезных компонентов и характеризуются тонкой вкрапленностью минералов, склонных к переизмельчению, близостью физических и химических свойств.* Переработка их экономически целесообразна только при максимальном использовании основных и попутных полезных компонентов, что обеспечивается новыми нетрадиционными технологическими решениями: *радиометрическим обогащением крупнокускового материала; селективной флотацией тонких (<20 мкм) частиц, увеличившей на 15–20% извлечение полезных компонентов; сухой магнитной сепарацией в поле высокой напряженности исходных руд с извлечением (рост на 20–30% по сравнению с гравитацией) слабомагнитных редкометалльных минералов; применением химико-металлургических методов в новых направлениях.* Здесь же успешно используются методы предварительной обработки минералов для изменения их физико-механических и химических свойств – *селективная магнетитизация сильно-*

магнитными тонкодисперсными веществами, ультразвуковая, электрохимическая, термическая и реагентная обработка. Авторами также предложены новые технологические решения для некондиционных продуктов обогащения с учетом особенностей их ТМ.

Наш опыт изучения различных генетических типов Fe, Mn, а также Cu-Mo руд порфирирового типа свидетельствует о том, что методами ТМ с использованием онтогенетического подхода и тонкого технологического эксперимента и современных физико-химических методов анализа возможна всесторонняя оценка комплексности руд. При этом важно учитывать иерархическую систематику дискретного состояния вещества ЕГТС в природных геологических и технологических системах в ряду образований [22]: *минерал – микроминерал – квазикристаллы – фуллерены – аморфное вещество – коллоиды – наночастицы – кластеры*. Это позволяет по-новому подойти к минералого-технологической оценке комплексности, экологичности ПИ и отходов, разработке нестандартных методик их оценки, технологии добычи и обогащения; обеспечить разработку экономо-экологических технологий получения новых нетрадиционных видов МС (цеолиты, сапонит, полевые шпаты, дистен, гранаты и др.), постоянно расширяя области их применения.

А.В. Бортниковым и А.Д. Самуковым [23] показано, что *результаты сверхтонкого измельчения зависят от способов и режимов измельчения, соотвествующих структурным особенностям измельчаемых материалов*. При этом активация обрабатываемой поверхности зависит не столько от продолжительности измельчения, сколько от способа дезинтеграции и интенсивности процесса. Результаты сравнительных исследований по использованию обычных шаровых мельниц и энергонапряженного типа (струйных, планетарных мельниц, дезинтегратора-активатора и др.) показали, что в схемах подготовки МС к последующей флотации и гидрометаллургической переработке **проявляется эффект механической активации, вызывающий изменение ТСМ**. Рентгенорадиометрическими методами доказано, что при механообработке твердых тел происходит изменение кристаллической решетки поверхностных слоев и образование аморфного слоя с отличными от основной матрицы физико-механическими свойствами. Так, при использовании газоструйного измельчения с горячим энергоносителем для обработки W-Mo руд Тырнаузского месторождения перед автоклавно-содовым выщелачиванием **за счет термохимической активации большая часть нерастворимого сульфида Мо в концентрате перешла в окисленную форму**. Это позволило в совокупности с активацией поверхности минералов повысить извлечение Мо с 86 до 95–97%. Весьма труднообогащаемые комплексные барит-полиметаллические руды Жайремского месторождения при значительных запасах не дают высокого извлечения Pb и Zn по многостадийной флотационной схеме. Л.Б.Чистовым и др. [21] в Гиредмете предложена новая технология переработки, учитывающая следующие минералого-технологические характеристики: – *разнообразие минерального состава минералов и сложные сростания сульфидов, затрудняющие их разделение*. Помимо основных промышленно-ценных минералов (сфалерита, галенита, барита) в существенном количестве находятся другие сульфиды, окислы и гидроокислы, сульфаты, полевые шпаты). *Разделение механическими методами тонких и тесных прорастаний – пойкилитовый тип по Б.П. – малоэффективно*. *Черновые коллективные галенит-сфалеритовые концентраты технологически и экономически эффективнее перерабатывать гидрометаллургическими методами, особенно автоклавным с отдельным получением металлического Pb и Zn;*

– *мелко- и тонкозернистость, сложная морфология выделений и типов сростаний сульфидов (0,005–0,5 мм; до 90% из них – тесно сростшиеся агрегаты и скопления с густой вкрапленностью в виде линз, гнезд, полос и прожилков в десятых долях и целых мм);*

– *крупные выделения барита с особыми технологическими свойствами*. Сульфиды и барит за счет преобладания такситовых текстур при дроблении в виде крупных агрегатов извлекаются гравитацией в грубые коллективные концентраты. Барит, отличающийся от сульфидов по электропроводности и флотационным свойствам выделяется из коллективного в самостоятельный концентрат.

Предложенная авторами схема обогащения обеспечивает: 1) *совместную переработку всех разновидностей руд*; 2) *комплексное извлечение всех полезных компонентов с высокими технологическими показателями (извлечение Pb 67,6–77,5%, Zn 87,1–85,7%, BaSO<sub>4</sub> –48%)*; 3) *существенное снижение объема руды, подвергаемой тонкому измельчению, что дает большой экономический эффект*; 4) *значительное сбрасывание пустой породы (22–37% от исходной руды) в голову процесса в отвальные хвосты*; 5) *применение ксантогенатов вместо сильно токсичных флотореагентов, резко улучшающее экологическую безопасность предприятия*.

Л.К. Яхонтова [21] справедливо замечает, что **для выбора экономически выгодной биотехнологии руд необходимо**: 1) *исследование тонких особенностей конституции рудных минералов с выявлением типов руд разной биотехнологической ориентации*, 2) *проведение специального картирования месторождения*. Согласно современной концепции, взаимодействие минерального субстрата с микроорганизмами, является донорно-акцепторным процессом: микроорганизмы – окислители структур минералов (акцепторы энергии), а минерал (донор энергии), подвергающийся деградации и обеспечивающий жизнедеятельность организмов. Чем выше донорное качество минералов, тем интенсивней их деструкция и биологическая переработка руд. Теоретически устойчивость минерала при окислении определяется «работой выхода» электронов из его структуры (чем больше работа, тем труднее «выход»), что обусловлено тонкими особенностями конституции

минералов. К примеру, при извлечении Au из упорных пирит-арсенопиритовых руд прогнозировать результаты их выщелачивания позволяет такие экспериментально определяемые свойства сульфидов, как тип проводимости, величины электродных потенциалов и полупроводниковые свойства – электрохимические потенциалы ( $\mu$ ), концентрация ( $n$ ) и подвижность ( $Un$ ) носителей, электродвижущая сила (ТЭДС). Так, при бактериальном выщелачивании проб арсенопирита электронного типа проводимости из месторождений Тетюхе, Тырнауз, Зармитан (Узбекистан), Депутатское, Дружба и Укачилкан (Якутия) установлена прямая зависимость извлечения Fe (Au) от величин  $Un$  и ТЭДС и обратная от  $\mu$  и  $n$  сульфоарсенида. Дырочный и смешанного типа проводимости арсенопирит характеризуется иными полупроводниковыми свойствами, в частности более высокой «работой выхода» электронов и более высокой деструктурирующей энергией. Второй пример касается бактериального обогащения нерентабельных для традиционных технологий высококаолинизированных бокситов, когда процесс обуславливается конституционной спецификой каолинита – степенью структурной упорядоченности, с размером структурных блоков и их повторяемостью (самоподобием) в слоях (фрактальность), со скоростью проникновения органики в структурном пространстве (интеркаляция). Эти зависимости были получены при бактериальной деструкции каолинита из Просановского, Дубровского и Глуховецкого месторождений Украины и использованы при бактериальной обработке проб силикатными бактериями забалансовых бокситов из месторождений Красный Октябрь, В. Аят (Казахстан) и С. Онега. В результате увеличилось отношение  $Al_2O_3/SiO_2$  в пробах с 3 до 7 (Красный Октябрь) и с 5 до 10 (В.Аят). Бокситы С. Онеги из-за высокой разупорядоченности каолинита обогатить не удалось.

Как показал О.А. Толканов [21], изучая вещественный состав и его влияние на технологические свойства «хромовых концентратов» – обогащенных и необогащенных мелкозернистых Cr руд различных генетических типов ряда уральских месторождений, представляется перспективной разработка на их основе комплексных технологий производства Cr сплавов и сталей на ЧЭМК.

### ***Выявление и создание новых видов МС с учетом наноминералогии (размерного фактора индивидов) и разработкой альтернативных технологий***

***В организации системы рудоподготовки и выбора наиболее эффективных методов сепарации ПИ важна оценка типоморфных признаков и свойств минералов, определяющих минералого-технологические особенности типов и сортов руд по глубине и экономичности их переработки.*** Чтобы учесть динамику изменения свойств за счет внешнего энергетического воздействия, в том числе направленного на повышение степени их контрастности в технологическом режиме, необходимо учитывать, что ТС минералов формируются в широком природно-технологическом гранулометрическом спектре ЕГТС как на стадии рудоподготовки, так и в различных узлах схемы обогащения. Ведущим фактором здесь выступает, прежде всего, крупность измельчения руд [23], верхний предел которой в начале XX в. составлял 1 мм, в 30-е годы для всех типов руд он был снижен на порядок – до 100 мкм, а в настоящее время многие руды измельчаются до 50 мкм, т.к. существенно ухудшились их текстурно-структурные признаки. Суммарная поверхность измельченной руды при переходе 1мм → 100 мкм крупности возрастает на 2 порядка, а при снижении линейных размеров до 50 мкм она увеличивается уже на 4 порядка (преодолевается качественный барьер). Изменения связаны с вовлечением все большего количества «труднообогащаемых руд» с неблагоприятными характеристиками: тонкозернистые со сложными сростаниями минералов и текстурами, обогащаемые с большим количеством шламов (частицы < 20–10 мкм), не имеющих эффективных методов обогащения. В этих рудах ассоциации минералов имеют близкие ТС и обуславливают низкую их контрастность при сепарации. Например, ассоциации хризоколлы, халькантиста, брошантита, полевых шпатов и кварца затрудняют флотуемость окислов и сульфидов ряда Cu-Mo и Cu руд [21]. При тонком измельчении (< 44 мкм) могут значительно изменяться природные признаки ПИ – морфология, гранулометрия и конституция минералов, вплоть до появления новообразованных фаз, явлений аморфизации, псевдоморфизации, полиморфизма [10]. Преобразования минералов при измельчении обычно начинается и заканчивается под воздействием нагрузок (тектонических в природе и механических в измельчительных аппаратах), обуславливая различную степень их диспергированиях). **В конечном итоге, новые подходы к изучению и оценке МС с учетом тонкого технологического эксперимента способствуют созданию новых технологий их переработки и расширению областей использования.**

Как уже подчеркивалось выше, учет в природных геологических и технологических системах иерархической систематики дискретного состояния вещества, позволяет по-новому подойти к минералого-технологической оценке комплексности, экологичности ПИ и отходов, разработке нестандартных методик их оценки, технологии добычи и обогащения; обеспечить разработку экономо-экологических технологий получения новых нетрадиционных видов МС. Н.П. Юшкин [24] справедливо заметил, что «...минералогия, раскрывая тайны мельчайших минеральных индивидов и минеральных структур, не только далеко раздвинет границы минерального мира, но и внесет весомый вклад в познание ультрадисперсного состояния вещества». Определяя тенденции развития минералогии на современном этапе, он подчеркивает значение интервенции минералогического познания во все области естествознания, в микромир, развитие таких направлений, как микро- и

наноминералогия. Минералогия активно входит в понятия пограничья минерального мира – структурно-конституционные и пространственно-временные. Этому способствует мощный технический прогресс в развитии прямых методов структурных и морфологических исследований, особенно различных видов микроскопии (электронной, туннельной, атомно-силовой), позволяющих исследовать отдельные атомы и их мельчайшие закономерные группировки. «Расширяются и расплываются границы представлений о дисперсных объектах. К ним сегодня относятся не только фазовоиндивидуализированные малые и сверхмалые частицы с отчетливыми поверхностными ограничениями, но и внутрифазные структурированные элементы (многоядерные соединения, молекулярные и надмолекулярные группировки, кластеры и т.п.), кратко живущие структурные ансамбли, биологические структуры соответствующих размеров и даже продукты нано- и микроинженерии ...» [25]. К наиболее характерным проявлениям «наномира» относится [26] следующие характеристики:

- проявление нетрадиционных видов симметрии и особых сопряжений границ раздела, конформаций с динамически перестраиваемой структурой;
- доминирование над процессами искусственного упорядочения явлений самоупорядочения и самоорганизации, как проявления матричного копирования и особенностей синтеза в неравновесных условиях;
- высокая электрическая, магнитная и каталитическая (химическая) избирательность поверхности ансамблей на основе наночастиц, включая композиции неорганической и органической природы;
- особый характер протекания процессов передачи энергии, заряда и кофигурационных изменений с низким энергопотреблением, высокой скоростью и носящих признаки кооперативного синергетического процесса.

Следует иметь в виду, что *проявление новых свойств и необычных характеристик у наноструктурированных материалов в основном связывается тремя причинами:*

1) с каждым свойством вещества связана характеристическая или критическая длина, и основные физические и химические свойства меняются, когда размеры твердых тел становятся сравнимыми с характеристическими длинами, большинство из которых лежит в нанометровом диапазоне;

2) возникновение размерных эффектов, как комплекса явлений, связанных с изменением свойств вещества вследствие собственно изменения размера частиц и одновременного возрастания доли поверхностного вклада в общие свойства системы;

3) возрастание роли поверхности частицы по сравнению с ее объемом в наноразмерных системах, являющейся определяющей характеристикой в изменении свойств вещества.

Считается, что поверхность твердого тела представляет собой особый мир, где проявляются не только твердотельные свойства, но также свойства жидкости и газовой фазы. Изменяются при этом симметрия поверхностной фазы или межфазных границ, повышается энергия по сравнению с внутренней частью твердого тела. Поэтому, свежесколотые поверхности имеют большую энергию и химическую реакционную способность, что четко фиксируется в изменении удельной поверхностной энергии (избыток поверхностной энергии, отнесенный к единице площади). Последняя увеличивается обратно-пропорционально размеру твердого тела, поэтому микро- и наночастицы будут иметь наибольшую энергонасыщенность и реакционную способность. Важным фактором оценки раскрытия сростаний минералов ПИ в связи с изменением размера их частиц при измельчении и эффективности процессов сепарации выступает также величина удельной поверхности. Следовательно, изменение размерного фактора в конечном итоге приводит к кардинальному изменению физических, химических, в целом технологических, и других свойств наноматериалов. Именно поэтому принцип «размер – свойства» лежит в основе современных нанотехнологий. Методы получения наноминералов (плазменный; осаждение из газовой фазы, включая диссоциативную фотосорбцию; синтез из гелевых растворов; электроосаждение; ударное и электроимпульсное измельчение; природное образование) становятся составной частью технологии комплексной переработки природного и техногенного МС. Огромные возможности энергии поверхностных процессов просматриваются в адсорбционных методах сепарации, базирующихся на кристаллохимических и кристаллофизических процессах в гетерогенных системах при различных воздействиях. Серия методов направленного изменения технологических свойств обеспечивает повышение эффективности технологий их обогащения, прежде всего, нанотехнологий. Эффективно используются многие приемы ТМ при изучении вещественного состава руд и различных нетрадиционных видов МС в связи с разработкой нанотехнологий по извлечению полезных компонентов (Au, Pt, сульфиды, минералы глин, цеолитов и др.). *За нанотехнологиями будущее нашей науки и практики.*

### ***Минералого-геохимическое изучение и оценка техногенных МПИ с разработкой комплексных решений по утилизации отходов для получения новых видов МС***

*С.Т. Бадалов, подчеркивая особо геохимические методы изучения комплексности руд (роль технологической геохимии), справедливо замечает [21], что «проблема комплексного использования из руд всех ценных элементов заключается не только в их извлечении из специализированных концентратов, но и при попутном извлечении их из всех других минералов-носителей. Только в этом случае, т.е с учетом*

**всех форм нахождения и распределения каждого ценного элемента в рудах, проблему комплексности использования руд можно считать решенной».** Именно комплексный минералого-геохимический и технологический подход к изучению, оценке и переработке различных видов МС является оптимальным в решении многих эколого-экономических проблем и прежде всего на ГОКах.

В.Г. Моисеенко и др. [21] на основании комплексной переработки отходов горнодобывающих предприятий Приамурья (сложного минерального состава, строения – морфологии и granulometрии выделений, геохимии, пролежавших много лет и претерпевших порой существенные минералого-технологические изменения за счет окисления, уплотнения, переотложения и др. явлений) разработана разветвленная технология (с полным извлечением Au, платиноидов, Ag, Hg, радиоактивных минералов, кварца и др.), включающая следующие блоки извлечения: *свободного и связанного Au и других компонентов в коллективный гравитационный концентрат* → *выщелачивание Au из вторичных иловых фракций, образовавшихся при переизмельчении части отходов на стадии высвобождения связанного Au*, → *пирогидрометаллургия и пирометаллургия концентратов с получением сплавов Дорэ, ртути, платиноидов.* Технология экологически безопасна, т.к. переработка ведется в закрытой системе с многократным использованием технологических вод и растворов.

Л.Г. Виноградова [21], изучая отходы Орловского ГОКА, перерабатывающие комплексные W-редкометалльные руды (грейзенизированные граниты) месторождения Спокойное, рассматривает сформированное крупное техногенное МПИ. Изучение песков и донных осадков хвостохранилища атомно-абсорбционным и количественным спектральным анализами показало, что они, как и исходные руды, обогащены (г/т) W – 1300, Bi – 77, Pb – 80, Zn – 300, Nb – 200, Cd – 8, Be – 200, значительно превышая их кларки. Обнаружена определенная закономерность в распределении элементов. Так, Li, Be, Ga, Mn, Zn, входящие в минералы с небольшой плотностью – берилл, полевой шпат, слюды, гидроокислы Mn, распределены по хвостохранилищу относительно равномерно, образуя лишь отдельные участки, обогащенные Li и Be. Вторая группа включает W, Nb, Y, Bi, Pb, образующие тесные корреляционные связи между собой, – это элементы, входящие в минералы с очень высокой плотностью, – вольфрамит, Pb-Bi-сульфосоли, штольцит, русселит, галенит. Их содержание повышено в непосредственной близости от сброса пульпы в песках образованного намывного пляжа и здесь же заметно увеличение их содержания с глубиной. Постепенное выравнивание их содержания на всю глубину прослеживается по мере продвижения к отстойному пруду в целом уменьшение их общего содержания, а затем вновь резко увеличение в донных осадках пруда. Таким образом прослеживаются определенные закономерности в распределении минералов с учетом их конституции, свойств и granulometрии, обуславливая их перенос и накопление. Однако, по мере старения осадков происходит постепенное растворение и окисление всех минералов в зоне гипергенеза с переходом элементов в легкоподвижные формы. Например, заметно повышается содержание Bi и W в воде хвостохранилища, а также в почвах по берегу ручья за счет просачивания сквозь дамбу. При этом содержание наиболее опасных ионно-подвижных форм рудных элементов в почвенном горизонте на порядок превышает содержание их в почвах, не подверженных влиянию хвостохранилища. Несомненно, возможное использование такого техногенного МПИ потребует перед разработкой технологии обогащения лежалых хвостов предварительного детального исследования вновь образованных форм нахождения всех рудных элементов. Следует согласиться с мнением А.В. Богдановича [21], что на большинстве ГОКов возможно существенное повышение комплексности использования МС с одновременным ростом рентабельности всего производства в целом. Здесь перспективны два направления: попутное извлечение благородных металлов и использование с разработкой соответствующих технологий для отвальных продуктов передела – различного рода балластных и строительных материалов (щебня, цемента, каменных блоков, стекловаты, аглопорита, каменного литья и т.д.). Кроме экономической выгоды, повышение комплексности использования руд способствует улучшению экологии на ГОКах и в целом в районах их нахождения.

## ЛИТЕРАТУРА

4. Ревнивцев В.И. Роль технологической минералогии в обогащении полезных ископаемых // ЗВМО. 1982, вып. 4. С. 4–20.
5. Пирогов Б.И. Роль минералогических исследований в обогащении руд // Минерал. журнал. 1982. № 1. С. 81–92.
6. Изютко В.М. Технологическая минералогия и оценка руд. СПб.: Наука, 1997. 582 с.
7. Щицов В.В. Технологическая минералогия промышленных минералов Карелии // Минералогия, петрология и минералогия докембрийских комплексов Карелии. Петрозаводск: Карел. науч. центр РАН, 2007. С. 119–123.
8. Бискэ Н.С. Влияние регионального метаморфизма на технологические свойства графитоносных пород // Технологическая минералогия главнейших промышленных типов месторождений. Л.: Наука, 1987. С. 183–188.
9. Быдтаева Н.Г., Киселева Р.А., Милеева И.М. Предварительная оценка качества кварцевого сырья с целью прогноза его технологических показателей // Резулт. фонд. и прикл. иссл. по разраб. методик технолог. оценки руд металлов и промышл. минералов на ранних стадиях геол.разв. работ. Петрозаводск: Карел. науч. центр РАН, 2006. С. 112–119.
10. Данилевская Л.А., Раков Л.Т. Структурные примеси в кварце как важный критерий оценки качества кварцевого сырья и прогноза его технологических свойств // Резулт. фонд. и прикл. иссл. по разраб. методик технолог. оценки руд металлов и промышл. минералов на ранних стадиях геол.разв. работ. Петрозаводск: Карел. науч. центр РАН, 2006. С. 119–124.
11. Григорьев Д.П. Позиции онтогении минералов // ЗВМО, 1978. Ч. 107. Вып. 4. С. 407–415.

12. Руденко С.А., Иванов М.А., Романов В.А. Метаморфизм минералов – важное явление в истории их формирования // ЗВМО, 1978. № 6. С. 698–710.
13. Пирогов Б.И., Поротов Г.С., Холошин И.В., Тарасенко В.Н. Технологическая минералогия железных руд. Л.: Наука, 1988. 304 с.
14. Пирогов Б.И. Онтогенический метод в познании технологических свойств минералов // Проблемы онтогении минералов. Л.: Наука, 1985. С. 22–30.
15. Григорьев Д.П. Соотношение технологической минералогии с сопредельными отраслями знания // Онтогения минералов и технологическая минералогия. Киев: Наукова Думка, 1988. С. 11–15.
16. Григорьев Д.П. Рассуждения о минералогии. Сыктывкар: Геопринт, 1998. 88 с.
17. 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.
18. Юшкин Н.П. Наноминералогия: объекты, функции, перспективы // Минералогическое общество и минералогическая наука на пороге XXI века. СПб.: Мин. об-во при РАН, 1999. 20 с.
19. Котова О.Б. Поверхностные процессы в тонкодисперсных минеральных системах. - Екатеринбург: УрО РАН, 2004. 194 с.
20. Сидоренко Г.А. Современный фазовый анализ как средство оценки качества и обоснования путей технологической переработки минерального сырья // Обогащение руд. 1996. № 1. С. 32–35.
21. Ожогина Е.Г., Рогожин А.А. Применение комплекса минералого-аналитических методов для технологической оценки руд черных и цветных металлов // Разведка и охрана недр. 2005. № 4. С. 33–36.
22. Кушпаренко Ю.С. Минералогическая технология – новое направление изучения вещественного состава минерального сырья. М.: РИЦ ВИМСа, 1997. 40 с.
23. Стратегия использования и развития минерально-сырьевой базы редких металлов России в XXI веке // Тез. докл. Международ. симпозиума. М.: Изд. ВИМС МПР, 1998. 384 с.
24. Минералогия – основа использования комплексных руд // СПб.: Мин. об-во при РАН, 2001. 218 с.
25. Туресебеков А.Х., Конеев Р.И., Каширский С.А., Ахмедов А.М. Дискретное состояние вещества в рудных и техногенных системах // Минералогическое общество и минералогическая наука на пороге XXI века. СПб.: Мин. об-во при РАН, 1999. С. 174–175.
26. Ревнивец В.И. Рудоподготовка как новое направление горных наук // Основные направления развития техники и технологии обогащения ПИ. Л., 1983. С. 3–22.
27. Наноминералогия. Ультра- и микродисперсное состояние минерального вещества. СПб.: Наука, 2005. 581 с.
28. Лучинин В.В. Индустрия наносистем. Системный подход. // Дополнение к книге Ч. Пула, Ф. Оуэнса Мир материалов и нанотехнологий. М.: Техносфера, 2005. С. 319–327.
29. Конеев Р.И. Наноминералогия золота эпитеpmальных месторождений Чаткало-Кураминского региона (Узбекистан). СПб.: DELTA, 2006. 206 с.

## **РОЛЬ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ ПРИ ОЦЕНКЕ МНОГОЦЕЛЕВОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ИНДУСТРИАЛЬНЫХ МИНЕРАЛОВ РЕСПУБЛИКИ КАРЕЛИЯ**

***Щипцов В.В.***

Институт геологии Карельского НЦ РАН, г. Петрозаводск

### ***Введение***

За длительный период изучения индустриальных минералов Карелии выполнены геологические исследования различных видов (групп) месторождений и проявлений полезных ископаемых. В течение многих лет в Институте геологии КарНЦ РАН проводится систематическое изучение вещественного состава и технологических свойств индустриальных минералов Карелии. Этот научный потенциал и практический опыт большого коллектива исследователей и положен в основу анализа состояния и прогноза потенциальных возможностей продуктов обогащения индустриальных минералов Республики Карелия для многоцелевого использования в различных отраслях народного хозяйства.

Систематизация является неотъемлемой частью динамической оценки состояния запасов или ресурсов и обоснования стратегий их разработки с учетом критерия доступности запасов (minerals availability), т.е. доступность минеральных ресурсов в системе «общество – минеральные ресурсы», характеризующее возможность их эффективного и безопасного использования в зависимости от состояния ресурсов, потребности в них и достигнутого технологического уровня [1].

В общей схеме информационных потоков важное место занимают базовые ресурсы результатов научно-исследовательских работ в области геологии, технологической минералогии, обогащения индустриальных минералов [2] и создания на их основе строительных, технических и другого назначения материалов.

Мировой рынок индустриальных минералов весьма динамичен. К сожалению, в России, как и в бывшем СССР, до сих пор по отношению ко многим минеральным типам определяется их второстепенная роль. В настоящее время в области добычи, переработки и использования индустриальных минералов сложилась неблагоприятная картина в целом для нашей страны. Анализируя данные по экспорту и импорту минерального сырья, приходим к выводу, что Россия выступает в роли сырьевого придатка, поставляет на мировой рынок свои сырьевые ресурсы и закупает продукты их переработки для собственных нужд. В то же время индустриальные минералы традиционно относились к одному из приоритетных направлений экономики большинства развитых стран мира.

Разработка новых технических решений и нетрадиционных технологий обогащения руд промышленных минералов с целью обеспечения высокого уровня извлечения полезных минералов и комплексного использования сырья, сопоставимого с мировым уровнем, является важной научной и практической задачей.

В исследованиях по разработке новых технологий обогащения руд Карелии очень важный акцент делается на комплексный подход к применению минерального сырья, что может быть положено в обоснование стратегии освоения минерально-сырьевых ресурсов Республики Карелия. Эту задачу необходимо решать с учетом современного состояния и эффективности применения минерального сырья в различных отраслях промышленности.

### ***О понятии комплексных месторождений индустриальных минералов***

Уже прошло семь десятилетий с момента введения в научный и производственный оборот акад. А.Е. Ферсманом [3] понятия «комплексного использования сырья». А.Е. Ферсман наметил основные типы горнопромышленного комбинирования – это закономерное сочетание полезных ископаемых в одном районе, но не в одном и том же рудном теле; закономерное сочетание нескольких полезных веществ в одном и том же минералогическом теле; комбинированное использование различных ископаемых тел определенного района; комбинированное использование различных производительных сил данной территории; межрайонное промышленное комбинирование. В этой статье нелишне будет напомнить слова А.Е. Ферсмана: «Комплексная идея есть идея в корне экономическая, создающая максимальные ценности с наименьшей затратой средств и энергии, но это идея не только сегодняшнего дня, это идея охраны наших природных богатств от их хищнического расточения, идея использования сырья до конца, идея возможного сохранения наших природных запасов на будущее. Эта идея дает максимально эффективное использование производительных сил, открывая пути для приложения самых высоких технических методов, и, вместе с тем, группируя предприятия не только по типу продукции, но и по типу технологических процессов и свойствам местного сырья» [3]. За этот прошедший период выполнен и опубликован огромный объем теоретических и прикладных работ по геологическим, материаловедческим, технологическим, экологическим, социальным и экономическим аспектам проблемы. Создалась очень благоприятная почва для систематизации полученных материалов в междисциплинарном обобщении.

В последние годы в научном и прикладном аспектах природно-ресурсная значимость земных недр существенно повышается за счет комплексного подхода к освоению всей совокупности ресурсов недр [4, 5, 6]. Это повышает актуальность и значимость исследования, оценки и повышения эффективности недропользования.

Территория Карелии представляет собой потенциально значимую минерально-сырьевую область. Особенно актуальным представляется новый взгляд на оценку потенциала с позиций комплексного освоения. Необходимо определить, что к комплексным месторождениям индустриальных минералов относятся те руды, из которых на данном этапе экономически выгодно и технически возможно извлечь несколько ценных минералов (или компонентов), используемых в различных областях промышленного производства: огнеупорное, керамическое, стекольное, химическое, строительное и т.д. Характерной чертой современного этапа освоения недр становится вовлечение в промышленную сферу руд новых, включая новые типы проявлений, и малых месторождений. В определенных случаях такие объекты характеризуются сложным вещественным составом и трудной обогатимостью при традиционном подходе. Значимыми и приоритетными становятся исследования, направленные на повышение комплексности использования минерального сырья, полноты извлечения полезных компонентов и получение новых нетрадиционных видов продукции.

В зависимости от форм нахождения полезных компонентов выделяются различные типы комплексных месторождений или проявлений [7]. Примерами таких типов могут служить:

1. один главный индустриальный минерал, содержащий несколько ценных примесей;
2. два или более ценных индустриальных минералов;
3. совокупность используемых рудных и индустриальных минералов и горных пород;
4. индустриальное многокомпонентное сырье;
5. индустриальное полисортное сырье многоцелевого использования;
6. техногенные месторождения.

Особенности изучения и переработки перечисленных руд различны. Формирование эффективной системы недропользования на основе комплексного освоения и использования всей совокупности ресурсов недр относится к сложному многоэтапному и непрерывному процессу, основывающемуся на глубоких теоретических, методологических исследованиях, обобщениях, моделировании и практических проработках, диагностики, координации, мониторинга и коррекции. Все это требует пересмотра традиционных подходов и понимания многих экономических категорий, принципов, методов, оценок [8].

Таким образом, совершенно неслучайно основные задачи и результаты исследований связываются со следующими основными целями:

- комплексная технолого-минералогическая оценка индустриальных минералов Карелии и усовершенствование технологических схем управления качеством с использованием опыта Норвегии, Финляндии и Швеции;
- обоснование минерально-сырьевой базы для использования в различных отраслях промышленности – огнеупорной, стекольной, керамической, строительных материалов.

### ***Структурная классификация использования индустриальных минералов Карелии***

Принципиальное значение приобретает систематика и разработка классификации промышленных минералов и горных пород Карелии на основе важного критерия "конечный продукт использования" [9, 10]. Создание иерархической структурной классификации использования индустриальных минералов и горных пород Карелии по конечному продукту позволяет использовать потенциальные возможности минерально-сырьевой базы Республики Карелии более конкретно и экономически обосновано в сопоставлении с мировыми стандартами. Подобная разработка включает в себя комплект материалов в бумажном и электронном виде – это необходимый инструмент для принятия правильных решений в определении выбора объекта для постановки поисково-оценочных работ или организации добычи определенных видов полезных ископаемых индустриальных минералов и горных пород. В обобщенной форме это имеет следующую структуру:

1. Общие сведения, включающие в себя в первую очередь название месторождения, административный район, карту с координатами и место расположения.

2. Геологическая характеристика – генетический тип месторождения, геологическая формация, возрастные данные изотопного анализа, схемы, планы, рисунки, краткое геологическое описание залежи (залежей) полезного ископаемого (морфометрические параметры и др.).

3. Характеристика руды или полезного ископаемого, представленного горной породой – минеральный и химический составы, запасы или ресурсы, среднее содержание полезного компонента

4. Результаты аналитических исследований – силикатный анализ, ИКС, микрозонд, электронная микроскопия, ЭПР, ДТГ, РФА, лазерный анализатор частиц и др.

5. Определение типоморфных признаков первого и второго порядка, среди которых основными являются кристаллохимические особенности (химия монофракций, изоморфные примеси), гранулометрия и морфология минералов, текстурно-структурные особенности руды, физические свойства (плотность, твердость, цвет, магнитные и электрические и др.)

6. Обогащение – сведения о степени изученности, методах обогащения, характеристика концентратов (гранулометрия, химические характеристики и др.), области использования (соответствие ГОСТам, ТУ, рынок сбыта, ценовая динамика).

7. Библиография, включая отчеты, хранящиеся в государственных геологических фондах и в архиве Карельского НЦ РАН

В практике определены понятия для минерального сырья: а) традиционные – давно известные и используемые; б) нетрадиционные – те виды минерального сырья, полезные свойства которых были известны, но их практическое использование стало рентабельным благодаря разработке новых технологий; в) новые виды – ранее неизвестные минералы и породы, выявленные 10–20 лет, которые могут явиться по отношению к традиционным видам альтернативным источником сырья. В настоящее время накоплен материал по всем трем группам.

Большую долю в производственной сфере занимает минеральное сырье во всех отраслях строительства. Например, щебень, песок и гравий среди минеральных ресурсов относится к основному виду сырья. Нельзя представить нашу жизнь без дорог, мостов, улиц, кирпичей, бетона или без красок, стекла, пластика и т.п. Более чем 90% материала используется в производстве асфальтовой массы, 80% – в бетоне. Порошковый известняк относится к важной добавке в сельском хозяйстве, медицине и др. Эти материалы используются все более интенсивно, чтобы защитить окружающую среду – это эрозионный контроль, очистка воды, сокращение выбросов диоксидов серы.

Данные, приведенные в таблице 1, показывают значимость индустриальных минералов и горных пород, потенциал и перспективы которых в значительной доле не использованы в экономике Республики Карелия. Рыночные возможности очень широки, и они, как правило, связаны с оценкой нетрадиционного минерального сырья по использованию в различных областях и возможностью открытия нетрадиционных производств на территории Карелии за счет существующей минерально-сырьевой базы на основе упомянутого минерально-сырьевого комплекса.

## Основные области возможного использования индустриальных минералов и горных пород Карелии

Область промышленного использования	Основная продукция
Абразивная	Абразивные круги Абразивы в деревообработке Абразивы в детергентах Наждачная бумага Пасты, порошки, дробь
Газовая и нефтяная	Буровые растворы
Керамическая	Глазурь Глиняные керамические изделия Глушеное стекло Майолика Санитарная керамика Техническая керамика Тонкая керамика Фарфоро-фаянсовая посуда Эмаль
Медицина	Бактерициды Медицинское стекло Медицинские препараты
Металлургическая	Антипригарные покрытия Железистые окатыши Кремний, карбид кремния Металлургический порошок Огнеупоры (динас и др.) Очистка форм для отливок Сорбенты в гидрометаллургии Сплавы (железо-кремниевые, кремниво-магнезиальные и железо-кремниво-хромовые) Титановая губка Флюс Футеровочный материал Электроды для дуговой сварки
Охрана окружающей среды	Обработка поверхности озер, лесных массивов Очистка от газов Фильтрация воды
Пищевая	Корм для домашних животных Обработка продуктов и добавки Очистка зерна
Связь	Оптическое волокно
Сельское хозяйство	Агрохимические удобрения Борьба с вредителями (пестициды и др.)
Смешанные отрасли	Антикоррозийные средства Бытовые нагреватели и теплоаккумулирующие устройства Водоструйное оборудование (гранение и резание) Камины, тарелки и др. бытовые предметы Камнелитейные изделия (трубы, фасонное литье и др.) Косметика Лабораторная посуда Очистка днищ кораблей Пиленый камень Пробирный камень Сварка Смазки
Стекло	Бутылки (прозрачные и темные) Бытовое стекло Окрашенные стекла Спецстекло
Стройматериалы	Асфальт Бетон (жаростойкий и др. сорта) Бутовый камень Вяжущие (строительная известь, магнезиальные вяжущие и др.) Кирпич Минеральная вата Облицовочные плиты Огнеупорный кирпич Пескоструйный материал Песок, гравий Плитки для кровель и облицовки Прессованные изделия

	Силикатный кирпич Строительная керамика Цемент (различные сорта) Штукатурка Щебень
Химическая	Высокодисперсный кремнезем Высокоочищенный магнезит Катализатор Кормовые фосфаты Наполнители: бумажное производство, краски, лаки, резина, пластмассы, мастики и другие композиционные материалы Пигменты Поташ и сода Сорбент Термостойкий материал и др. Фосфорные удобрения Химстойкие материалы (кислотоупорный порошок и т.д.) Целлюлозно-бумажное производство Экстракционная фосфорная кислота
Электроника и оптика	Высоковольтный электрофарфор Кварцевые лампы (различные типы) Распределительные доски Слюдобумага Тонколистовая керамика для конденсаторов Электроизоляторы
Электроника и оптика	Изоляторы покровные и заливочные компаунды Конструкционные радиоэкранирующие материалы Оптические устройства Специальные оптические стекла Шлифование и полирование деталей кинескопов Электронные устройства

В связи с этим анализ и систематика потенциальной минерально-сырьевой базы на территории Республики Карелия за счет вовлечения нетрадиционных и новых видов минерального сырья представляются в современных условиях важными материалами для разработки прогноза развития направлений недропользования и связанных с ними горно-перерабатывающих узлов и новых промышленных производств.

### ***Технологическо-минералогические исследования индустриальных минералов Карелии***

На основе геолого-минералогических особенностей и технологических показателей месторождений индустриальных минералов Карелии определяются оптимальные параметры рудоподготовки и обогащения полезных ископаемых.

Признаки типоморфных особенностей минералов имеют два порядка [11]. Первый порядок – это признаки, зависящие от условий образования. К ним относятся химический состав, присутствие элементов-примесей, структура (параметры, дислокации и т.п.), конституция, структурно-текстурные особенности породы (морфологический тип текстуры, типы сростаний минералов, морфология и гранулометрия минеральных агрегатов), степень выветривания, поверхностные пленки и другие свойства минералов и горных пород. Второй порядок – это признаки, производные от первого порядка. К ним относятся физические и механические типоморфные свойства (цвет, прозрачность, контактная электризация, твердость, микротвердость, хрупкость, упругость, пластичность, пористость, сорбция, адсорбция, растворимость, реакционная способность, коэффициент анизотропии, люминесцентность, радиоактивность и др.).

На примерах конъюнктуры некоторых индустриальных минералов прослеживается картина современных тенденций в развитии техники и спроса на новые материалы. С развитием высоких технологий все более значимыми становятся минеральные продукты высокой чистоты, а это в свою очередь на примере Карелии влечет за собой интерес к индустриальным минералам Фенноскандинавского щита, часть из которых не играла значительной роли в недалеком прошлом (такие индустриальные минералы докембрия, как кианит, гранат, новые типы полевошпатовых проявлений, кварцевое сырье, мусковит из нетрадиционных источников, ильменит, тальк и др.).

В целом выделены два подкласса индустриального минерального сырья Карелии.

#### **Индустриальные минералы**

##### ***Элементы***

Алмаз С

Графит С

##### ***Сульфиды***

Пирит Fe<sub>2</sub>S

**Оксиды**

Ильменит	$\text{Fe}^{2+}\text{TiO}_3$
Кварц	$\text{SiO}_2$
Кварц, особо чистый	$\text{SiO}_2$
Магнетит	$(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}) \text{Fe}^{3+}\text{O}_4$
Хромит	$\text{Fe}^{2+}\text{Cr}_2\text{O}_4$

**Фосфаты**

Апатит	$\text{Ca}_5[(\text{F}, \text{OH}) \text{I} (\text{PO}_4)_3]$
--------	---

**Карбонаты**

Кальцит	$\text{CaCO}_3$
Доломит	$\text{Ca}, \text{Mg}(\text{CO}_3)_2$
Магнезит	$\text{MgCO}_3$

**Гидрокарбонаты**

Сода	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
------	---

**Сульфаты**

Барит	$\text{Ba}[\text{SO}_4]$
-------	--------------------------

**Фториды**

Флюорит	$\text{CaF}_2$
---------	----------------

**Алюмосиликаты**

Андалузит	$\text{Al}_2[\text{O I SiO}_4]$
Асбест (щелочной амфибол-асбест)	$\text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Fe}^{3+})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$
Биотит	$\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mn})_3[(\text{OH}, \text{F})_2 \text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$
Гранат (альмандин)	$\text{Fe}^{3+2} \text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$
Кианит	$\text{Al}_2[\text{O I SiO}_4]$
Мусковит	$\text{KAl}_2[(\text{OH}, \text{F})_2 \text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$
Полевой шпат, бариево-стронциевый	
Полевой шпат	$\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ и $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$
Сподумен	$\text{Li}, \text{Al} [\text{Si}_2\text{O}_6]$
Ставролит	$4 \text{Al}_2\text{O}_x[\text{SiO}_4]\text{AlFe}_2\text{O}_3(\text{OH})$
Тальк	$\text{Mg}_3[(\text{OH})_2 \text{I Si}_4\text{O}_{10}]$
Оливин	$(\text{Mg}, \text{Fe})_2[\text{SiO}_4]$
Тремолит	$\text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_5 \text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$

**Индустриальные горные породы****Метаморфические**

Блочный камень: гранатовый амфиболит, кварцит, мрамор и др.

Керамические пегматиты

Кварцит

Кровельные сланцы

Серпентинит

Тальковый камень

Шунгитовые высокоуглеродистые сланцы

Шунгитовые низкоуглеродистые сланцы

**Магматические**

Анортозит, нетрадиционный полевой шпат

Блочный камень: гранит, габбро-диабаз, габбронорит, диабаз и др.

Вулканиды (геллефлинта), нетрадиционный полевой шпат

Кварцевый порфир, нетрадиционный полевой шпат

Керамические пегматиты

Ладогалиты, нетрадиционный полевой шпат

Нефелиновые и щелочные сиениты, нетрадиционный полевой шпат

Пироксеновый порфирит

Рапакиви, нетрадиционный полевой шпат

**Осадочные**

Глины, керамические

Диатомит

Каолин

Карбонатные породы (известняки)

Охры природные

Песчано-гравийный материал

Валуны

## Сапропели

Практика обогащения полезных ископаемых показывает, что представления об идеальных кристаллах и минералах не могут служить основой для разработки новых технологий и технологических решений. Современный уровень исследований, в отличие от традиционных методов эмпирической оценки обогатимости руд, предполагает изучение взаимосвязи генезиса минералов и технологических свойств минеральных агрегатов. За последние годы накоплен обширный фактический материал по технологической минералогии руд различного состава, определено влияние изоморфизма поверхности, дефектов кристаллической решетки, текстурно-структурных особенностей минеральных комплексов на природу адсорбционных центров и другие свойства минералов, ответственных за их поведение в разделительных процессах.

На примере технолого-минералогического изучения минералов и руд Карелии установлено, что разнообразие геодинамических обстановок на протяжении длительного периода развития Фенноскандинавского щита и особенности структурно-вещественных комплексов определили типоморфные признаки. Эти свойства (характер оруденения, текстурно-структурные особенности, размер вкрапленности рудных и нерудных минералов, их состав, гранулометрическая граница раскрытия сростков, химический состав минералов и т. д.) являются основой для выбора технологии обогащения.

В соответствии с принятой методологией исследования проводились в двух направлениях:

- теоретическое предположение и экспериментальное изучение закономерностей изменения свойств минералов с целью интенсификации процессов обогащения;
- выбор и научное обоснование технологий обогащения на основе изучения закономерностей селективного разделения парагенетических ассоциаций промышленных минералов.

Одним из перспективных направлений развития технологии обогащения является разработка и обоснование способов и методов изменения природных свойств минералов с целью повышения технологических показателей. Использование термических, радиационных, химических и других видов энергетического воздействия на минералы является важнейшим современным направлением технологической минералогии. Преобразование свойств минералов в заданном направлении позволяет не только изменять обогатимость руд, но и создавать новые процессы извлечения полезных компонентов.

В развитие этого научного направления изучена возможность повышения технологических показателей обогащения кианитовых, графитовых, гранатовых и некоторых других типов руд Карелии на основе предварительного модифицирования свойств минералов.

Особенностью современного этапа геолого-технологического изучения промышленных минералов Карелии является исследование новых нетрадиционных видов на поисково-оценочной стадии. В этой связи в лаборатории геологии, технологии и экономики минерального сырья Института геологии КарНЦ РАН выполнены системные технолого-минералогические исследования целого ряда перспективных типов промышленных минералов: маложелезистых мусковитовых сланцев, гранатовых и гранат-ставролитовых, кианитовых, титаносодержащих, апатит-карбонатных руд, анортозитов и нетрадиционных видов полевошпатового сырья.

На примере минералов Карелии выполнен комплекс исследований по выявлению и научному обоснованию механизмов изменения их свойств под воздействием ультразвука, химически активной плазмы, СВЧ-излучения, протонного облучения, воздействия мощными электромагнитными импульсами. Идея заключена в усилении контрастности свойств разделяемых минералов на основе направленного воздействия различными силовыми полями для повышения эффективности процессов обогащения, т.е. становится возможным на принципиально новом уровне показать технологические решения на основе разработанной в лаборатории геологии, технологии и экономики минерального сырья института блок-схемы технолого-минералогического изучения промышленных минералов (рис. 1).

Ниже приводятся примеры результатов исследований по вышеупомянутой методике.

### ***Анортозиты Карелии – новый нетрадиционный для России вид полевошпатового сырья***

В кадастр новых проявлений полевошпатового сырья Карелии включены анортозиты участка «Котозерский» (Лоухский район).

На мировом рынке анортозиты, в составе которых плагиоклазовая часть сложена, в основном, лабрадором или битовнитом, имеют наибольшее промышленное применение. Важными направлениями по использованию подобного состава плагиоклазовых концентратов являются керамическое производство бытового и технического назначения, создание на их основе строительных материалов, абразивов, наполнителей пластмасс и резин, специальных красок и т.д. В будущем прогнозируется увеличение спроса на анортозиты, включая эти и другие перспективные направления.



**Рис. 1. Блок-схема минералого-технологического изучения индустриальных минералов Карелии**

В настоящее время проведены целевые поиски месторождений нетрадиционного типа, позволившие выделить локальные участки и выявить прогнозные ресурсы с достоверностью, необходимой и достаточной для постановки собственно поисковых работ на анортозит на участке «Котозерский» [12]. Технологическое изучение анортозитов на разных стадиях позволило оценить их обогатимость. Испытано несколько схем получения плагиоклазовых концентратов. Концентраты характеризуются высоким содержанием оксидов алюминия (29–30%) и кальция (12–12,5%) и низким щелочей (3,9–4,5%) и железа (0,1–0,2%).

Получение высококачественного концентрата обеспечивается при флотационном способе получения плагиоклаза. Такая схема используется при обогащении анортозитов в Финляндии. Недостатком флотационной схемы является низкий выход концентрата и применение химических реагентов для разделения минералов. Для снижения потерь плагиоклаза следует ориентироваться на производство плагиоклазового концентрата

многоцелевого назначения, что позволяет обогащать более крупный материал. Перспективной представляется схема сухого магнитного обогащения. При обогащении более тонкого материала мокрым способом на сепараторах с высокой интенсивностью магнитного поля общее содержание железа в плагиоклазовом концентрате снизится, но будет ниже и выход.

За рубежом выпуск подобных сепараторов для обогащения слабомагнитных руд организован рядом концернов, в т.ч. "Sala International" AS. Концерн имеет производственные единицы в Швеции, Англии, Италии и Канаде. Сепаратор фирмы "Sala" может быть смонтирован на установке «Caravan», обеспечивающей мобильность и быстрый ввод в эксплуатацию, при необходимости лишь в основных строительных сооружениях. Установка оборудована собственным источником энергии, агрегатами для дробления, измельчения и обогащения.

В результате проведенных исследований показаны возможности оценки аноксидов данного объекта как многоцелевого сырья. Особенно благоприятны полученные данные о растворимости аноксидов в HCl и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, выполненные по стандартной методике.

### ***Гранатовые руды северной Карелии (Высота-181)***

В Карелии существует закономерная геологическая локализация проявлений потенциально промышленного граната, что связывается в первую очередь с отдельными участками одной из мезоструктур Карельского региона – Беломорским мобильным поясом. К одному из таких объектов относится «Высота-181» [13].

Вещественный состав большинства проявлений представлен такими минералами как кианит, гранат, мусковит, биотит, полевой шпат и кварц, остальные минералы присутствуют в незначительном количестве. Промышленный интерес представляют два природных типа гранатовой руды: 1 тип – гигантозернистый кианит-гранат-двуслюдяной сланец; 2 тип – средне-крупнозернистый кианит-гранат-двуслюдяной сланец.

Гранат в сланцах характеризуется размерами кристаллов от 100–150 (изредка 250) до 2–4 мм в поперечнике. Кристаллы граната во всех типах пород обычно разбиты трещинами, поэтому при дроблении кристаллы граната разрушаются, уменьшаясь до размеров меньше миллиметра. Размеры зерен граната в амфиболитах – 0,6–2,65 мм, средний размер – 1–1,3 мм

Обогатимость выделенных типов руды изучена в лабораторных условиях на материале технологических проб. Анализ материала, поступающего на обогащение, показывает, что основная масса граната в руде при измельчении концентрируется в крупных +0,5 мм классах. Кроме свободных зерен граната, присутствуют неправильной формы агрегаты, состоящие из зерен граната и микровключений биотита, кианита, амфибола, рудного и кварца. Руды легко обогащаются методами гравитационной и магнитной (сухой или мокрой) сепарации. Получены концентраты, содержание граната в которых не менее 90%, а извлечение в концентрат не менее 81%.

Гранат относится к перспективным индустриальным минералам, поле его использования на мировом рынке расширяется.

### ***Маложелезистые мусковиты Северной Карелии – новый тип чистых промышленных минералов***

В 1999 г. в Лоухском районе было выявлено месторождение маложелезистого мелкочешуйчатого мусковита в мусковитовых кварцитах Восточно-Хизоваарского оруденения [14]. Вещественный состав и текстурно-структурные особенности руды месторождения позволяют использовать при обогащении два метода – гравитацию (на концентрационном столе) и флотацию. При измельчении руды мусковит выделяется в виде частичек пластинчатой формы. Для устранения переизмельчения мусковита и потерь его со шламами измельчение руды целесообразно осуществлять в замкнутом цикле с классификацией.

В материале крупностью 2 мм раскрытие сростков мусковита с кварцем не обеспечивается в достаточной мере. Хорошо раскрывается мусковит, образующий цепочки в кварц-мусковитовой породе, а также сростания с рудными минералами. Тонкочешуйчатый мусковит в сростании с рутилом и чешуйки мусковита в мелких зернах кварца и кианита, а также разориентированные лейсты мусковита в кварцевом агрегате раскрываются трудно. Оптимальная крупность измельчения перед обогащением с учетом текстурно-структурных особенностей руды, генераций мусковита и раскрываемости сростков основной массы мусковита, соответствует измельчению материала до крупности менее 1,0 мм.

Основные рекомендуемые условия и параметры технологического процесса комплексного использования руды:

- Технология обогащения – гравитационная для выделения мусковита и флотационная при получении кварца.

- Основная продукция – мусковитовый концентрат, попутная – кварцевый продукт, пески строительные.

- Руда после двухстадийного дробления и измельчения подвергается обесшламливанию по классу 0,1мм. Пески обесшламливания являются исходным питанием цикла получения мусковитового концентрата.

Рекомендуемый метод гравитационного обогащения – концентрация на столах. Процесс осуществляется в три стадии – основная операция и две перечистки промежуточных продуктов. Промпродукты основной операции и I перечистки являются питанием последующих стадий концентрации. Промпродукт II перечистки, тонкие сливы – отвальные продукты. Готовый мусковитовый концентрат выделяется в каждой стадии концентрации на столах и объединяется в общий продукт. Хвосты гравитации являются исходным питанием цикла получения кварцевого продукта. Технологический процесс осуществляется в открытом цикле. Мусковитовый концентрат после гравитации после флотации поступает на фильтрацию, сушку и упаковку.

Получение кварцевого продукта имеет два положительных момента:

1. непосредственное вовлечения отходов в сферу попутного производства и получение дополнительной товарной продукции из того же объема добываемой горной массы;

2. экономия расходов на поддержание отвального и хвостового хозяйства.

С этих позиций оценена возможность получения дополнительной продукции из хвостов обогащения мусковитовых сланцев месторождения Восточная Хизоваара.

Хвосты гравитационные в основной массе представлены разнородной массой крупностью 1–0,1 мм. Минеральный состав их представлен, %: кварцем – 91,5, мусковитом – 2, полевым шпатом – 5, кианитом – 1. Турмалин рутил, сульфиды и гематит в сумме составляют не более 0,5%.

### ***Оценка ресурсного потенциала карбонатитов Тикшеозерского массива (формация ультраосновных-щелочных пород и карбонатитов)***

По результатам геолого-съёмочных и научно-исследовательских работ на территории северной Карелии в границах Тикшеозерского массива щелочно-габброидной формации выявлены апатитоносные карбонатиты, представляющие интерес как промышленное сырьё. Тикшеозерский массив по составу силикатных пород занимает положение между двумя формациями. Таких массивов единицы и локализованные в них карбонатиты, как правило, существенно отличаются по рудному наполнению от традиционных массивов щелочно-габброидной формации.

Оценка народнохозяйственной значимости определяется следующими критериями: область применения и потребность (дефицитность) в сырье; геологическая и технологическая изученность; масштабы ресурсов (обеспеченность предприятия) и качество сырья (содержание компонентов, потребительские свойства).

Разнородность состава карбонатитов в определенных пределах подчеркивается вариациями минерального состава, структурно-текстурными особенностями и др. особенностями. Для получения стабильных качественно-количественных показателей следует предусмотреть усреднение руды перед обогащением.

В практике используются три метода для получения кальцитовых концентратов [15]:

- Прямая селективная флотация кальцита
- Магнитно-флотационная технология
- Обратная флотация кальцита

Наиболее предпочтительным является метод обратной флотации кальцита, когда в пенный продукт извлекаются силикатные минералы. В качестве собирателя флотации силикатов может быть использован реагент из группы аминацетатов (флотигам). По методу обратной флотации прорабатывался ряд вариантов схемы обогащения.

В целом, способ обратной флотации кальцита обладает определенной технологической простотой исполнения, по сравнению с двумя другими методами. В результате проведенных исследований были получены кальцитовые концентраты, содержащие 92–97% кальцита, что соответствует требованиям к качеству сырья для производства строительной извести, силикатного кирпича, известкования кислых почв, а также известняка, используемого для получения глинозема при переработке нефелина. Извлечение кальцита в концентрат составляет 78%. С целью получения более чистого кальцитового концентрата камерный продукт обратной флотации после сушки подвергался сухой магнитной сепарации.

В таком концентрате магния не обнаружено,  $P_2O_5$  – 0,36–0,47%, S – 0,02%,  $SiO_2$  – 0,16%, железа около 1%. Практически удалось извлечь все слюды, на что косвенно указывает полное отсутствие окиси магния в составе кальцитового концентрата. Для выделения магнетитового концентрата может быть применена двухстадийная магнитная сепарация в слабом поле.

Основные технологические показатели полученных по схеме комплексного обогащения апатитоносных карбонатитов продуктов приведены в таблице 2.

Качественно-количественные показатели обогащения карбонатитов

Продукт	Содержание в руде	Размер зерен, мм	Выход	Содержание	Извлечение	Содержание	Извлечение
				P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		CO <sub>2</sub>	
Апатит	4,31	0,1х 0,2 до 2х2	8,65	38,34	76,95		
Кальцит	79,72	Мелкие 0,5-1 Крупные до 3	66,10	0,47–1,0		39,5–40,1	
Магнетит	4,03		4,20	0,1	0,1		
Флогопит	5,60		2,14	0,68	0,34		
Шлам			15,65	2,80	10,17		
Отвальные хвосты			3,26	6,91	5,23		
Руда			100	4,31	100		100

Комплексное освоение недр в настоящее время переживает, по существу, новый виток начального этапа формирования и уточнения самого понятия, сущности, особенностей, выработки путей, принципов, технологических, организационных, экономических подходов и формулирования научных проблем, поэтому, делая вывод о необходимости комплексного освоения Тикшеозерского объекта, можно пока только ставить проблему. Тикшеозерский узел может стать основой формирования крупного горнопромышленного узла, выгодного в экономическом отношении со всех сторон, что на практике станет примером формирования эффективной системы недропользования на основе комплексного освоения и использования всей совокупности ресурсов недр. Тикшеозерское месторождение карбонатитов в перспективе может лечь в основу создания малоотходного горнопромышленного узла в Северной Карелии.

Карбонатное сырье – карбонатная составляющая апатит-карбонатных руд рудопроявления «Карбонатитовое» является основным видом минерального сырья Тикшеозерского массива. С другой стороны, по прогнозам потребность на внутреннем рынке в апатитовом концентрате будет значительно расти. Если обращаться к апатиту как товарному продукту, получаемому из тикшеозерских карбонатитов, то этот продукт будет иметь ряд качественных преимуществ по сравнению с рыночным апатитовым концентратом, выпускаемым ОАО «Апатит».

Полученные показатели экономической эффективности проекта свидетельствуют об инвестиционной привлекательности проекта в настоящих экономических условиях для горнодобывающей промышленности [16]. По масштабам запасов – обеспеченности предприятия сырьевой базой и качеству сырья – потребительским свойствам ресурсы оцениваются по группе ожидаемой средней рентабельности.

### **Кварцевое сырье Карелии**

Проведенные исследования Институтом геологии КарНЦ РАН совместно с Северной поисково-разведочной экспедицией по проекту «Прогнозно-минерагеническое изучение Республики Карелия в масштабе 1:1000000 с целью выявления объектов, перспективных на минеральное сырье для производства специальных кварцевых изделий» показали большой потенциал не только традиционно известной Беломорской области, но и всей территории Карелии, основную часть которой занимает Карельский кратон. Используя эти материалы в дальнейшем было научно обосновано практическое значение минерально-сырьевой базы особо чистого кварца Карелии – одного из перспективных регионов России [17].

Выявлены особенности геодинамических обстановок формирования кварца на различных стадиях развития по трем мезоструктурам Карельского региона – Беломорский подвижный пояс, Карельский кратон и карельская часть Свекофеннского складчатой области и установлены новые кварценозные проявления, в том числе и кварцевые жилы с гранулированным кварцем, приуроченные к зонам кислотного выщелачивания этапа свекофеннской активизации, сливные кварциты и россыпи галечного кварца, в составе которых содержится до 30% гранулированного или прозрачного кварца. К новым находкам относится целый ряд объектов различных типов кварца: Хизоваара, Тербестров, Фенькина-Лампи, Корпярви – кварцевые жилы, Шайвозеро – силекситовый кварц, северный участок оз. Тикшозеро, Малое Янисъярви – перекристаллизованный кварцитовый кварц, побережье Белого моря (Одинчиха и др.) – галечно-россыпной кварц [18]. Проведенные минералого-технологические исследования кварцевого сырья позволили сделать предварительную оценку возможных направлений использования и промышленной значимости конкретных объектов [17]. Разнообразие и особенности структурно-формационных обстановок, фациальных обстановок проявления метаморфизма и метасоматизма и, как следствие, химизма кварцеобразующих растворов явились определяющими причинами формирования типов и подтипов кварца, среди которых, помимо традиционных месторождений и проявлений пегматитового, силекситового и жильного кварца, в качестве новых генетических разновидностей для данной региональной структуры впервые выделены гранулированный кварц, сливные кварциты и кварцевые метасоматиты.

Регионально-минерагеническое изучение минерально-сырьевой базы кварца Карелии раскрыло потенциал и перспективы новых кварцевых объектов. Обоснование новых методологических подходов к исследованиям создало основу для комплексной оценки перспектив региона на кварц в целом, а также для стадийного прогнозирования месторождений в контурах минерагенических зон, потенциально кварцевых районов и узлов, геолого-экономической оценки территории и планирования поисковых и поисково-оценочных работ.

Физико-химические исследования кварца проводились по стандартным методикам в ведущих лабораториях, специализирующихся на изучении кварцевого сырья. Определение элементов-примесей осуществлялось методами атомно-абсорбционной и эмиссионной спектроскопии в лабораториях ВНИИСИМС (г. Александров), Tatsumogi Corp (Япония) и фирмы Analytica Ab (Швеция). Коэффициент светопропускания определялся на спектрофотометре ФОР-УХЛ-4.2 во ВНИИСИМСе (г. Александров). Определение декрептоактивности кварца производилось в лаборатории термобарогеохимических методов Всероссийского института минерального сырья (ВИМС).

## Заключение

Выполнен цикл научных исследований по обоснованию ценности перспективных индустриальных минералов карельской части Фенноскандинавского щита (гранатовые, мусковитовые руды, новые типы полевошпатовых пород – анортозиты, кварцевое сырье), позволивший на принципиально новом уровне показать технологические решения на основе предложенной блок-схемы технолого-минералогического изучения индустриальных минералов с оценкой комплексности их многоцелевого использования.

Исследования выполнялись при финансовой поддержке РФФИ-Карелия (грант 05-05-97524) и проекта фундаментальных исследований ОНЗ РАН (направление 3).

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Пешков А.А., Мацко Н.А., Кононыхин М.А., Морев А.Н.* Проблемы обоснования стратегий освоения минерально-сырьевых ресурсов // Горный журнал. № 4. 2005. С. 18–23.
2. *Аксенов С.А.* Государственное геологическое информационное обеспечение недропользования // Минеральные ресурсы России. № 1-2, 2003. С. 60–66.
3. *Ферсман А.Е.* Комплексное использование ископаемого сырья. Л.: АН СССР, 1932. 20с.
4. *Агошков М.И.* Развитие идей и практики комплексного освоения недр // Горный журнал, 1984. № 3. С. 3–6.
5. *Трубецкой К.Н., Уманец В.Н.* Комплексное освоение техногенных месторождений // Горный журнал. 1992. № 1. С. 12–16.
6. Горные науки, освоение и сохранение недр Земли / Под ред. акад. К.Н.Трубецкого. М.: Изд. АГН, 1997. 475 с.
7. *Изоитко В.М., Щипцов В.В.* К вопросу о комплексности месторождений полезных ископаемых // Тез. докл. Годичного собрания ВМО «Минералогия – основа использования комплексных руд» – С.-Петербург, 2001.
8. *Ларичкин Ф.Д.* Методические особенности оценки экономической эффективности комплексного использования сырья // Север и рынок. 2000. № 2. С. 92–99.
9. *Virta R., Lorenz W., Reguero M.* Industrial minerals and rocks. Classification of end uses // Industrial Minerals. 1994. № 319. P. 133–139.
10. *Щипцов В.В.* Значение индустриальных минералов Карелии в областях промышленного производства // Геология и полезные ископаемые Карелии. – Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2001. Вып. 3. С. 126–131.
11. *Изоитко В.М.* Технологическая минералогия и оценка руд. СПб: Наука, 1997. 592 с.
12. Геолого-технологическая характеристика крупного проявления анортозитов Котозерского участка (северная Карелия) / Щипцов В.В., Скамницкая Л.С., Бубнова Т.П. и др. // Сб. Геология и полезные ископаемые. Петрозаводск, 2004. Вып. 7. С. 151–163.
13. *Щипцов В.В., Скамницкая Л.С., Каменева Е.Е., Савицкий А.И.* Гранатовые руды Северной Карелии, технологические подходы к их освоению и возможные области использования // Геология и полезные ископаемые Карелии. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2002. Вып.5. С. 82–91.
14. Мусковитовые кварциты Карелии – новый промышленный тип слюдяного сырья / Щипцов В.В. и др. // Геология и полезные ископаемые Карелии. Петрозаводск, 2003. Вып. 6. С. 67–78.
15. Технологические исследования карбонатитов Тикшезерского массива // Бархатов А.В., Скамницкая Л.С., Бубнова Т.П. и др. // Минеральное сырье Лоухского района. – Петрозаводск, 1991. С. 20–35.
16. Технологическая оценка комплексного использования карбонатных пород Тикшеозерского массива / Щипцов В.В., Скамницкая Л.С., Бубнова Т.П., Щипцова Н.И. / Проблемы рационального использования природного и техногенного сырья Баренцева региона в технологии строительных и технических материалов. - Сыктывкар, 2007. С. 228–230.
17. *Щипцов В.В., Данилевская Л.А., Гаранжа А.В., Родионов В.С.* Прогнозно-минерагеническая оценка кварценоносности Карелии // Геология и полезные ископаемые Карелии. Петрозаводск: изд. Кар.НЦ РАН, 2001. Вып. 4. С. 71–79.
18. *Данилевская Л.А., Скамницкая Л.С., Щипцов В.В.* Кварцевое сырье Карелии. Петрозаводск, 2004. 226 с.
19. *Щипцов В.В., Скамницкая Л.С., Бубнова Т.П.* Минералого-петрографические особенности кварц-мусковитовых сланцев месторождения Восточная Хизоваара (северная Карелия) и их обогатимость // Материалы IV конгресса обогатителей стран СНГ. М.: Т. II, Альтекс, 2003. С. 240–242.

# КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ КАК ОСНОВА ИННОВАЦИОННЫХ ПРОЕКТОВ

*Лыгина Т.З.*

ФГУП «ЦНИИгеолнеруд»

Неметаллические полезные ископаемые (НПИ) занимают исключительно важное место в народном хозяйстве, без них не может эффективно функционировать фактически ни один базовый экономический комплекс страны. Быстрый рост стройиндустрии в последнее время требует резкого расширения ассортимента и повышения качества строительных материалов. Развитие агропромышленного комплекса регионов и особенно центра России невозможно в дальнейшем без создания минерально-сырьевых баз агрохимического сырья внутри или вблизи их использования. Горно-химическое и горно-техническое производства по различным причинам обеспечивают свои потребности в минеральном сырье за счет импорта.

Несмотря на то, что, неметаллы относятся к числу наиболее распространенных полезных ископаемых и обладают исключительным разнообразием вещественного состава и столь же широким спектром физических и физико-химических свойств, традиционные технологии их добычи, переработки, оценки качества сырья на современном этапе не достаточно эффективны. Как правило, переработка нерудного сырья включает ряд достаточно простых операций: дезинтеграцию, классификацию, электромагнитное обогащение, воздействие различными химическими реагентами.

Однако существует ряд обстоятельств, заставляющих по-новому подходить к минералого-технологическому изучению НПИ:

1. Многие виды нерудного сырья (каолины, бентонит, кремнистое и ряд других) входят в группу полезных ископаемых, добыча которых лишь частично обеспечивает внутреннее потребление, что делает его во многом зависимым от импорта. Показательно, что добыча этих полезных ископаемых ведется в недостаточных объемах еще и потому, что имеющиеся в наличии значительные запасы сырья обладают относительно низким качеством. В перспективе, очевидна необходимость разработки таких низкорентабельных месторождений.

2. Неуклонно возрастает число месторождений из нераспределенного фонда недр, при этом вовлекаются в переработку новые, ранее не используемые ассоциации горных пород (т.н. нетрадиционные виды сырья). Кроме того, все большее внимание уделяется отходам горнопромышленного комплекса, т.н. техногенным отходам.

3. Появляются новые требования промышленности к качеству сырья, в том числе гармонизированные с международными, и связанные с подготовкой к вступлению в ВТО.

4. В связи с расширением сферы использования НПИ увеличивается доля инвестиций в горнодобывающем секторе. При этом инвестор заинтересован не только в получении качественного продукта на выходе, но и в минимизации затрат на утилизацию отходов, решение экологических проблем и др.

В связи с этим, оценка качества минерального сырья и практически все стадии его передела претерпевают большую модернизацию, как в плане методологии, так и в техническом исполнении. Новый концептуальный подход (т.н. стратегия) к минералого-технологической оценке НПИ обеспечивается (рис.1):

1. Высоким уровнем технологической оценки руд на разных стадиях геологоразведочных работ, состоящей в научном прогнозировании технологических свойств руд на основе их геолого-минералогических особенностей и соответствующим усовершенствованием технологических схем (*блок А*).

2. Управлением качеством передела руд: формированием технологических типов сырья с заданными свойствами и усовершенствованием процессов обогащения с помощью распознавания устойчивых минеральных ассоциаций – природных типов – и что, особенно немаловажно, по экспрессно определяемым параметрам (*блок Б*).

3. Направленным изменением технологических свойств минералов, горных пород и руд путем разработки рациональных схем извлечения полезных компонентов, их модификации и облагораживания (*блок С*).

Предложенная стратегия сопряжена с исследованием вещественного состава, структурных и текстурных особенностей сырья комплексом химических и физико-химических методов и предполагает научно-методическое опережение дорогостоящих технологических (промышленных) процессов переработки руд.

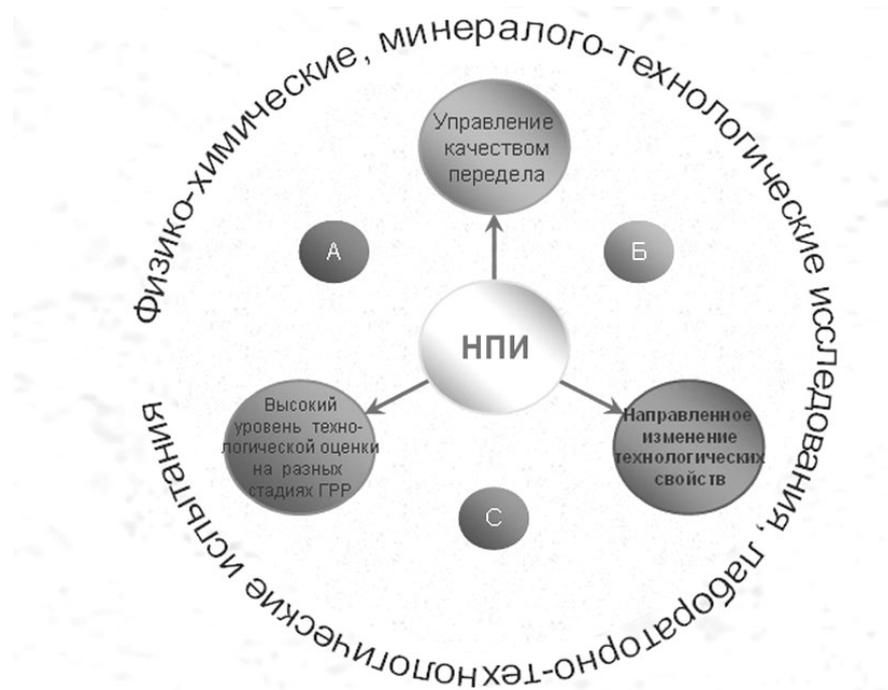


Рис. 1. Алгоритм минералого- технологической оценки НПИ

Если рассмотреть каждый из блоков, то для первого (Блок А) характерно техническое и нормативное обеспечение высокого уровня минералого-технологических исследований (рис.2). Использование соответствующих методов исследования (испытаний), подтвержденных нормативной документацией позволит осуществить научное прогнозирование технологических свойств минерального сырья, тем самым дать априорную оценку качества сырья, предложить такие схемы технологического передела, которые позволят получить продукцию с высокими технико-экономическими показателями. Немаловажная роль при этом принадлежит полевым экспресс-методам.



Рис. 2. Техническое и нормативное обеспечение минералого-технологических исследований (Блок А)

Производство экспресс анализа минерального сырья в полевых условиях независимо от вида полезного ископаемого имеет следующие положительные моменты:

1. Экспресс анализ позволяет ускорить процесс геологоразведочных работ, так как резко сокращается объем аналитических работ за счет отбора и передачи в стационарные лаборатории заведомо «пустых» проб.
2. Сокращает транспортные расходы и трудовые затраты на перевозку и обработку проб.
3. В случае проведения селективной отработки жильных месторождений с целью отбора заводской пробы или при эксплуатационных работах позволяет свести к минимуму отбор, транспортировку и переработку вмещающих пород.
4. При проведении шлихо-геохимических исследований на драгоценные металлы экспресс анализ позволяет избежать потери полезного компонента и, как следствие, способствует более корректной оценке рудных проявлений и месторождений.

В настоящее время в ФГУП «ЦНИИгеолнеруд» созданы модельные установки полевых анализаторов автономного использования для таких видов сырья, как золото, серебро, платиноиды, кварц, волластонит и др.

С целью улучшения физико-механических характеристик сырья применяются различные способы переработки: механоактивация и модификация в энергонапряженном режиме, электрохимическая активация (применение активированной воды и электрокинетического обезвоживания), пульсационное, лазерное обогащение, крио-термическое воздействие и др. При этом происходят существенные изменения в структуре всех слагающих горную породу минеральных фаз (перестройка структуры, дефекты, изменения цвета и т.д.), что, несомненно, отражается на их полезных свойствах и приводит к расширению сфер использования минерального сырья (рис.3).



Рис. 3. Перспективные технологии комплексной переработки НПИ

Следующий блок **Управление качеством передела (блок Б)** сопряжен с формированием технологических типов сырья с заданными свойствами и *усовершенствованием процессов обогащения* с помощью распознавания устойчивых минеральных ассоциаций – природных типов - по экспрессно определяемым параметрам (рис.4).



Рис. 4. Управление качеством передела (блок Б)

Так, например, каолины коры выветривания в настоящее время обогащаются лишь для получения каолинового концентрата (обогащенного каолина). Это при том, что в каолинах присутствуют и другие ценные минералы – кварц, полевой шпат, мелкочешуйчатая слюда, которые уходят в хвосты обогащения, находящие лишь незначительное применение (табл.1).

Таблица 1

Средний состав природных типов каолинов

Природный тип	Выход обогащенного продукта, %	Химический состав, %				Минеральный состав		
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Каолинит	П-шпат + мусковит	Кварц
Нормальное по граниту	54	20	0,24	0,69	0,64	50	4	44
Щелочные по граниту	49	18	0,20	0,60	3,93	38	24	47
Нормальные по гнейсам	74	24	0,99	1,53	0,61	70	4	25

Малоотходная переработка каолинов включает (рис.5) получение, помимо каолинового, концентратов – кварцевого, полевошпат-кварцевого, полевошпатового, и, в ряде случаев, мелкогабаритной калиевой слюды (мусковита).

Для получения указанных минеральных продуктов потребуется ввести в технологическую цепочку схемы обогащения дополнительные операции (центрифугирование – для отделения тонких неглинистых частиц, селективная флотация – для выделения слюды, полевого шпата и др.), а также обработку (рафинирование) полученных продуктов для доведения их состава и/или свойств до требуемого уровня. С этой целью частично используются высокоградиентное электромагнитное и химическое (биохимическое) обезжелезивание (отбеливание). Ориентировочно, цена товарной продукции, получаемой при комплексном обогащении одной тонны каолина-сырца может быть увеличена в 1,7–2 раза ввиду значительно более высокой стоимости полевошпатового и слюдистого концентратов по сравнению с каолиновым (200–300 ф.ст. за тонну мелкогабаритного мусковита при 50–100 ф.ст. за тонну обогащенного каолина).

Комплексное обогащение каолинов ведет также к существенному уменьшению отвалов, т.е. имеет положительные экологические последствия. Одновременно при этом увеличивается лицензионная привлекательность сырьевых объектов, поскольку предполагает увеличение экономической эффективности производства при внедрении инновационных технологий.



Рис. 5. Принципиальная схема обогащения первичных каолинов

Важным аспектом при этом является использование компьютерных программ, позволяющих осуществить экспертную оценку на основе изучения статистических закономерностей и зависимости технологических показателей сырья от вещественного состава, гранулометрических, физико-химических и иных характеристик. Информационная поддержка решения такого рода осуществляется Базами данных по результатам аналитико-технологических исследований основных видов неметаллов.

**Направленное изменение технологических свойств минералов, горных пород и руд (блок С)** осуществляется путем разработки рациональных схем извлечения полезных компонентов, их активации, модификации и облагораживания (рис.6). При этом происходят существенные изменения в структуре всех слагающих горную породу минеральных фаз (перестройка структуры, дефекты, изменения цвета и т.д.), что, несомненно, отражается на их полезных свойствах и приводит к расширению сфер использования.

Следует отметить, что все упомянутые блоки взаимосвязаны. Последующие примеры подтверждают этот факт.



Рис. 6. Направленное изменение технологических свойств минералов, горных пород и руд (блок С)

К перспективным технологическим приемам относятся различные варианты активации, при этом целенаправленно улучшаются текстурно-структурные характеристики (удельная поверхность, объем пор, пористость, статическая и динамическая емкость и др.). Так, для повышения технологических показателей минерального сырья, используемого в качестве адсорбентов и производства жидкого стекла (цеолиты, цеолитосодержащие кремнистые породы, опал-кристобалитовые породы, бентонитовые глины), наряду с химическим методом применяется термический метод активации. Термическая активация приводит к повышению адсорбционной способности цеолитов, опок и цеолитосодержащих кремнистых пород на 10–20%, что позволяет использовать их, например, для получения активированных адсорбентов различного назначения (доочистка питьевых вод в бытовых и промышленных фильтрах и очистка сточных вод, очистка газов ТЭЦ, осушка нефтяных газов и воздуха, сероочистка газов и жидкого углеводородного сырья, очистка пищевых и нефтяных масел и др.). Активированные формы данных видов адсорбентов могут конкурировать с искусственными отечественными и импортными цеолитами, обеспечивающими глубину осушки до  $-70^{\circ}\text{C}$ . Кроме того, отработанные активированные сорбенты можно использовать как основу для получения растворимого жидкого стекла и органоминеральных удобрений пролонгированного действия.

Применительно к фосфатному сырью в лабораторных условиях разработка новых технологий селективного мягкого кислотного выщелачивания позволяет из сырья в 5,5 раз более бедного по содержанию  $\text{P}_2\text{O}_5$ , чем, например, фосфориты Каратауского месторождения, получить нитроаммофос, двойной и обогащенный суперфосфаты. На практике это означает, что по параметру  $\text{R}_2\text{O}_5 / \text{P}_2\text{O}_5$  могут быть снижены требования к качеству исходного сырья. Однако сочетание прогрессивных способов скважинной гидродобычи с выщелачиванием в непосредственной близости от месторождения минимизирует капитальные и транспортные издержки, а использование механоактивации мытого концентрата существенно повышает агрохимическую эффективность труднообогатимых желваковых фосфоритов (содержание лимоннорастворимых форм  $\text{P}_2\text{O}_5$  увеличивается в 2–2,5 раза) с сохранением полезных макро- и микроэлементов. Из хвостов выщелачивания извлекаются попутные ценные примеси (кварц-полевошпатовые, титановые, циркониевые концентраты и др.)

Одной из важных проблем при модификации особо чистого кварцевого сырья является очистка от газо-жидких включений (ГЖВ). На большинстве обогатительных предприятий такая очистка производится путем переработки исходного сырья при аномальных Р-Т- условиях. При этом температуры превышают  $1200^{\circ}\text{C}$  и давление достигает 10–12 атм. Наиболее выгодным с экономической точки зрения является способ крио-термической очистки кварца от ГЖВ, не требующий специальных суперинертных материалов и аномальных Р-Т- условий; градиент температур не превышает в этом случае 200–250  $^{\circ}\text{C}$ .

Что касается минерального сырья для строительной индустрии, то в данном случае несоответствие между спросом и предложением материалов в строительстве обусловлены, главным образом, низким качеством используемого минерального сырья, недостаточным техническим оснащением предприятий и применением старых технологий, не позволяющих получить кондиционную продукцию (рис. 7).

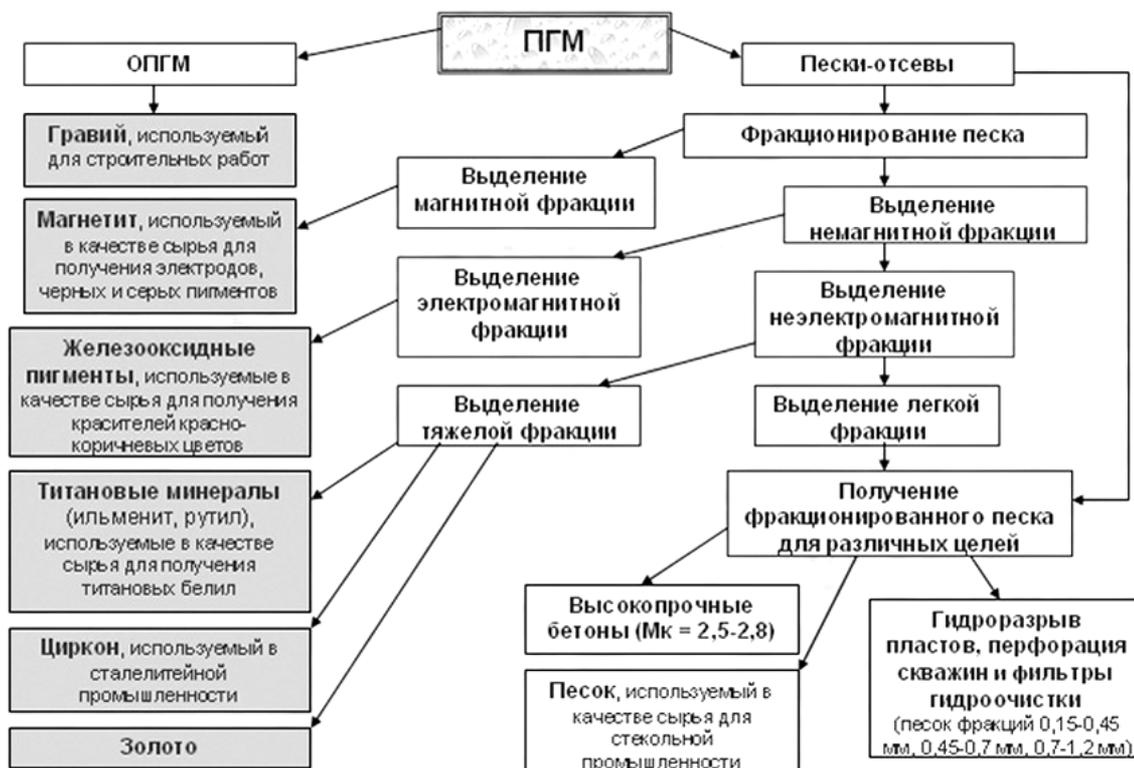
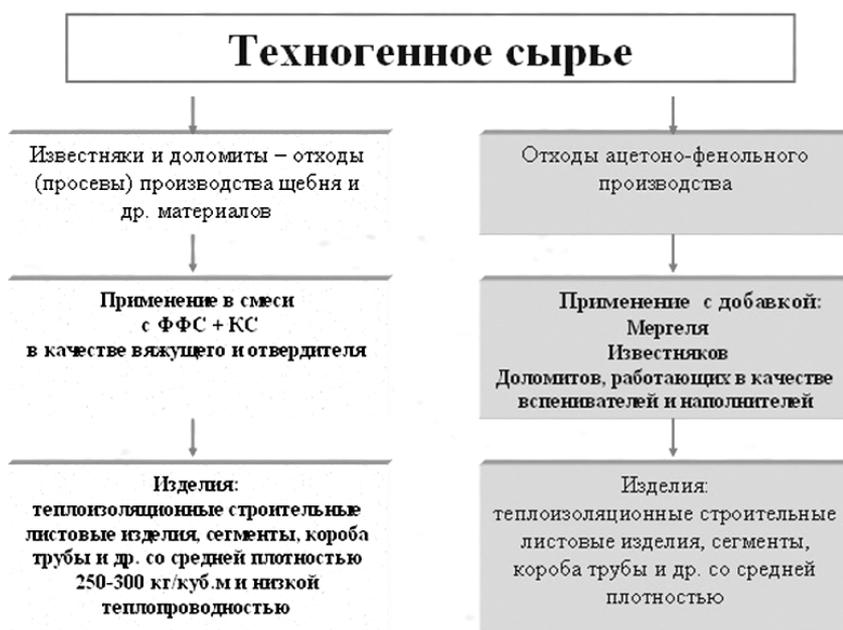


Рис. 7. Технологическая схема комплексной переработки песчано-гравийных материалов

При этом ориентация предприятий отрасли на передовые современные технологии, повышающие качество продукции и расширяющие ее ассортимент, более экономически выгодна и привлекательна, чем переоснащение и модернизация предприятий. Новизна разработанных технологий заключается в применении новых, нетрадиционных способов переработки основного компонента (глинистого сырья) и подборе параметров технологического процесса получения готовой продукции (состав шихты, грансостав пресспорошка, режим обжига и т.п.).

Новые технологии также используются для переработки техногенного сырья. Основными видами техногенного минерального сырья являются вскрышные и вмещающие породы, извлекаемые при отработке любых видов твердых полезных ископаемых (в основном открытым способом), золошлаковые отходы тепловых электростанций (ТЭС), работающих на угле и торфе, отходы обогащения рудных и нерудных ископаемых, углей, а также металлургические и электротермофосфорные шлаки. Годовой выход техногенного минерального сырья составляет порядка 500 млн. тонн, а его объем, складированный в отвалах, порядка 10 млрд т. В настоящее время использование техногенного минерального сырья не превышает 2–3% его годового выхода, утилизация отвального сырья также незначительна. Говорить о повышении глубины переработки техногенного минерального сырья можно лишь в контексте углубления переработки рудных и нерудных полезных ископаемых, т.е. скорее в плане их комплексного использования (рис.8).



**Рис. 8. Примеры переработки техногенного сырья**

Проблема повышения комплексности использования минерального сырья не нова, ее решение зависит от множества объективных и субъективных факторов, но в принципе невозможна без применения эффективных мер экономического воздействия на недропользователей, в первую очередь, это стимуляция высокими налоговыми и другими льготами комплексного использования ресурсов недр, включая использование вскрышных, вмещающих пород и отходов обогащения основного полезного ископаемого серьезные штрафные санкции, компенсирующие ущерб, наносимый государству недропользователем, нерационально использующим ресурсы недр.

Таким образом, новая методология комплексной оценки неметаллических полезных ископаемых, заключающаяся в рациональном комплексировании минералого-аналитических исследований и перспективных технологий их переработки, повышает качество ГРП, позволяет fuller использовать богатства недр и увеличивает их инвестиционную привлекательность.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Материалы Первой Всероссийской конференции по промышленным минералам. М.: ИГЕМ РАН, 2004. 206 с.
2. Значение промышленных минералов в мировой экономике: месторождения, технология, экономическая оценка // Материалы Первой международной конференции. М.: изд. ГЕОС, 2006. 140 с.
3. Технологическая оценка минерального сырья. Нерудное сырье. Справочник / Под ред. П.Е. Остапенко. М.: Недра, 1995. 507 с.

# НАУЧНО-МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ КОМПЛЕКСНОЙ ОЦЕНКИ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПРИРОДНОГО И ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ

*Мелентьев Г.Б.*

НИЦ «Экология и промышленная энерготехнология» ОИВТ РАН, г. Москва

Разработка и совершенствование методов комплексной ресурсно-экологической оценки месторождений природного минерального сырья и техногенных ресурсов, накапливаемых в возрастающих масштабах при обогащении и химико-металлургической переработке исходного сырья, приобретают в нашей стране особую актуальность в связи с естественным истощением недр, отсутствием необходимой *комплексности* в оценках их *извлекаемой ценности* при проведении ГРП без учета сопутствующих редких, благородных и токсичных элементов-примесей или, наоборот, ценных нерудных компонентов, технологических возможностей и экономической целесообразности их попутного извлечения. То же самое относится к оценкам экологической безопасности планируемых и действующих производств по обогащению и глубокой переработке минерального сырья: как правило, токсичность микропримесей, в том числе – особо ценных (Be, Cd, Tl, Ga, As, Hg и др.), в профилирующей продукции и отходах производства не изучается и не оценивается [1, 2]. С другой стороны, в большинстве случаев не учитываются возможности и перспективы получения при эксплуатации собственно редкометалльных и других рудных месторождений различных видов нерудной продукции, включая новые строительные, композиционные и другие неорганические материалы [3, 4]. Нами неоднократно подчеркивалось, что в условиях приостановки в России в начале 90-х годов развитых производств редких металлов по совокупности причин «переходного периода» [2, 5, 6], многолетней неосвоенности давно разведанных крупных месторождений собственно редкометалльного сырья в европейской части страны (например, Воронежско-Колмозерской группы на Кольском п-ве) и в В. Сибири (Белозиминского, Зашихинского, Вишняковского, Катугинского, Томторского и др.) и, наконец, известного несовершенства российской минерально-сырьевой базы редких металлов [1] сравнительно с эталонными зарубежными месторождениями (Араша в Бразилии, Берник-Лейк в Канаде и др.) особую актуальность приобретают реальные возможности попутного производства редких металлов, содержащихся в фосфатно-глиноземном (TR, Sr, Ga, Rb, Cs), титаново-железистом (V, Sc), сульфидном и угольном (Ge, Re, In, Tl, Cd, Sb, Bi, Hg и др.), калийном (Rb, Cs) и других видах сырья крупнейших эксплуатируемых месторождений [7, 8]. То же самое характерно для небольших по масштабам сопутствующих им месторождений («сателлитов»), нередко обогащенных наиболее ценными элементами-примесями, а также текущих и лежалых отходов обогащения и переделов, где содержания недоизвлеченных профилирующих компонентов составляют 30–50%, в то время как уровни концентрации редких металлов достигают нескольких порядков, например, рения – до  $1 \cdot 10^6$  [7].

К сожалению, эти и другие, наиболее объемные виды сырья, как правило, добываются и перерабатываются предприятиями горно-промышленного комплекса (ГПК) и горно-металлургическими комбинатами (ГМК) исключительно на 1–3 профилирующих полезных компонентов, в то время как сопутствующие многие десятилетиями накапливаются в отходах обогащения и переделов, формируя, таким образом, месторождения *возобновляемых техногенных ресурсов* [4, 7]. Вне должного внимания остаются также возможности и перспективы выявления и вовлечения в промышленную эксплуатацию месторождений железорудного сырья, природнолегированного *ниобием*, подобного эксплуатируемому в Китае и перерабатываемому в Японии на ферронийобий, попутного извлечения золота и т.д.

Очевидно, что накапливаемые в возрастающих масштабах и остающиеся невостребованными техногенные ресурсы, включая различные промстоки ГПК и ГМК, с одной стороны, представляют собой гигантский резерв *ускоренного* развития стройиндустрии, качественного совершенствования продукции черной и цветной металлургии и создания необходимой основы для отечественных высокотехнологичных производств, соответствующих требованиям XXI века. С другой стороны, техногенные ресурсы ГПК и ГМК представляют собой очаги экологического неблагополучия, оказывающие крайне негативное воздействие на окружающую среду и, главное, здоровье персонала и населения градообразующих территориально-производственных комплексов (ТПК), вплоть до формирования *геотехносферы* как новой геологической сущности, трансграничного переноса загрязняющих веществ воздушными и водными потоками и т.д. [7]. В наибольшей степени вызывает озабоченность состояние экологической безопасности в угольной энергетике, где отсутствует необходимый контроль за содержаниями как особо ценных, так и токсичных элементов-примесей при разведке и добыче угольного сырья, его обогащении и особенно – при сжигании ТЭС, а также складировании, долготемном хранении и рекультивации широко распространенных шлакозольных отходов, как правило, обводненных и дренируемых атмосферными, грунтовыми и паводковыми водами. В целом, наряду со значительным уменьшением объемных токсичных выбросов крупнейшими из предприятий ГМК и, в значительно меньшей степени, утилизацией ими текущих твердых отходов (шлаков), продолжается прогрессирующее накопление дисперсных «хвостов» обогащения и переделов, не решаются проблемы их консервации и глубокой

очистки промстоков, сгущения иловых и токсичных осадков и извлечения микрокомпонентов. По оценкам специалистов, суммарная ценность металлов, накопленных в горно-промышленных отходах России, в 4 раза превышает стоимость их неиспользуемых запасов в недрах. При этом повышенная извлекаемая ценность техногенного сырья преимущественно определяется концентрацией в нем неизвлеченных редких (Ta, Nb, Li, Rb, Cs, Sr, TR, Sc, V, Ga, Ge, Re, In, Tl, Cd и др.) и благородных металлов, стоимость которых на мировом рынке на порядки превышает цены на профилирующие виды минеральной и металлургической продукции. Такие потери, охарактеризованные в предыдущих публикациях [7], свидетельствуют о значительных масштабах упущенной выгоды и для владельцев предприятий, перерабатывающих добытое минеральное сырье, и для местных и федеральных бюджетов.

Многолетний авторский опыт изучения и детального картирования редкометальных месторождений гранитовых формаций и различно специализированных на профилирующие компоненты месторождений силикатных, карбонатных и сульфидных руд, содержащих те или иные ассоциации редких металлов, в Средней Азии, В. Казахстане, Кольском регионе, Карелии, Забайкалье, Якутии и Приморье позволяют рекомендовать следующие основные методы оценки природного и техногенного минерального сырья на широкой комплекс полезных и лимитируемых компонентов, включая особо ценные и токсичные микрокомпоненты.

***Методология визуального минералого-парагенетического картирования и комплексного изучения направленной изменчивости состава и строения редкометальных производных гранитных интрузий в целях создания унифицированной методики их оценки на разных стадиях ГРП и эксплуатации месторождений***

Метод визуальной экспертной оценки в известной степени является традиционным применительно ко всем типам пегматитовых месторождений. Однако, применительно к редкометальным пегматитовым полям и представляющим их месторождениям, а также их гипабиссальным аналогам – редкометальным гранитам, он получил принципиально новое развитие в работах научных специалистов ИМГРЭ и автора как в фундаментальном, так и прикладных направлениях [9–12].

С использованием известных концепций К.А. Власова о пегматитах как фациях и фазах соответствующих гранитных интрузий и дифференциации пегматитообразующих расплавов в процессе внедрения, т.е. эмпирически установленной возможности последовательного «развертывания» в пространстве геофаз, выделенных А.Е. Ферсманом в разрезах по мощности пегматитовых тел, нами было проведено многолетнее изучение методами визуального минералого-парагенетического картирования и сопровождающего опробования всех проявлений фациальной изменчивости минерального и химического состава жильных пегматитовых инъекций в направлении их восстания и в эталонных разрезах по мощности. В результате исследований редкометальных пегматитовых полей Средней Азии в условиях их максимальной естественной обнаженности в глубоких (до  $\geq 1$  км) вертикальных врезках, а затем – вскрытия горными выработками и скважинами разведываемых и эксплуатируемых месторождений редкометальных пегматитов (В. Казахстан) и гранитов (В. Забайкалье) были выявлены и детально задокументированы примеры как непосредственной связи продуктивных фаций с «материнскими» гранитными интрузиями, так и проявления *закономерной* и необратимой изменчивости состава и строения редкометальных пегматитов и гранитов в направлении внедрения пегматитообразующих расплавов. Таким образом картируется пространственно-генетическая зональность редкометальных пегматитовых полей и редкометальных гранитов [9] в масштабах от 1:1000 до 1:10000, проявленная с удалением от источника в последовательной смене устойчивых ассоциаций минерально-парагенетических комплексов и зон, представляющих различные типы редкометального пегматитового сырья.

Все разнообразие изученных к настоящему времени полей и представляющих их типов редкометальных пегматитов, образующих зональные *гомологические* ряды, а также их гипабиссальных аналогов-редкометальных гранитов, с основными параметрами наиболее ценного танталового оруденения приведены в авторском многофункциональном классификаторе (табл. 1). При его составлении использован двойной принцип *количественной* классификации широкого разнообразия редкометальных пегматитовых полей, месторождений, рудных тел, слагающих их зон и минерально-парагенетических комплексов: по преобладающим минералам и ведущей минералого-геохимической специализации. Очевидно, что различия в последней находят отражение и в типохимических особенностях состава как пороодообразующих, так и аксессуарных минералов, что позволяет использовать эти особенности и их параметры в прогнозно-поисковых и оценочных целях. Установленная в пределах каждого из выделенных гомологических рядов редкометальных пегматитов и гранитов направленная и необратимая фациальная зональность характеризуется закономерным усложнением как химического и минерального состава, так и внутреннего строения пегматитовых тел, которое сопровождается увеличением их продуктивности на ведущие редкие металлы: Be-Nb(Ta)  $\rightarrow$  Li(Nb, Ta, Sn)  $\rightarrow$  Li-Ta(Nb)-Be  $\rightarrow$  Li-Ta-Cs(Be)  $\rightarrow$  Sn(Ta, Be). Максимальная продуктивность и извлекаемая ценность редкометального сырья характерна для крупных полизональных («полнодифференцированных») пегматитовых жил (Бикита в Зимбабве, Берник-Лейк в Канаде, Коктогай в Китае, Юбилейное в В. Казахстане, Васин-Мыльк в Кольском регионе и др.) или незональных, участково-полосчатых по всей мощности жил, наиболее удаленных от источника (Наука, Узбекистан, Урикское и Гольцовое, В. Саян и др.) в полях комплексного редкометального ряда

Таблица 1

Зональные томологические ряды различно специализированных редкометаллических пегматитовых полей и гранитных интрузий

Специализация полей и интрузий (рядов) и преобладающие типы	Типы редкометаллических пегматитов в зональных пегматитовых полях различной специализации										Редкометаллические фации интрузий			
	I. В-Р-редкометаллической Мк-Аб (с Бг, Мек и Тр)		II. Литиевый		IV. Li-Sn-Ia		V. Комплексный редкометаллический		VI. В-Р-ком-плексный редкометаллический Лп-Аб (со Сп и Тр)		VII. F-(P)-Ia		II. P-F-Li-Ia-Sn	
	Мк-Аб (с Бг, Мек и Тр)	Мк-Аб (с Мек)	Мк-Сп-Аб (с Мек)	Мк-Пг-Аб (с Мек)	Мк-Аб (с Мек и Сп)	Мк-Аб (с Мек) и Мск-Мк-Аб	Мк-Аб (с Мек и Лп, Сп и др. минералами Li)	Мк-Сп-Аб (с Мек или Тр)	Мк-Сп-Аб (с Мек или без Мек, с Тр)	Аб (с Лп)	Мк-Аб (с Мек и Лп) и Мск-Сп-Аб (с Мек и Тр)	Лп-Аб (со Сп или без Сп)	Ам-Аб с Li-слодами	Мк-Аб (с Мек)
Типы редкометаллических пегматитов и гранитов с удалением от источника (сверху вниз)	Мк-Аб (с Бг, Мек и Тр)	Аб-Мк (с Мек)	Мк-Аб (с Мек и Сп)	Пг-Мк-Аб (с Мек)	Мк-Аб (с Мек и Сп)	Мк-Аб (с Мек и Лп, Сп и др. минералами Li)	Мк-Сп-Аб (с Мек или без Мек, с Тр)	Мк-Аб (с Мек и Лп, Сп и др. минералами Li)	Мк-Аб (с Мек и Лп, иногда со Сп или Пг)	Мк-Аб (с Мек и Лп, иногда со Сп и Тр)	Лп-Аб (без Сп или со Сп)	Мк-Аб (с Мек)	Мк-Аб (с Мек)	Мк-Аб (с Мек)
	Мк-Аб (с Мек, Тр и Лп)	Мк-Аб (с Мек)	Сп-Мк-Аб	Мк-Пг-Аб (с Мек)	Мк-Аб (с Мек и Сп)	Мк-Аб (с Мек и Лп, Сп и др. минералами Li)	Мк-Сп-Аб (с Мек или без Мек, с Тр)	Мк-Аб (с Мек и Лп, Сп и др. минералами Li)	Мк-Аб (с Мек и Лп, иногда со Сп и Тр)	Лп-Аб (с Рб-Сп)	Мск-Аб (иногда со Сп)	Ам-Аб (с Мек и Лп)	Ам-Аб (с Мек)	Мк-Аб (с Мек)
Среднее содержание $Ta_2O_5$ (вес. %) в пределах ряда (числ.); $Ta_2O_5/Nb_2O_5$ (знам.)	$\frac{0,001-0,006}{0,13-0,4}$	$\frac{0,001-0,0045}{0,16-0,56}$	$\frac{0,005-0,02}{0,7-0,85}$	$\frac{0,0026-0,013}{0,9-1,16}$	$\frac{0,0013-0,041}{0,26-3,7}$	$\frac{0,01-0,026}{0,7-6,5}$	$\frac{0,006-0,03}{(до 0,02)}$ 0,4-4,9	$\frac{0,02}{1,6}$	$\frac{0,08-0,038}{1,4-2,2}$	$\frac{0,005-0,018}{(до 0,04)}$ 0,8-1,5	$\frac{0,009(Sn 0,3)}{0,8}$			
Минералы – концентраты тантала	Колумбит (16-100); касситерит (57-1800)	Танталит-колумбит (20-132); касситерит (0-45)	Танталит-колумбит (100-527); касситерит (425-1227)	Танталит-танталит (50-370); касситерит (96-1900)	Танталит-колумбит (114-397); касситерит (103-351)	Танталит (100-300); микролит (0-232); касситерит (88-450)	Танталит-колумбит (74-967); касситерит (39-1267)	Колумбит-танталит, микролит, касситерит	Колумбит-танталит (178-933); касситерит (158-1400)	Колумбит-танталит (до 200-300); микролит (до 300-500); касситерит (до 300)	Танталит-колумбит (10-75); касситерит (2700)			
Содержание тантала в минералах-конcentраторах (числ.); $Ta_2O_5/Nb_2O_5$ (знаменатель)	–	$\frac{17,6-48,8}{0,2-1,7}$	–	–	$\frac{43,9-55,1(Тн)}{1,54-3,6}$ $\frac{0,21-0,35(Кс)}{0,44-0,94}$	$\frac{30-60(Тн)}{0,6-2,5}$ $\frac{60-82(Мг)}{25-40}$ $\frac{60-69(Икс)}{6-12}$ $\frac{1,2-3,4(Кс)}{6-10}$	$\frac{30-69(Тн)}{0,66-5,5}$ $\frac{0,24-3,2(Кс)}{0,6-4,8}$	$\frac{73-32(Мг)}{23}$	$\frac{40-50(Тк)}{1-1,7}$ $\frac{0,25-2,3(Кс)}{0,4-1,7}$	$\frac{18-55(Тк)}{0,3-2,4}$ $\frac{37-72(Мг)}{1-4}$ $\frac{1-4(Кс)}{0,5-5}$	$\frac{0,75}{38(Тк)}$ $\leq 1$ $\frac{0,2}{0,2}$			
Характерные акцессорные минералы	Турмалин, апатит, топаз, флюорит, муассанит, гранат	Апатит, гранат, турмалин, берилл, иногда делленгит	Сподумен, апатит, турмалин, гранат, иногда – литиофиллит и нигерит	Апатит, амблигонит, монтебранит, турмалин, гранат, иногда – нигерит	Сподумен, берилл, колумбит-танталит, апатит, гранат, турмалин, делленгит, иногда турмалины	Сподумен, амблигонит, монтебранит, петалит, цветные турмалины, гранат, апатит, волжанин	Сподумен, апатит, турмалин, монтебранит, амблигонит, гранат	Рубеллит, сподумен, апатит, топаз, петалит	Амблигонит-монтебранит или сподумен, апатит, касситерит, фосфаты Fe и Mn	Топаз, касситерит, флюорит, стронверит, сульфидов (галенит и др.)	Апатит, амблигонит, монтебранит, топаз, турмалин, гр. сульфидов (станнин и др.)			

Примечание. Породообразующие минералы и промышленно-ценные акцессорные минералы редкометаллических пегматитов и гранитов – Мк – микролит, Ам – амблигонит, Аб – альбит, Кв – кварц, Сп – сподумен, Пг – петалит, Бг – биотит, Мек – мусковит, Лп – лепидолит, Тр – турмалин, Рб – рубеллит, Пг – поллуцит, Тк – гр. колумбит-танталита, Тн – танталит, Кс – касситерит, Мг – микролит, Икс – иксанит

(см. табл. 1). Контрастные различия во внутреннем строении этих двух типов месторождений при сходстве и подобии их состава обусловлены преимущественной дифференциацией исходного расплава в одной рудовмещающей камере массивных вмещающих пород в первом варианте или в процессе его внедрения и пространственного распределения в системах кулисообразно приоткрывающихся трещин сланцевых толщ – во втором. Необходимо заметить, что для второй разновидности жильных полей и месторождений комплексного редкометального ряда, представленной микроклин-сподумен-альбитовыми пегматитами, в отличие от традиционно эксплуатируемой на Li, Ta с Nb, Cs (с Rb), Be и ценное нерудное сырье, характерно отсутствие зональности во внутреннем строении жил и таких ярких минералов-индикаторов на собственно танталовое (танталит, микролит, воджинит и др.) и цезиевое (поллуцит) оруденение как лепидолит и цветные турмалины. Это обстоятельство первоначально в период «литиевого бума» в конце 50-х годов, обусловило распространение ошибочного мнения о бесперспективности так называемого «альбит-сподуменового типа пегматитов» на какие-либо другие редкие металлы. Кроме лития, первая находка поллуцита, внешне похожего на кварц и трудно диагностируемого, обнаруженного нами в одной из жил фронтальной части Урикского поля рассматриваемых существенно «литиевых» пегматитов, а затем обнаружение его широкой распространенности в подобной же ситуации в пределах Гольцово-Тагнинского поля, послужили «пусковым механизмом» для пересмотра сложившихся представлений о минеральном составе, минералого-геохимической специализации и извлекаемой ценности незональных микроклин-сподумен-альбитовых пегматитов, представляющих как оказалось месторождения *литиевых* и комплексных редкометальных (Li-Ta-Cs-x) руд [11].

В целом, к настоящему времени стала очевидной прямая зависимость концентраций и запасов цезия в пегматитовых полях от объема литиевой жильной массы: от 100 до 1000 т цезия – для месторождений в первые десятки тыс. т диоксида лития и тысячи-десятки тыс. т цезия – для месторождений с запасами диоксида лития до 1 млн. т (цезий – в поллуците и экзоконтактных слюдитах).

Принципиально важно подчеркнуть, что комплексная переоценка разведываемых пегматитовых месторождений лития началась с минералогических находок поллуцита в условиях отсутствия традиционных поисковых признаков. Дальнейшие исследования, опережающие процесс ГРП или подвергающие ревизии их результаты, включали визуальное минералого-парагенетическое картирование пространственно-генетической зональности в пегматитовых полях различной специализации. Оно сопровождалось документированием всех проявлений расслоенности жильных инъекций по мощности и опробованием в эталонных разрезах, прямыми количественно-минералогическими анализами проб-протолок, выделением и анализами минералов тяжелой и легкой фракций, а также полными химическими (силикатными) анализами исходных проб и минералов с определениями содержаний компонентов-минерализаторов и редких металлов. Обработка полученных данных с использованием разработанных в ИМГРЭ и авторских методов с выносом результатов на геологические основы и специализированные морфоструктурные карты позволяет наглядно и объективно иллюстрировать не только все проявления фациальной минерально-парагенетической зональности изученных интрузивно-инъекционных образований, но и демонстрировать дискретно-эволюционный характер их дифференциации в пространстве и во времени с использованием оригинальных петрохимических диаграмм [13]. Таким образом, появилась возможность впервые параметризовать *закономерности* дифференциации рудообразующих систем гранитовых формаций, наиболее контрастно и отчетливо проявленные в зональности и расслоенности различно специализированных месторождений редкометальных пегматитов и гранитов (см. табл. 1).

Синхронный характер увеличения поликомпонентности состава редкометальных пегматитовых инъекций, как и выступов-апофиз в породы кровли редкометальных фаций гранитов, и степени их расслоенности на зоны, осложняющие или заменяющие их участково- и ритмично-полосчатые обособления минерально-парагенетических комплексов с одновременным накоплением редких металлов в пределах каждого гомологического ряда свидетельствуют о проявлении внутренних, физико-химических и синергетических свойств пегматитообразующих расплавов. Их структурирование в условиях температурного градиента при внедрении, по видимому, осуществляется самопроизвольно и многократно. Более того, нами впервые были задокументированы примеры «расщепления» зональных жил во фронтальной части инъекций на самостоятельные, согласные или, реже, поперечные жилы-апофизы, представленные контрастными по составу и строению минерально-парагенетическими комплексами соответствующих им зон. Совокупность этих фактов, как результат многолетних картировочно-оценочных исследований редкометальных месторождений гранитовых формаций, а также экспериментальные данные, включая специальное изучение в надликвидной области состояния и свойств фторидно-литиевых щелочноалюмосиликатных систем, моделирующих редкометальные пегматитообразующие расплавы, позволили автору сделать принципиально новый вывод о проявлениях в них *многопорядковой несмесимости* (immiscibility) в условиях температурного градиента при внедрении как ведущего фактора дифференциации расплавов с избыточными компонентами [12]. Разработанная нами *магматогенно-ликвационная* концепция и модель редкометального рудообразования обосновывает естественную пространственно-генетическую связь между всеми фациально-инъекционными производными гетерогенных гранитных интрузий (от источника до рудных тел), что позволяет использовать в прогнозно-поисковых целях все проявления специализации и объемной зональности этих неравновесных и саморазвивающихся магматоген-

но-редкометалльных систем, которые отражены в геофизических и геохимических аномалиях, структурах и специфике состава вмещающих пород и, наконец, в рельефе, т.е. представлены геохимическими «концентрами» и конкретными морфоструктурами [13].

Тем самым были созданы *методические основы* и разработан рациональный *комплекс* количественно *параметризованных* методов как для локального прогнозирования, поисков и оценки новых месторождений и рудных тел на ранних стадиях ГРП [9], так и для оценки разведываемых на глубину, т.е. в направлении к источнику рудных объектов, а также для выделения типов руд, необходимого для дифференцированной оценки их обогатимости и выбора оптимальных технологических схем их переработки с получением широкого ассортимента минеральной и химической продукции – редкометалльной и нерудной.

***Основные результаты использования комплексной методики изучения и оценки месторождений редкометалльных пегматитов и гранитов как объектов поисков, разведки и эксплуатации***

Основные практические результаты апробации и применения разработанных автором методов прогнозной оценки и переоценки рассматриваемых объектов ГРП и эксплуатируемых месторождений заключаются в следующем:

- в выделении и комплексной оценке новых типов пегматитового сырья – редкометалльного (В. Саян, Приморье, Узбекистан, Памир, Киргизия, В. Казахстан и др.), редкометалльно-керамического (Узбекистан, Памир) и нерудного (В. Казахстан, Карелия, Кольский п-ов) с разработками нами рекомендаций на вовлечение в процесс ГРП и промышленное использование на тантал, цезий (с рубидием), бериллий, литиевые минеральные концентраты, КПШ и молотые нерудные концентраты (К-На-полевошпатовые, мусковитовые и кварцевые) для соответствующих производств, включая инновационные;

- в обнаружении и оценке перспективности нетрадиционных поллуцитсодержащих пегматитов (В. Саян, Приморье, Узбекистан, Памир, В. Казахстан) с реализацией рекомендаций на вовлечение их в поисково-оценочные работы (Узбекистан), геологоразведку (В. Саян) и в оперативную отработку (В. Казахстан);

- в оценке оловорудных проявлений, связанных с пегматитами (В. Казахстан и др.) и гранитами (Якутия, Киргизия, В. Казахстан) с разработками и реализацией рекомендаций на их использование в 2-х направлениях: 1) в локальном прогнозировании и глубинных поисках с бурением оловянно-танталовых фаций гранитных интрузий, не выходящих на дневную поверхность; рекомендации автора на поиски месторождений оловорудно-танталовых гранитов как принципиального нового типа сырья для Белогорского ГОКа в В. Казахстане, обоснованные для флангов Калбинской пегматитовой провинции, получили подтверждение в обнаружении при проходке скважин на рекомендованном участке «слепого» месторождения Карасу (9); 2) в организации извлечения тантала из шлаков оловоплавильных производств на базе танталсодержащих касситеритовых концентратов; рекомендации реализованы бывшим Эге-Хайским ГОКом (Якутия) на касситеритовых концентратах Кестерского месторождения редкометалльно-оловорудных гранитов и Орловским ГОКом – на подобных же концентратах из пегматитов Кулиндинского поля с ведущим Та-Nb-Ве-м оруденением;

- в составлении поминеральных балансов распределения редких металлов и олова в различных типах разведываемого пегматитового сырья с разработками индивидуальных коэффициентов сноса для ведущих минералов редкометалльных пегматитов при обработке проб на концентрационном столе КЦ-30; результаты использованы в качестве разделов в сводных отчетах с подсчетами запасов по новым месторождениям редкометалльного сырья для обеспечения потребностей Белогорского ГОКа (В. Казахстан), утвержденных ГКЗ СССР (см. ниже);

- в оценке возможностей и перспектив извлечения танталита из складированных хвостов обогащения гравитационным способом богатых литий-тантал-бериллиевых пегматитовых руд с месторождения Кварцевое (В. Казахстан); авторская рекомендация на доизвлечение реализована Белогорским ГОКом;

- в составлении балансов распределения основных петрогенных и лимитируемых с технологических позиций компонентов в керамических пегматитах, эксплуатирувавшихся на кусковой КПШ (В. Казахстан, Новобратское); результаты использованы Белогорским ГОКом при разработке технологии и оценке перспектив комплексного использования отходов пегматитового сырья после ручной выборки КПШ с выпуском молотых К-На-полевошпатовых, мусковитовых и кварцевых концентратов.

Следует подчеркнуть особую актуальность выявления *новых источников редкометалльного сырья*, представленных не только месторождениями, но и отдельными продуктивными телами, не выходящими на дневную поверхность, а также обнаружения в пределах объектов ГРП или эксплуатации новых промышленно-ценных или лимитируемых с технологических и экологических позиций компонентов. Очевидно, что наибольшее практическое значение имеет обнаружение дополнительных, в том числе – нетрадиционных источников сырья и новых минералов, для предприятий – ветеранов ГПК как в связи с естественным истощением недр, так и отсутствием необходимой комплексности в использовании добываемого сырья, а также практикующими нарушениями требований по обеспечению полной экологической безопасности производств. Примером таких инициатив может служить вовлечение Белогорским ГОКом в эксплуатацию на тантал аномально (на порядок) обогащенных этим металлом редкометалльных пегматитов месторождения Кварцевое, расположенного в 250 км к СЗ от предприятия. Эти пегматиты представлены новым, не описанным в литературе

микроклин-альбитовым с мусковитом, сподуменом и Li-Ta-Be-й специализацией (оруденением) типом, детально изученным автором (подготовлена специальная публикация). Ручной разборкой после отпалки рудной массы из пегматитов извлекался высококачественный берилл, после чего руда доставлялась автотранспортом на фабрику, где из нее гравитационным методом извлекался танталитовый концентрат. Сопоставление автором исходных содержаний тантала с параметрами извлечения позволило предположить значительные потери танталита в хвостах, что было подвержено их оперативным опробованием. Реализация авторской рекомендации на доизвлечение танталита из хвостов позволила предприятию без особых затрат получить дополнительную продукцию, но уже из местного техногенного источника. С другой стороны, изучением по договору с тем же ГОКом на тантал участка распространения оловорудных пегматит-аплитов (уч. Калай-Топкан) было установлено, что основным минералом-концентратом этого металла является касситерит, содержания которого не могли обеспечить рентабельность промышленной эксплуатации этого вида сырья.

Как известно пегматитовые месторождения редкометального и керамического сырья встречаются в различных геологических обстановках и пространственно не совместимы. Однако, в пределах центрального Асубулакского пегматитового поля Калбы как традиционного объекта эксплуатации Белогорским ГОКом редкометальных пегматитовых руд и связанной с ними россыпи оказалось локализованным и Новобратское месторождение керамических пегматитов с высококачественным калиевым полевым шпатом (КПШ). Организация здесь самостоятельного рудника и выпуск кускового КПШ обеспечивала 25% общесоюзного производства этого сырья. Выполненное нами всестороннее изучение пространственно-генетической зональности этого поля показало вполне закономерную локализацию керамических пегматитов в сателитово-жильном комплексе гранит-пегматит-аплитов. Этот комплекс характеризуется значительной расслоенностью не только жильных пегматитов, но и «материнских» гранит-аплит-пегматитовых фаций зонального ряда продуктивных пегматитов. Все они объединяются общностью геолого-структурной позиции и, в то же время, последовательной преемственностью состава редкометальными пегматитами в вертикальном диапазоне (500–600 м), вплоть до формирования Юбилейного месторождения наиболее поликомпонентных и максимально расслоенных пегматитов с промышленным Li-Cs-Ta-м оруденением.

В новых геополитических и экономических условиях обнаружение даже небольших по предварительным оценкам месторождений *редкометального* пегматитового сырья, в том числе – нетрадиционного, на обжитых территориях в регионах России и стран СНГ приобретает не менее важное значение, чем в районах действующих ГОКов. Это обусловлено, прежде всего, высокой конъюнктурой на мировом рынке минеральной и химико-металлургической редкометальной продукции, получаемой из пегматитового сырья как механизированными способами обогащения, так и ручной выборкой. Кроме того, в нашей стране крупнейшие разведанные месторождения редких металлов расположены в труднодоступных районах Сибири (за исключением Воронье-Колмозерской группы редкометальных пегматитовых месторождений на Кольском п-ве в 30–50 км от существующей инфраструктуры ОАО «Ловозерская ГОК»), а в странах СНГ, за исключением временно законсервированного Белогорского ГОКа в Казахстане, нет предприятий, добывающих и перерабатывающих редкометальное сырье. Очевидно, что наступило время избавления от советской гигантомании и переоценки перспектив ранее открытых, но не разведанных месторождений редкометальных пегматитов как в России (Приморье, Урал и др.), так и в странах СНГ (Узбекистан, Казахстан, Таджикистан, Киргизия и Украина).

В частности, заслуживают возобновления ГРП легкодоступные месторождения лепидолит-альбитовых пегматитов с В-F-комплексной специализацией в Приморье (Тургеневское) и с Li-F(P,OH)-Sn-Ta-й в Узбекистане (Кукчи), а также на Памире (Журустык), изученные и рекомендованные автором для оценки на глубину и на флангах в качестве источников лепидолитовых, танталитовых, тантал-содержащих касситеритовых концентратов, а в Приморье – и наиболее ценных микролитовых и поллуцитовых. Остаются вне сферы промышленных интересов и не оцененные должным образом достаточно крупные и доступные для автотранспорта поля литиевых пегматитов в Узбекистане (Турткуйлюк), на Украине (Сорокинское и др.), на Памире (Намангутское и др.), которые представляют интерес как источники литиевой продукции и сопутствующей ниобий-оловянно-танталовой, а возможно и тантал-цезиевой по аналогии с Урикским и Гольцовым месторождениями в В. Саяне, Наукинским – в Узбекистане, Белогорским – в В. Казахстане и т.д.

Редкометально-керамические пегматиты, также не нашедшие отражения в прежних классификациях, выделены и изучены нами в Узбекистане (Лолабулак) и на Париме (Агаджан). В пределах Лолабулакского пегматитового поля разведывался уч. Сулат-сай исключительно на кусковой КПШ. В результате проведенных нами исследований установлено, что пегматиты этого участка представлены альбит-микроклинным и микроклин-альбитовым с мусковитом и Li-Ta-Sn-Be-й специализацией типами, которые в масштабах Лолабулакского поля сопоставимы с эксплуатируемыми в Кольском регионе (Чалмозеро) и Карелии (Чкаловское, Хеголаминское) месторождениями пегматитов. Однако, в отличие от них, в пегматитах Сулат-сай, помимо КПШ. (23–28%), промышленно-ценными минералами являются крупнокристаллический берилл (0,68% BeO в жилах), а также мусковит и железисто-фторидно-литиевые слюды с содержаниями 1,3–1,4% Li<sub>2</sub>O, 0,3–0,4% Rb<sub>2</sub>O и 0,03–0,04% Cs<sub>2</sub>O), танталоколумбит и касситерит, с которыми связаны содержания в жилах ≥0,01%

$Ta_2O_5 + Nb_2O_5$  и 0,012% Sn. В связи с этим нами была своевременно обоснована рекомендация на комплексное освоение месторождения Сулат-Сай [14], обновленная в 2003 г. в связи с необеспеченностью Самаркандского и Ташкентского фарфоровых заводов местным высококачественным калиевым сырьем. Эта рекомендация, дополненная предложением организовать наиболее эффективное производство литиевого фарфора с использованием в качестве минерализующих добавок лепидолита с Кукчинского или маложелезистого сподумена с Наукинского месторождений, утверждена 27.12.2003 г. (Протокол технического совещания при председателе Госкомитета по геологии и минеральным ресурсам Республики Узбекистан).

Менее определенными представляются перспективы освоения Агаджанского месторождения микроклин-петалит-альбитовых пегматитов (с мусковитом и литиевой специализацией) на Восточном Памире (Таджикистан), хотя это месторождение является единственным в СНГ, специализированным на петалит как весьма дефицитное сырье для стеклокерамических производств (ситаллы и др.). В то же время результаты наших исследований свидетельствуют о повышенных концентрациях тантала и олова в средних и особенно верхних горизонтах этого жильного поля (см. табл. 1). Заметим, что это характерно и для более распространенных сподуменосодержащих (вместо петалита) пегматитовых полей ЮЗ Памира (например, Намангутского) и Узбекистана. В частности, в военные 40-е годы верхние горизонты зональных микроклин-альбитовых пегматитов с биотитом, мусковитом, турмалином и В-Ф-комплексной специализацией, не перспективные на редкие металлы, служили на Туркестанском хребте объектом эксплуатации исключительно на олово с получением гравитационных концентратов на обогатительной фабрике, которые доставлялись по горной тропе вьючным транспортом с высоты порядка 4000 м над уровнем моря к автотранспортной магистрали (Карасу Каравшинское и др.). В современных условиях рассматриваемые месторождения Памира и других высокогорных районов в государствах Средней Азии, доступные для автотранспорта, по мнению автора, могут стать объектами эксплуатации малыми горно-технологическими предприятиями на тантал и олово как наиболее ценные металлы с перспективой вовлечения в этот процесс по мере углубления выработок литиевых (сподуменовых и петалитовых) руд, а также сопутствующего им в некоторых жилах поллукита [14].

Совокупность приведенных рекомендаций по вовлечению в процессы ГРП и отработку в малых и средних формах различных видов редкометального, редкометально-керамического и редкометально-оловорудного сырья представляется не только актуальной, но и необходимой в связи со значительным спадом и приостановкой в России в условиях «переходного периода» производств ведущей редкометальной продукции из собственного минерального сырья (Ta, Nb, Be, TR, Li, Cs, Rb, Sr и др.), а также олова (например, в связи с ликвидацией крупного и современного Солнечногорского ГОКа). В сложившейся ситуации трудно ожидать как быстрого реанимирования приостановленных, физически и морально устаревших редкометальных производств, так и создания новых на базе давно разведанных, но оставшихся в течение десятилетий неосвоенными крупных сибирских месторождений редкометального сырья. Даже в условиях планового хозяйствования и мобилизационной экономики освоение подобных месторождений с созданием ГОКа (без химико-металлургических переделов) при отсутствии готовой инфраструктуры занимало 10–15 лет. В современных условиях интегрирования в холдинговые структуры горной добычи, обогащения рудного сырья и химико-металлургических переделов минеральных концентратов эти сроки не могут быть меньшими. В то же время провозглашаемые в нашей стране планы возрождения и развития ОПК, включая реализацию космической программы на перспективу 35–40 лет, а также планы воссоздания и модернизации на базе высоких технологий энергетики, авиа- и автопрома, в ближайшие 10 лет, железнодорожного транспорта и судостроения, создания новых магистральных трубопроводов и обеспечения качественного высотного строительства немислимы без широкого внедрения в эти производства новых материалов, включающих редкие металлы и их сплавы. Именно они обеспечивают во всем мире, включая бывший СССР, научно-технический прогресс, экономическую и национальную безопасность [1, 2]. В то же время сложившаяся в последние годы практика удовлетворения потребностей России в титане, цирконии, стронции, карбонате лития и феррониобии, редких землях, рении, висмуте и других стратегически важных редкометальных продуктах за счет импорта при наличии собственной, хотя и не во всем соответствующей мировым стандартам минерально-сырьевой базы, представляется не соответствующей задачам обеспечения конкурентоспособности нашей промышленности и, тем более, национальной безопасности.

С этих позиций рекомендуемое автором ускоренное создание и развитие новых производств редких металлов и олова за счет освоения малых и средних по запасам месторождений легкообогащаемого пегматитового сырья в России и на корпоративной основе – в странах СНГ, в том числе с использованием передвижных обогатительно-передельных модулей МГТП со смешанным государственно-частным капиталом, может не только обеспечить *текущие* потребности в этих металлах российской промышленности, наряду с получением их в качестве попутных компонентов из других видов природного и техногенного сырья [16], но и стимулировать интенсификацию ГРП и связанных с ними производств во всем экономическом пространстве СНГ.

В целом, приведенные данные и соображения, прежде всего, свидетельствуют о широком видовом разнообразии редкометального сырья, связанного с пегматитами и гранитами в отличие от прежних класси-

фикаций и представлений [15], не нашедших подтверждения в новом фактическом материале на территории бывшего СССР и, тем более, за рубежом. Не выдержал проверки временем и тезис об исключительной приуроченности крупных промышленных месторождений редкометальных пегматитов к докембрийским щитам [15]. Во-первых, такие крупнейшие и богатые месторождения как Бикита в Зимбабве и Берник-Лейк в Канаде относятся к разряду уникальных и, подобно российским Хибинам и Ловозеру, могут не иметь в мире аналогов. Во-вторых, за рубежом и в России эксплуатируются разновозрастные месторождения, независимо от их размеров, в том числе – малые и средние в Африке (например, в Мозамбике). Их инвестиционная привлекательность изначально определена природой, а прибыль от освоения и эксплуатации в каждом конкретном случае рассчитывается инвестором с учетом потребительского спроса и предложения на редкометальную продукцию. В-третьих, работами Л.Н. Россовского в Афганистане установлены крупные размеры месторождений литиевых пегматитов мезозойского возраста (триас), не уступающие докембрийским, а возможно и превосходящие их. Жилы этих пегматитов прослеживаются до 3 км по простиранию при мощности до 70 м и являются рельефообразующими, будучи локализованными в осевых частях горных хребтов, склоны которых представлены жильомещающими сланцами. Установленная нами зависимость концентрации тантала и цезия (с рубидием) от масштабов литиевого оруденения позволяет прогнозировать в Афганистане обнаружение сопутствующих месторождений и этих наиболее ценных металлов.

Приведенные данные однозначно свидетельствуют о потенциальной возможности локализации и, следовательно, перспективах выявления промышленно значимых редкометальных месторождений гранитовой формации в пределах среднеазиатских государств СНГ. Об этом же свидетельствуют объективные данные морфоструктурного анализа проявлений пространственно-генетической зональности в изученных нами редкометальных пегматитовых полях. Все они слабо вскрыты эрозией, преимущественно в апикальных и верхних горизонтах жильных серий, в то время как необходимые для их оценки на глубину и на флангах комплексы геофизических работ, геохимическое картирование и поисково-оценочное бурение ранее не проводились. Более того, прогнозные морфоструктурные карты в м-бах 1:50000 – 1:10000 позволили выделить в пределах изучавшихся пегматитовых полей интервалы нарушений их направленной зональности, обусловленные наличием относительно опущенных неотектонических блоков с не выходящими на дневную поверхность рудными телами. К такому блоку на фронтальном фланге Наукинского поля микроклин-сподумен-альбитовых пегматитов оказались приуроченными лепидолит-альбитовые жилы, в том числе – установленные бурением в соответствии с нашей рекомендацией. В этих жилах впервые для Средней Азии были обнаружены высокие концентрации тантала (колумботанталит и микролит) и цезия (поллуцит).

Все вышеизложенное, включая публикации прежних лет, свидетельствует о достаточно высокой эффективности разработанного автором рационального комплекса методов локального прогнозирования, поисков оценки перспективности редкометальных производных гранитовых формаций. При этом на ранних стадиях ГРП ключевым является вынос результатов детального минерально-парагенетического картирования фациальной зональности интрузивно-инъекционных образований с выделением и типизацией их продуктивной части на специально составляемые морфоструктурные карты. Сопровождающий комплекс опробования безрудных и продуктивных фациальных производных гранитных интрузий с выносом результатов петрохимических и минералого-геохимических исследований на эталонированные для различно специализированных гомологических рядов диаграммы-палетки позволяют оценивать перспективность как новых, так и уже известных, но остающихся недоизученными и не оцененными, объектов поисково-оценочных работ.

Эти виды НИР должны выполняться в *предпроектный* период организации производственных поисково-оценочных работ, включая широко распространенную практику формального геохимического картирования поисковых площадей. Очевидно, что предварительная информация о типе искомого оруденения, т.е. его минералого-геохимической специализации и проявлениях пространственной зональности, наряду с геолого-структурной позицией объекта и неотектоническим районированием площади поисков, существенно конкретизируют задачи геохимического картирования и повышают его эффективность.

На поздних стадиях ГРП и особенно при переоценке различных эксплуатируемых месторождений на редкие металлы, другие ценные и лимитируемые элементы-примеси, наоборот, ведущее значение приобретают различные методы детального геохимического картирования самих рудных тел, которые должны сопровождаться количественно-минералогической заверкой выявляемых аномалий и составлением поминеральных балансов распределения не только профилирующих металлов, но и сопутствующих им особо ценных и лимитируемых микрокомпонентов, включая токсичные. Тем самым создается информационная основа, необходимая для оценки возможностей и перспектив глубокой комплексной переработки и использования минерального сырья, в том числе – путем выбора оптимальных, скорее всего, комбинированных обогатительно-переработочных технологических схем, расчетов его извлекаемой ценности в реальных минеральных формах и, соответственно, извлекаемых, а не геологических запасов, которые в нашей стране как правило подсчитываются по данным химического опробования на профилирующие компоненты. Ниже рассматриваются примеры выполнения таких ревизионно-оценочных НИР на объектах эксплуатации и их результативность.

**Малообъемное минералого-геохимическое картирование как экспрессный способ геометризации пространственного распределения в недрах особо ценных и лимитируемых компонентов в реально извлекаемых минеральных формах**

Это методическое направление переоценки эксплуатируемых месторождений на сопутствующие особо ценные компоненты и ассоциирующие с ними лимитируемые элементы-примеси было разработано в связи с возникшей перед ГОКами необходимостью существенной детализации и корректировки данных геологоразведки, традиционно ориентированной на подсчеты запасов исключительно профилирующих компонентов. Работы, выполненные по договорам с Костомукшским ГОКом (ныне ОАО «Карельский окатыш»), ОАО «Апатит» и ОАО «Ковдорский ГОК», были, соответственно, ориентированы на *золото* в железорудном сырье, *титан* и *редкие металлы* – в фосфатно-глиноземном и *цирконий с ураном* и *торием* – в фосфатно-железорудном сырье. В целях привязки данных о закономерностях пространственного распределения этих компонентов к сети ГРП и более плотной – эксплоразведки использовались дубликаты производственных проб. Это позволило по получению результатов аналитических исследований составлять детальные погоризонтные планы, продольные и поперечные разрезы распределения элементов-спутников в изоконцентрациях в соответствии с рассчитанными грациями их содержаний. В качестве основного экспрессно-аналитического метода использовался массовый (на 40 элементов из одной навески) атомно-эмиссионный спектральный анализ (АЭСА), разработанный в БГГЭ при ИМГРЭ для поискового и экогеохимического картирования и затем существенно усовершенствованный (17 – см. ниже). Заверка выявленных геохимических аномалий на золото, редкие металлы и радиоактивные элементы осуществлялась соответствующими прецизионными методами анализов, а затем и количественно-минералогическими анализами проб-протолок с выделением мономинеральных фракций и определениями в них теми же методами содержаний особо ценных и лимитируемых компонентов. Групповые пробы весом до 20–25 кг составлялись как по оконтуренным геохимическим аномалиям в случае отсутствия проявлений минерально-парагенетической зональности в рудах и вмещающих породах (Костомукша), так и по элементам расслоенности (зонам), представляющим разновидности или типы руд продуктивных апатито-нефелиновых залежей Хибинских месторождений и апатито-магнетитовых карбонатитов Ковдора. Типизация руд производилась с учетом принятых на рудниках структурно-парагенетических классификаций и существенно корректировалась результатами минералого-геохимических исследований в соответствии с принципами, разработанными для пегматитового сырья, т.е. по преобладающим минералам и ведущей рудной специализации. Тем более что автор, в соответствии с представлениями А.А. Маракушева, рассматривает со своих позиций рудные залежи расслоенных Хибинского и Ковдорского массивов в качестве их «остаточных» продуктивных пегматоидных фаций, не потерявших, подобно редкометальным гранитам, связь с рудогенерирующим источником.

Геохимическое картирование железорудной залежи и пород вскрыши *Костомукшского* месторождения в карьере Южном позволило оконтурить зону повышенных концентраций золота в недрах и определить их параметры в рассчитанных грациях (0,001; 0,01; 0,1;  $\geq 1$  г/т), отвечающих минимально-промышленным содержаниям золота как попутного компонента коренных и россыпных месторождений, эксплуатируемых открытым способом. Обработка значимых результатов ( $\geq 0,003$  г/т) произведена по 75% проб с учетом нижних пределов извлечения тонкодисперсного золота ( $\geq 0,03$  г/т) новейшими технологическими методами. Все геохимические пробы были подвергнуты массовым атомно-эмиссионным спектральным анализам на 40 элементов, а их представительные выборки (250 проб) – спектрохимическим анализам на золото с контрольной проверкой результатов пробирным методом по 20 пробам. В результате геометризации распределения золота в недрах Костомукши в пределах первого карьера золотосодержащая зона прослежена на 600–700 м по простиранию и 130–140 м на глубину (по вертикали) от дневной поверхности. Она имеет конфигурацию «конского хвоста», с увеличением суммарной мощности к СЗ в несколько раз. В том же направлении, с некоторым смещением к висячему боку железорудной залежи, увеличиваются и содержания золота. Корреляционный анализ данных 40-элементного анализа и спектрохимических определений золота в указанных выборках одних и тех же проб позволил рассчитать мультипликативный коэффициент продуктивности на золото  $K_p = As \cdot Sb \cdot (Pb)$  и коэффициент зональности  $K_z = As \cdot Ag \cdot Sb \cdot (Pb)/Ni \cdot Co \cdot Cu$  золотоносных зон в железорудной залежи и вмещающих породах.

Минералого-геохимической заверкой выявленных аномалий установлено, что ведущие минералы – его концентраторы, представлены пирротинном (от 48–58 до 186–290 кг/т), арсенопиритом (от 96–156 г/т до 0,5–10,2 кг/т) и пиритом (от 134–340 г/т до 0,2–2,3 кг/т). Обнаружена прямая зависимость уровней концентрации золота в руде и породах вскрыши от содержаний этих сульфидных минералов и обратная – с содержаниями магнетита. Результаты анализов мономинеральных фракций этих минералов на золото нейтронно-активационным методом свидетельствуют о преимущественной его концентрации в арсенопирите (от 11 г/т до 2,23 кг/т), в меньшей степени – в пирите и пирротине (0,02–0,11 г/т), а также в магнетитах и ильмените ( $\leq 0,02$  г/т). Свободное золото на данной стадии выполненных работ обнаружено не было, что требует дополнительных специальных исследований и, прежде всего, составления поминеральных балансов распределения золота в исходном железорудном сырье.

Результаты выполненных работ позволяют рекомендовать руководству ОАО «Карельский окатыш» их продолжение в направлениях детального геохимического картирования остальных эксплуатационных участков железорудного поля, комплексной оценки его перспектив на золото с сопутствующими особо ценными и лимитируемыми с технологических позиций микрокомпонентами (Ag, Co, Ge, Ti, V, Nb, Zr, S, P, As, Pb, Tl, U, Th и др.) в соответствии с разработанной методикой и изучения их распределения в сквозном элементопотоке производства по схеме «недра – обогащение (ДОФ) – агломерация (ЦПО) – хвостохранилище» с выявлением технологических узлов возможной концентрации золота (18). К настоящему времени известны спорадически обнаруживаемые содержания золота в концентратах, выделенных из хвостов ММС (до 3,3–7,7 г/т) и обогащенных гематитом относительно магнетита, в лежалых хвостах обогащения (до 6,5 г/т) и, наконец, в пылях агломерационного цеха (0,01–0,03 г/т), накапливаемых на электрофильтрах и распределителях ЦПО в течение 6 мес., где золото, согласно нашим исследованиям, ассоциирует с особо ценным и токсичным *таллием* (от 10 до 20–30 г/т), *мышьяком*, *серебром*, никелем, хромом, ванадием, стронцием (от 100–200 до 500–600 г/т – 18). Тем самым для ОАО «Карельский окатыш» прогнозируются перспективы попутного получения золота при условном минимальном содержании порядка 1 г/т в объемах до 5–10 т/год и более при достигнутых производственных мощностях по руде в 19 млн. т и ежегодных сбросах в хвостохранилище песков и шламов 12,5 млн. т.

На эксплуатируемых месторождениях апатито-нефелиновых руд ОАО «Апатит» разработаны эффективные способы геохимической *геометризации* в недрах распределения промышленно-ценных *минералов* по индивидуальным элементам-индикаторам и геохимическим мультипликативным показателям:  $Ti \cdot V$  – для титаномагнетита,  $Ti \cdot Nb$  – для сфена,  $Sr$  – для апатита. С использованием этих показателей в висячем боку (кровле) апатито-нефелиновых залежей Кировского, Юкспорского и Центрального рудников околочурены зоны концентрации сфена, содержащего 0,3%  $Nb_2O_5$ , а в лежачем боку (подошве) – зоны концентрации титаномагнетита (1%  $V_2O_5$ ). Распространение последней прослеживается в экзоконтактах апатит-нефелиновой залежи и, далее, на десятки метров – во вмещающих ее со стороны лежачего бока уртитых, которые в этих пределах представляют собой бедное фосфатное, но наиболее богатое титаном сырье. Как известно, опробование при подсчетах запасов профилирующего фосфатного сырья в Хибинах осуществлялось исключительно на титан, что не позволило оценить сопутствующее титановое сырье в реально извлекаемых минеральных формах и, соответственно, их селективную обогатимость. Более того, детальными количественно-минералогическими анализами впервые установлено (1988–90 гг.), что черная тяжелая фракция, традиционно диагностируемая как титаномагнетит, фактически обогащена ильменитом [16].

Таким образом, для ОАО «Апатит» обоснованы возможности и перспективы *селективной* добычи сфена из прикровельных зон апатито-нефелиновых залежей, что практиковалось в довоенные годы на Кировском руднике в целях получения из сфеновых концентратов титанового пигмента, а из фосфатной руды и фосфатно-титановых уртитов подошвы – получения 2-х титановых концентратов: ванадийсодержащего титаномагнетита и обогащенного титаном ильменита. Обоснование возможностей получения при обогащении апатито-нефелиновых руд 3-х титановых концентратов вместо традиционно рассматриваемых 2-х (сфенового и титаномагнетитового) или использования для химико-металлургических переделов их коллективного концентрата ликвационной плавкой с последующими кислотными методами извлечения титана и сопутствующих редких (V, Nb, Ta, TR, Sr) и радиоактивных (Th, U) элементов-примесей открывает новые перспективы попутного получения химической и металлургической титановой и редкометалльной продукции из добываемого отечественного сырья, что особенно актуально для вовлечения в эксплуатацию фланговых месторождений Хибинской «дуги» (Олений ручей и Партомчорр) новым недропользователем – ОАО «СЗФК» [19].

Существенное практическое значение имеет также установленная геохимическим картированием с последующей минералого-геохимической заверкой аномальная обогащенность апатита стронцием ( $\geq 5\%$ ) в осевой зоне апатито-нефелиновой рудной залежи, что также представляет интерес для *селективной* отработки подобных зон с извлечением из апатитового концентрата стронция в условиях временного отсутствия в России других сырьевых источников этого редкого металла с утвержденными запасами.

Указанные методические разработки пока не имеют альтернатив в переоценке хибинских месторождений на широкий комплекс редких и токсичных элементов-примесей, что сохраняет свою актуальность в условиях крайне неравномерной и неполной изученности разведанных объектов на эти элементы, включая утвержденные ГКЗ запасы, и, в то же время, давно назревшей необходимости организации их промышленного извлечения, в том числе – при селективной добыче и глубокой переработке апатито-нефелинового сырья с использованием комбинированных обогатительно-передельных схем [16, 19].

Оптимальное сочетание детального радиометрического и геохимического картирования бадделеит-apatит-магнетитовых руд в карбонатитах *Ковдорского* месторождения, эксплуатируемого одноименным ГО-Ком, с визуальным минералого-петрографическим методом предварительной классификации разновидностей этих руд позволили очертить их основные, наиболее контрастные типы (сорта) на сводном погоризонтном плане изоконцентрациями распределения редких и радиоактивных элементов. Детальное минералого-геохимическое изучение выделенных разновидностей и 3-х основных сортов бадделеитсодержащих руд, включая

мономинеральные фракции и промышленные концентраты, потребовало выполнения трудоёмких количественно-минералогических анализов рудных проб в сочетании с прецизионными физико-химическими и физическими методами, включая использование микрозонда для изучения состава тонковкрапленного бадделеита. Тем самым были расшифрованы природа и специфика пространственной локализации участков повышенной радиоактивности бадделеитсодержащего ковдорского сырья, недоизученных в процессе разведки месторождения и оказавшихся необходимыми при организации выпуска, оценке и особенно реализации бадделеитового концентрата как наиболее ценного товарного продукта [6, 10].

Выполненные исследования с составлением сводных геохимических планов распределения Zr, Hf, U и Th в пределах эксплуатируемого месторождения позволили получить следующие основные результаты:

- оконтурены (в изоконцентрахах) участки и зоны повышенных содержаний редких металлов и радиоактивных элементов;
- установлена более широкая площадная распространенность 6-8 локальных радиоактивных аномалий в пределах южной – центральной части рудной залежи сравнительно с данными ГРП, согласно которым выделялась центральная «Аномальная зона», в которой главные минералы-концентраты радиоактивных элементов были представлены гатчеттолитом и циркелитом, т.е. преимущественно коррелировались с танталом и ниобием;
- пространственное совмещение локальных максимумов концентрации Zr и Hf на севере рудной залежи при отсутствии радиоактивности, Zr и Hf с Th на востоке и, наконец, Zr, Hf, U и Th в южной – центральной части залежи, заверенных количественно-минералогическими анализами и данными о их содержаниях в бадделеитах, позволяет выделять 3 сорта бадделеитсодержащих руд и рекомендовать их селективную добычу и переработку для разных потребительских целей: 1-й нерадиоактивный сорт – для традиционного производства огнеупорных изделий, 2-й ториевый – для специальной металлокерамики и извлечения редких металлов и тория, 3-й торий-урановый – для тех же целей с предварительным извлечением радиоактивных элементов;
- установлена устойчивая преимущественная концентрация в структуре бадделеита не только циркония, но и изоморфного с ним гафния (15 кг/т), а также тантала (2,2 кг/т), скандия (от средних 250 г/т до 400–600 г/т и более) и других редких металлов, что свидетельствует о его повышенной извлекаемой ценности, которая не учитывается отпускными, прежде всего, экспортными ценами;
- выявлена повышенная радиоактивность бадделеита, максимальная в пределах нескольких комплексных редкометалльно-радиоактивных аномалий, представляющих район «Аномальной зоны», выделенной в процессе ГРП в качестве однородного участка;
- определены уровни концентрации урана (400-1100 г/т  $UO_2$ ) и тория (50-300 г/т  $ThO_2$ ) в мономинеральных фракциях бадделеита из выделенных сортов руд и предельные величины удельной радиоактивности (при фоне 40 п-Ку/кг) товарных (470-570 Ку/кг) и черновых (до 2487 Ку/кг) бадделеитовых концентратов; аномально повышенные радиоактивные характеристики бадделеитовых концентратов относительно установленных для 2-х разновидностей монофракций обусловлены микропримесями и сростками ассоциирующих с ними минералов-концентратов радиоактивных элементов (гатчеттолита, циркелита, перовскита и др.), которые сосредоточены в оконтуренных аномально радиоактивных участках.

Разработанная методика погоризонтного малообъемного минералого-геохимического картирования бадделеит-апатит-магнетитовой рудной залежи внедрена в практику опережающей погоризонтной оценки качества сырья, подготавливаемого к отработке ОАО «Ковдорский ГОК». В то же время, в условиях отсутствия в России в течение длительного времени собственного промышленного источника циркония, представленного традиционными для мирового производства циркониевыми концентратами (870 тыс. т в 2005 г.), ковдорские бадделеитовые концентраты представляются пока единственным реальным и исключительно ценным (от 1300 до 3000 долл./т на мировом рынке) редкометалльно-керамическим сырьем, используемым за рубежом для непосредственного производства специального керамического плава с последующей стабилизацией его добавками иттрия [6].

В связи с этим МХК «Еврохим» рекомендовано рассмотреть и оценить возможности и перспективы создания собственного редкометалльно-керамического и попутного редкометалльного (Sc, Ta, Hf, Th и др.) производства с использованием инфраструктуры ОАО «Ковдорский ГОК» и г. Ковдора, определения оптимальных пропорций внутреннего потребления и экспорта бадделеита и повышения его стоимости с учетом содержаний указанного комплекса редких металлов, представляющих интерес для промышленного извлечения с минимальными производственными издержками. Тем более что специалистами-технологами МИСИС и ИХТРЭМС КНЦ РАН предложены варианты химической очистки и переработки бадделеита с селективным извлечением наиболее ценных редких металлов.

***Составление поминеральных балансов распределения полезных и лимитируемых компонентов в различных типах руд как способ их дифференцированной паспортизации в целях выбора оптимальных схем переработки и оценки перспектив комплексного использования***

Методические особенности составления поминеральных балансов распределения полезных и лимитируемых компонентов в рудах определяются спецификой их состава и заданными целями. Последние,

прежде всего, определяются необходимостью количественного учета соотношений между концентрированными и рассеянными минеральными формами нахождения в рудах редких и благородных металлов, радиоактивных и других токсичных или лимитируемых с технологических позиций элементов-примесей, что соответствует требованиям ГКЗ к подсчетам редкометалльного сырья. Кроме того, необходимость в составлении поминеральных балансов возникает при решении сугубо технологических, экологических и геолого-экономических задач, так как позволяет оценивать реально извлекаемую при обогащении и переделах руд долю полезных лимитируемых компонентов, т.е. в конечном результате – их *извлекаемые*, в отличие от валовых *геологических*, запасы. Методические особенности работ в этих направлениях иллюстрируются примерами составления поминеральных балансов распределения редких и радиоактивных компонентов в 2-х главных видах редкометалльного сырья, представленных разведваемыми месторождениями пегматитовых руд (Li-Cs(Rb)Ta-Sn и др.), рекомендуемых к промышленному освоению и эксплуатируемых – уртитовых (Ta-Nb-TR-Sr-Ga-Rb-Cs-U-Th).

Поминеральные балансы распределения ведущих редких металлов в редкометалльных пегматитах месторождения «Юбилейное» были составлены в качестве раздела к сводному отчету с подсчетом запасов, утвержденному ГКЗ СССР в качестве нового, наиболее комплексного и богатого источника тантала для *Белогорского ГОКа* (В. Казахстан). Методика оценки качества редкометалльного сырья с этих позиций включает:

– отбор представительных (исходных и групповых) проб по естественным минеральным ассоциациям (парагенетическим комплексам), характеризующимся устойчивым и, вместе с тем, контрастным составом, структурно-текстурными особенностями и выполняющими в жилах достаточно крупные и закономерно локализованные обособления и зоны; при этом в качестве главного классификационного признака выделенных комплексов, определяющего их названия, использовалось количественное преобладание в них тех или иных порообразующих минералов

– количественно-минералогический анализ легкой и тяжелой фракций искусственных шлихов, выделенных из проб парагенетических минеральных комплексов, и параллельно – выделение технологическими методами основных промышленно-ценных концентратов (и шламов) из тех же проб для последующего изучения их состава химическими, физико-химическими и ядерно-геофизическими методами анализа; одновременно проводилось изучение среднего валового химического состава минеральных комплексов (силикатный анализ с определением из тех же навесок комплекса редких элементов, олова и летучих компонентов)

– выделение типов руд на основе изучения валового химико-минерального состава парагенетических комплексов по ведущим полезным компонентам и расчеты балансов распределения редких элементов и олова между минералами парагенетических комплексов и типов руд в двух вариантах: а) «технологическом» - со шламами и б) «в недрах» - без шлама.

Балансы составлены для выделенных типов руд: I – нерудного сырья (K-Na-полевые шпаты, кварц, слюда) с попутной убогой Ta-Nb-Be минерализацией; II – рядовой Sn-Nb-Ta руды; III – богатой литиевой (сподумен) руды с попутной Ta-Nb минерализацией; IV – комплексной редкометалльной руды с богатой Li-Cs-Ta минерализацией. При этом выделенные нами границы зон распространения I (забалансового) типа пегматитового сырья и трех типов редкометалльных (балансовых) руд почти полностью совпали с контуром забалансовых запасов редких металлов, определенным ГРП по установленным кондициям. По распространенности в пределах месторождения и содержаниям промышленно-ценных минералов-концентратов тантала (с Nb и Sn) ведущее значение принадлежит II (танталовому) типу руд и, в меньшей степени, IV (комплексному редкометалльному), который характеризуется богатой Li-Cs-Ta-й минерализацией, но по распространенности несоизмеримо уступает остальным типам редкометалльных руд. В III (литиевом) типе танталовой минерализации по абсолютному содержанию имеет значение сопутствующего компонента.

Главным промышленно-ценным минералом *тантала* является колумбит-танталит ( $Ta_2O_5/Nb_2O_5 = 1,4-2,3$ ), а в IV типе руд – и микролит, значительное количество которого здесь установлено впервые. Кроме того, промышленно-ценным танталсодержащим минералом является касситерит (1,63-3,43%  $Ta_2O_5$  при отношении  $Ta_2O_5/Nb_2O_5 = 5,0-10,6$ ).

Составленные балансы распределения редких элементов и олова между минералами свидетельствуют о том, что во II и IV типах более 90% тантала сосредоточено в технологически извлекаемых минеральных формах, перечисленных выше. Среди последних почти все количество тантала обычно связано с колумбит-танталитом, и лишь 2-10% его сосредоточено в касситеритах. Однако в IV типе руд до 47-83% тантала связано с микролитом, в то время как на долю колумбит-танталита приходится значительно меньшее количество тантала. Тем самым поставлен вопрос о необходимости различных способов обогащения танталит- и микролитсодержащих руд, т.к. хрупкий микролит при традиционном обогащении теряется в хвостах и поэтому требует применения винтовых сепараторов.

Согласно ориентировочному авторскому подсчету запасов, в редкометалльных рудах II, III и IV типов сосредоточено 124 т  $Ta_2O_5$  в реально извлекаемых минеральных формах, причем 100 т – за счет колумбит-танталита, 9 т – за счет микролита и 6 т – касситерита, количество которых, соответственно, составляет 209 т, 12 т и 333 т.

*Цезий и рубидий* преимущественно сконцентрированы в слюдах, основное количество которых в редкометальных рудах II и III типов представлено литиевым мусковитом (0,47-0,7% Rb<sub>2</sub>O и 0,1-0,3% Cs<sub>2</sub>O). Со слюдами связано от 55% (II тип) до 60% (IV тип) рубидия и от 41% (II тип) до 13% цезия (IV тип). Главным минералом-концентратором цезия в IV типе руд является поллуцит, с которым связано 88% цезия. Следует подчеркнуть, что месторождение Юбилейное является 3-м в странах СНГ (после России) источником наиболее ценного Rb-Cs поллуцитсодержащего сырья, которое разведано в районе деятельности временно приостановленного Белогорского ГОКа. Здесь с поллуцитом (~2000 т) связано порядка 555 т диоксида цезия с сопутствующим рубидием.

*Литий*, а также *бериллий* и *олово*, в основном, представлены в редкометальных рудах месторождения традиционно извлекаемыми минералами - сподуменом (129 т) и, в меньшей степени, амблигонит-монтебразитом (4567 т), бериллом (4224 т) и касситеритом (290 т). Общее количество литиевого мусковита в редкометальных рудах II, III и IV типов Юбилейной, по данным авторов, составляет 21 тыс. т, а лепидолита – 5,1 тыс. т. Примечательно, что с I (нерудным) типом также связано 55 тыс. т литиевого мусковита. Столь широкая распространенность литиевого мусковита, впервые установленная автором, ставит вопрос о целесообразности его использования либо в качестве ценного редкометально-керамического сырья, либо в качестве источника рубидия (130 т) в комплексе с цезием (46 т), литием и галлием.

В I нерудном типе пегматитового сырья, кроме литиевого мусковита, сосредоточено, согласно авторским расчетам, 52 т танталит-колумбита, 43 т касситерита и 3555 т берилла.

В целом по месторождению «Юбилейное» запасы нерудного сырья оцениваются нами в 838 тыс. т K-Na-полевых шпатов (527 тыс. т – в редкометальных рудах), 493 тыс. т кварца и 77 тыс. т литиевого мусковита, которые следует рассматривать в качестве молотой нерудной продукции. Не исключено, что при решении задач возобновления деятельности Белогорского ГОКа в Казахстане эта продукция окажется профилирующей, а танталовая и остальная – сопутствующей.

Для традиционного редкометального сырья *Ловозерского ГОКа* как производителя лопаритовых концентратов, служивших главным источником в СССР Ta, Nb, TR (70–80%) с попутным титаном, достаточно актуальной остается организация комплексной переработки и использования *нефелинсодержащих* отходов обогащения. Нашими исследованиями установлено, что они заметно обогащены относительно хибинского нефелинового сырья галлием, цезием и рубидием, но обеднены глиноземом. В связи с этим была обоснована геолого-экономическая рекомендация на шихтование хибинских нефелиновых концентратов ловозерскими в определенной пропорции, позволяющей использовать в производстве глинозема и других химических продуктов, включая рассеянные редкие металлы, смешанный концентрат с приемлемыми содержаниями глинозема и повышенными – рассматриваемых редких металлов.

Это обстоятельство, а также отсутствие технологических возможностей разделения нефелина и полевых шпатов, включая КПШ (ортоклаз), представляющих фабричные так называемые «нефелиновые концентраты» и отходы обогащения, обусловили необходимость составления поминеральных балансов распределения галлия, рубидия и цезия между нефелином и полевыми шпатами. Решение этой задачи представляло собой самостоятельный, наиболее трудоемкий раздел работы, включавшей вышеописанные для редкометальных пегматитовых руд операции по отбору проб для всех разновидностей редкометальных руд Ловозерского месторождения, их обработку и необходимые аналитические исследования. Применительно к составлению балансов распределения рассеянных редких металлов в минералах легкой фракции был использован усовершенствованный нами метод фазового анализа, разработанного еще в начале 40-х годов Б.Н. Мелентьевым и А.И. Володченковой применительно к количественно-минералогическому изучению апатито-нефелиновых руд Хибин с использованием избирательной растворимости нефелина, позволяющей разделять друг друга фазы этого главного промышленно-ценного минерала и 2-х полевых шпатов – КПШ (ортоклаза) и плагиоклазов с одновременным выделением монофракций остальных минералов (20). Специально разработанная модификация этого метода включала следующую последовательность операций по разделению, рафинированию и анализам минералов легкой фракции, позволившую впервые решить поставленную задачу:

- квартование и взвешивание 20 г навески легкой фракции по каждой групповой пробе (классы +0,25; +0,1; -0,1);

- освобождение полевошпатово-нефелиновых концентратов от примесей эвдиалита и других растворимых и нерастворимых минералов: 1) в тяжелых жидкостях с разделением исходной навески на фракции с удельным весом <2,735 (полевошпатово-нефелиновый промпродукт) и >2,735 (посторонние минералы); 2) электромагнитом (I-15A) Окунева из фракции с удельным весом <2,735;

- квартование и взвешивание 10 г-навески полученного полевошпатово-нефелинового концентрата, который подвергается: а) количественно-минералогическому анализу в иммерсионных препаратах (с учетом данных анализа исходной навески легкой фракции); б) истиранию и анализам на галлий и щелочные металлы (Na, K, Li, Rb, Cs);

- растворение навесок полевошпатово-нефелинового концентрата в 10%-й азотной кислоте из расчета 800 мл HNO<sub>3</sub> на 10 г концентрата в полиэтиленовых банках емкостью 1 л с магнитными мешалками при T = 15-20°C в течение 7 часов;

- фильтрация, упаривание и нейтрализация растворов: а) упаривание – на песчаной бане до объема 150-200 мл, при этом в большинстве растворов выделялись студенистые осадки, по-видимому, кремнегеля; при дополнительном нагревании осадков на песчаной бане получали гидроскопические продукты; б) нейтрализация растворов – углекислым кальцием с обильным газоотделением;
- определения в фильтратах содержаний галлия и щелочных металлов с последующим пересчетом на содержание их в твердой фазе нефелина;
- высушивание и взвешивание нерастворимых остатков (кеков) с фильтров при  $T = 120-140^{\circ}C$ ;
- выделение из навесок кеков монофракций КПШ (ручной отборкой под биноклем в иммерсионных препаратах) или селективных концентратов КПШ и плагиоклазов на центрифуге в тяжелых жидкостях;
- силикатные анализы КПШ и определения в полевых шпатах содержаний галлия и щелочных металлов
- расчеты балансов распределения галлия и редких щелочных металлов в продуктах растворения легкой фракции (нефелине) и полевых шпатах.

Использованная методическая схема позволила установить, что с минералами легкой фракции в различных типах ловозерских руд связано от 70 до 97% галлия, в том числе – с нефелином 50–91% при содержании 44-79 г/т. Содержания *рубидия* (160-210 г/т) в ловозерских рудах в 2,5-3 раза превышают содержания галлия, в то время как лития не превышают 18-34 г/т, а цезия находятся за пределами чувствительности пламенно-фотометрического анализа. Рубидий (с цезием) почти полностью связаны с минералами легкой фракции, хотя в рудах с повышенными содержаниями КПШ относительно нефелина для них характерно 50%-е распределение между этими минералами. При отсутствии самостоятельных фаз КПШ степень концентрации редких щелочных металлов в нефелине повышается до уровней, установленных для галлия. Рассеяние галлия и редких металлов связано с минералами тяжелой фракции – эгирином и эвдиалитом, причем максимальное характерно для лития.

Таким образом, главным минералом-концентратом галлия в ловозерских рудах является нефелин, а редких щелочных металлов – КПШ и нефелин; роль плагиоклазов в балансах их распределения практически может не учитываться. Поэтому при переработке ловозерских полевошпатово-нефелиновых концентратов на глинозем галлий будет концентрироваться в алюминатных растворах, а редкие щелочные металлы – в маточных растворах поташа, причем в количествах, превышающих их содержания в природных минерализованных водах и солях. Следовательно, повышенные их содержания в ловозерском сырье сравнительно с перерабатываемым на глинозем хибинским подтверждают перспективность нашей рекомендации на использование полевошпатово-нефелиновых «отходов» Ловозера в качестве добавки к хибинским концентратам в целях повышения их суммарной извлекаемой ценности. С другой стороны, в процессе обработки легкой фракции ловозерских руд 10%-й азотной кислотой установлено, что извлечение галлия и редких щелочных металлов варьирует в пределах 50-93% и максимально для традиционно эксплуатируемых лопаритовых уртитов. Это ориентирует на изучение возможностей разработки и использования для селективной переработки ловозерского полевошпатово-нефелинового сырья «холодных» гидрометаллургических способов, исключающих затратное спекание с известняком [19].

***Изучение распределения особо ценных и лимитируемых компонентов в материальных потоках горно-обогажительных и передельных производств как способ выявления узлов их концентрации и потерь для организации попутного извлечения***

Отсутствие поминеральных балансов распределения особо ценных металлов и токсичных элементов-примесей в рудах разведанных месторождений, планов на их извлечение у предприятий-недропользователей и переработчиков сырья и, наконец, несовершенство технологических схем обогащения и переделов обуславливают значительную долю потерь в извлекаемой ценности комплексных руд и, как следствие, высокие показатели упущенной выгоды. Эти обстоятельства, а также большое разнообразие природных и техногенных источников особо ценных и токсичных компонентов, технологических схем и способов их извлечения, определяемых составом и физико-химическими свойствами, ориентируют на организацию специальных *ревизионно-оценочных работ на эксплуатируемых месторождениях и лежащих отходах производства, а для оценки текущих отходов – многокомпонентного аналитического мониторинга технологических «элементопотоков»*, которые не предусмотрены направлениями деятельности и нормативами МПР РФ. Инициатива в организации таких научно-производственных работ, в первую очередь, должна принадлежать самим предприятиям, озабоченным показателями своей экономической и экологической эффективности и перспективами продления жизнедеятельности. С этих позиций рассматриваются примеры и результаты авторских разработок, оценок и их внедрения на ГОКах, ХМЗ и ГМК, выполненных для различных типов сырья, содержащих редкие металлы и лимитируемые элементы-примеси. Это позволило повысить комплексность использования исходных руд и техногенных «отходов», оценить экологические последствия их переработки и рекомендовать нетрадиционные меры повышения экономической и экологической эффективности производств в В. Казахстане (Белогорский ГОК), Красноярском крае (ОАО «Ачинский глиноземный комбинат» – АГК), Кольском регионе (ОАО «Апатит», ОАО «Ковдорский ГОК», ОАО «Севредмет», ОАО «ГМК Североникель» и др.), В. Забайкалье и Саха-Якутии.

На Белогорском ГОКе, профилированном на получение собственно танталовых минеральных концентратов из редкометальных пегматитовых руд, были установлены потери танталита, сподумена и других минералов лития, а также берилла.

Высокосортный танталит их руд месторождения Кварцевое, аномально обогащенных танталом, *частично* утрачивался при их обогащении гравитационным способом на отдельной Ак-Кезельской фабрике. Его накопление в хвостохранилище было установлено нами прямым ревизионно-оценочным опробованием песков с поверхности «крестом», т.е. по центру, в направлении стока пульпы и вкрест его простирания, равномерными интервалами на глубину до 2 м. В этих целях использовалась стальная труба, развальцованная с нижнего торца, которая забивалась вертикально в песок и при выемке освобождалась от спрессованной в ней пробы. Тем самым ручным способом имитировалось колонковое бурение с оперативным отбором необходимого количества проб, подвергнутых анализам на тантал и ниобий, и составлением из них групповой пробы для количественно-минералогического анализа, выделения мономинеральных фракций и определений тантала и ниобия в минералах-концентраторах. Результаты этих экспрессных ревизионно-оценочных работ на автономном хвостохранилище Белогорского ГОКа позволили руководству предприятия осуществить селективное доизвлечение танталового концентрата, превосходящего по качеству текущую товарную продукцию из рядовых и бедных танталосодержащих руд с основных объектов эксплуатации (месторождения Бакенное, Белая гора, Асубулак и др.).

В хвостах обогащения этих руд *полностью* были утрачены минералы *лития*, представленные породообразующим маложелезистым сподуменом и, в меньшей степени, амблигонитом, петалитом и лепидолитом, образующими в отдельных жилах крупногабаритные обособления, подлежащие добыче ручной рудоразборкой непосредственно в забоях, а также выделению в виде концентратов при обогащении рудной массы. Согласно зарубежной практике (Канада, Зимбабве, Австралия, Мозамбик, США, Бразилия, Суринам и др.) как кусковое литиевое сырье, так и литиевые минеральные концентраты добываются, в том числе – селективно, и используются без вскрытия в качестве добавок в шихту специальных керамических, стекольных и стеклокерамических производств в объемах, превышающих достигнутые в конце 70-х годов уровни в 15-20 тыс. т/год (6). В бывшем СССР литиевые минералы, за исключением сподумена, не добывались, не имели установленной цены и, соответственно, не использовались. В то же время выполненные при нашем участии специальные исследования показали высокую эффективность использования природных минералов лития с Белогорского ГОКа в качестве добавок в фарфоровые массы на базе калиевополевошпатового сырья. Установлено оптимальное количество добавок каждого минерала в фарфоровые массы и их положительное влияние на структуру и свойства бытового фарфора. Экономическая эффективность рекомендованного производства литиевого фарфора определяется значительным уменьшением тепло- и энергозатрат фарфоровым производством за счет снижения температуры обжига и повышением сортности изделий вследствие возрастания их белизны и прочности (6). Согласно нашим исследованиям, проведенным в 1974-1985 гг., и нереализованным рекомендациям на селективную и попутную добычу рассматриваемых литиевых минералов в новых производствах, доведенных до руководства бывшего Минцветмета и НИИСТРОЙКЕРАМИКИ Минпромстройматериалов СССР еще в 1976 г., возможное ежегодное производство этих рудоразборных концентратов Белогорским ГОКом на действующих рудниках оценивалось на период 1976-1988 гг. в 20 т петалита (Асубулак) и 10 т амблигонита (Бакенное), а с вводом в эксплуатацию нового разведенного месторождения «Юбилейное» - до 200 т обогащенного амблигонитового концентрата при 50%-м извлечении. Ежегодные суммарные объемы выпуска и поставок различным потребителям молотых фторидно-литиевослюдистых концентратов оценивалось в 10,5-19 тыс. т при цене, сопоставимой со стоимостью 4%-го сподуменового концентрата. Кроме того, Белогорский ГОК добывал на отдельном Новобратском руднике из керамических пегматитов ручной выборкой до 28,3 тыс. т кускового КППШ (микроклина). С этих позиций представляется целесообразным предусмотреть в планах возобновления деятельности этого предприятия в Казахстане строительство местного завода, ориентированного на использование собственно калиево-полевошпатового сырья с добавками литиевых минеральных концентратов и выпуск высококачественной литиевой фарфоровой и керамической продукции. Практика и исследования российских и иностранных специалистов свидетельствуют о том, что природные минералы лития могут быть эффективно использованы в производстве высококачественного бытового фарфора, высококачественных керамических материалов для нужд электротехнической промышленности, приборостроения, для изготовления деталей атомных реакторов, реактивных двигателей и т.д.

На *Ачинском глиноземном комбинате* (ОАО «АГК») как крупнейшем химико-металлургическом предприятии по переработке необогащенного нефелинового сырья на глинозем с сопутствующими содопродуктами и цементом, разработана и апробирована комплексная техногеохимическая методика оценки распределения и выявления узлов концентрации рассеянных особо ценных и лимитируемых микрокомпонентов в материальном потоке производства [20]. Впервые (1976-78 гг.) выявлены основные узлы концентрации особо ценных и лимитируемых элементов относительно содержания в исходном сырье и достаточно контрастное их распределение в профилирующем глиноземном и побочных технологических процессах. Содержания этих элементов в исходном нефелиновом сырье – урритах Кия-Шалтырского месторождения не превышают

десятитысячных-тысячных долей процента. Исключение составляют фосфор (0,23%), фтор (0,07%), стронций (0,08%), цирконий (0,009%) и барий (0,0145). В то же время *объемы* поступления с сырьем в технологический цикл АГК элементов-примесей весьма значительны и составляют несколько тысяч тонн редких (Ga, Rb, Cs, Sr, TR, Zr, Sc, Se, V и др.) и цветных (Cr, Ni, Co, Zn, Pb, Mo и др.) металлов, а также более десяти тысяч тонн фосфора и фтора. В технологическом цикле производства глинозема, начиная со стадии обжига известняка – флюса, спекания известково-нефелиновой шихты при  $T = 1350^{\circ}C$  и ее последующего выщелачивания с глубокой деструкцией всех исходных минералов, происходит распределение химических компонентов в материальном потоке производства, включающего попутное получение содопродуктов с хлоридом и сульфатом калия из остаточных маточных растворов поташа и побочное производство портландцемента, а также объемные газо-пылевые выбросы печей и складированные шламы. Для *основных* алюминатных растворов повышенные концентрации каких-либо микрокомпонентов оказались не характерными. В то же время в остаточных маточных растворах *побочного* содово-поташного производства и их солевых производных обогащенных калием,  $CO_2$ , S и Cl обнаружена преобладающая концентрация галлия и рубидия, хрома и молибдена и меньшая – цезия. Содержания галлия (до 0,011-0,023% в маточниках поташа) и рубидия (до 0,0136-0,021%) превышают исходные содержания в нефелиновом сырье от 5–10 до 40–60 крат и представляют интерес для промышленного извлечения, рекомендованного нами руководству АГК и реализованного им созданием установки по производству галлия [20].

В отвальных шламах, пылевых выбросах печей спекания и цементного производства, в клинкере, т.е. в твердых отходах и продуктах глиноземного и побочного цементного производств, связана основная масса кремния и кальция в ассоциации с железом, марганцем, титаном, никелем, а также фосфором, фтором и рассеянными элементами-примесями – Sr, Ba, Pb, Se, Sc, Ga, Rb, Cs, Cr, Mo и золотом. Пыли спекания, в меньшей степени – пыли цементных печей и клинкер сравнительно с исходным сырьем обогащены рубидием в 6–15 раз (до 0,017-0,048%), цезием – в 24 раза (до 0,003%), свинцом – в 36 раз (до 0,01-0,04%), галлием – в 2 раза (до 0,0046%), скандием – в 2-3 раза, селеном – в 3-6 раз, стронцием – в 1,6 раза. Для отвальных шламов наиболее характерно накопление скандия – в 20 раз (до 0,0002%), стронция – в 1,5-2 раза (до 0,035%), лития (до 0,015%), а также никеля, бария и бора. В связи с огромными суммарными объемами газо-пылевых выбросов и шламов основного производства АГК полученная впервые характеристика их химического состава, включая такие токсичные микрокомпоненты как фтор, свинец, стронций, хром, селен и другие, представляет особый интерес с природоохранных и медико-экологических позиций, т.е. для органов охраны окружающей среды, центров диагностики заболеваемости населения и Госсанэпиднадзора.

Технологические возможности извлечения из остаточных растворов не только галлия, но и рубидия при замкнутом водообороте определяются расчетами распределения их массы в технологических процессах получения профилирующего глинозема и побочных содопродуктов. За счет использования оборотных растворов происходит многолетнее, причем более интенсивное сравнительно с галлием, накопление объемов рубидия в маточниках поташа, в 2,4 раза превышающее поступление с исходным сырьем в технологический процесс. Организация производства галлия и рубидия была рекомендована нами по схемам Волховского алюминиевого и Пикалевского глиноземного заводов, где морально устаревший метод глубокой карбонизации для извлечения галлия был заменен более современным методом его цементации на галламе алюминия, а опытная партия технических солей рубидия и цезия по технологии ИХТРЭМС КНЦ РАН была получена в форме сульфата рубидия и Rb-Cs-квасцов.

Расчетами установлено, что за счет АГК при производительности на уровне 70-80-х годов общесоюзный выпуск галлия мог быть увеличен в 2 раза, а рубидия – в десятки раз; масштабы возможного производства ассоциирующего с ним цезия, а также молибдена и хрома несоизмеримо меньше и не имели бы общесоюзного значения. В то же время очевидно, что перспективы рассматриваемых и других побочных производств на базе переработки нефелинового сырья определяются конъюнктурой внутреннего и внешнего рынков, а также себестоимостью товарной продукции, получаемой попутно с профилирующим глиноземом, и рентабельностью ее производства, т.е. прежде всего уровнем ожидаемой прибыли. Последний представляется достаточно высоким: в конце 70-х годов, согласно расчетам ВАМИ и ИХТРЭМСа, себестоимость попутного получения из нефелинового сырья галлия была на 30% ниже оптовых цен, а рубидия – в 10–11 раз. При этом себестоимость получения рубидия (с цезием) из нетрадиционного нефелинового сырья в 5–7 раз ниже себестоимости его получения из традиционного для довоенной Германии и СССР карналлитового сырья. С организацией извлечения галлия на АГК и развитием его производства на предприятиях ООО «Севзапром» (АО «Пикалевский глинозем» и «Волховский алюминий») доля нефелинового сырья как источника галлия в общероссийском производстве в 90-х годах достигла 50% и сравнялась с производством его из бокситов.

Новые технологические возможности и высокая экономическая эффективность подобной переработки даже небогатенного Кия-Шалтырского нефелинового сырья, обедненного редкими металлами, с накоплением их в технологических растворах до промышленно значимых уровней позволяют прогнозировать практически неограниченное обеспечение потребностей России в глиноземе, содопродуктах, включая поташ, аморфном кремнеземе, растворах флокулянтах-коагулянтах и портландцементе исключительно за счет

увеличения объемов добычи и переработки природного и техногенного нефелинового сырья до нескольких десятков млн. т с развитием экспорта избыточной продукции на мировой рынок, вплоть до его монополизации [20]. При этом достигнутые уровни потребления галлия в производстве дефицитных арсенидов, в подземных установках для улавливания нейтрино, действующей на Кавказе и т.д., так же как и перспективы использования легко ионизируемых редких щелочных металлов и их гибридов в новой энергетике, плазменных технологиях, ионных двигателях и в других высокотехнологичных направлениях в ближайшей перспективе могут только возрастать, что необходимо учитывать в геолого-экономических прогнозах и оценках обеспечения этих потребностей за счет отечественного нефелинового сырья и собственных технологий его глубокой переработки.

На ОАО «Североникель» в середине 90-х годов нами были выполнены предварительные исследования уровней концентрации и распределения широкого круга профилирующих (Ni, Cu, Co) и рассеянных редких металлов, включая токсичные микрокомпоненты, в твердых и жидких промпродуктах и отходах производства. Эта работа была выполнена на представительных пробах ОТК предприятия, проанализированных количественно-спектральным методом в ИМГРЭ (Л.И. Сердобова) более чем на 30 элементов. Результаты анализов свидетельствуют о повышенных концентрациях в некоторых из них таких особо ценных металлов как недоизвлеченные Cu, Ni, Co (в шлаках электропечей, конвертерных пылях, промстоках и шламах), особо ценных Cd (420-500 г/т), Sb (280-300 г/т), Bi (300-400 г/т), Ge (50-100 г/т), Tl (50-100 г/т), In (10-100 г/т), а также Pb (1-10 кг/т), As (8-11 кг/т), Sn (180 г/т – 1 кг/т), Mo (>300 г/т) и W (>1 кг/т) – в конвертерных пылях и шламах сернокислотной промывки, для которых, кроме того, характерны высокие содержания селена и теллура и повышенные – золота и серебра (по 10-100 г/т), платины (10 г/т) и т.д. Очевидно, что кроме значительной доли в структуре извлекаемой ценности исходного медно-никелевого сырья, указанные компоненты представляют собой и экологическую опасность для окружающей среды и здоровья населения, превышающую воздействие на них кислотных дождей. Достаточно указать на превышения содержаний в шлаках относительно ПДК для почв меди – в 2130 раз, никеля – в 265, кобальта – в 112 раз, а также на широкую распространенность в отходах производства особо токсичных мышьяка, кадмия, таллия, хрома, цинка, свинца и других суперэко-токсикантов.

Полученные результаты явились основанием для разработки рекомендаций руководству Кольской горно-металлургической компании, объединяющей предприятия ОАО «ГМК Североникель», на организацию НИР по изучению распределения особо ценных и токсичных компонентов в материальных потоках производства обоих предприятий, т.е. их «элементопотоков», в целях выявления узлов концентрации и потерь в технологических процессах, а затем и НИОКР для организации их извлечения с использованием инновационных способов, разработанных специалистами НИЦ «Экология и промышленная энерготехнология» ОИВТ РАН и ИХТРЭМС КНЦ РАН [18]. Тем самым могла быть компенсирована значительная часть упущенной выгоды, обусловленной накоплением наиболее ценных, но не извлекаемых рассеянных редких металлов в отходах производства, а также существенно снижена нагрузка на окружающую среду и связанные с ней уровни заболеваемости и смертности персонала и населения в Мончегорском и Печенгском районах. Последнее обстоятельство связано с тем, что кроме профилирующих Cu, Ni, Co и серы такие особо ценные элементы-примеси одновременно являются и наиболее токсичными (Cd, Tl, As, Hg, Sl, Bi, Se, Te и др.). Очевидно, что подобные НИР и НИОКР актуальны и для ОАО «ГМК Норникель», несмотря на традиционное извлечение из выпускаемых им минеральных концентратов на ОАО «Красноярский завод цветных металлов» (КЗЦМ) благородных и некоторых рассеянных редких металлов. Следует подчеркнуть, что «элементопотоки» должны изучаться системно, т.е. по всей цепочке производств – от распределения в недрах, в узлах обогащения и его отходах, в минеральных концентратах, продуктах и отходах их переделов, как твердых, так и жидких и газо-пылевых. В первую очередь это касается «ГМК Печенганикель», «ГМК Североникель» и ОАО «КЗЦМ», производства которых базируются на добыче медно-никелевого сырья с нескольких рудников и включают как обогащение, так и переделы, которые сопровождаются накоплением твердых отходов, объемными сбросами и газо-пылевыми выбросами, известными своим крайне негативным воздействием на среду обитания преимущественно за счет «кислотных дождей». В связи с вовлечением корпорацией «Интеррос» ОАО «ГМК Норникель» в промышленное освоение новых крупных месторождений золото-полиметаллических руд в Сибири (Быстринское и др.), а также возможными перспективами освоения некоторых медно-никелевых месторождений Карелии, рекомендуемые исследования на давно эксплуатируемых объектах представляются исключительно актуальными и безальтернативными, так как позволят обеспечить существенное повышение экологической безопасности как действующих, так и планируемых новых производств.

Комбинирование различных методов многоцелевого минералого-геохимического картирования обосновано и рекомендуется для глобального решения проблемы попутного извлечения широкого комплекса особо ценных цветных, рассеянных редких и благородных металлов в районах деятельности предприятий медной подотрасли на Урале (6, 10). Предварительный анализ данных об уровнях концентрации рения, германия, индия, таллия, кадмия, селена, теллура и других особо ценных и токсичных элементов-примесей в исходных рудах, минеральных концентратах профилирующей металлопродукции, отходах обогащения и химико-метал-

лургических переделов свидетельствует о потенциальной возможности уральских предприятий значительно увеличить ресурсный потенциал за счет вовлечения в промышленное использование, помимо разведываемых руд глубоких горизонтов на обрабатываемых месторождениях, целого ряда малых «надрудных» и фланговых месторождений-спутников, а также возобновляемых техногенных ресурсов, представленных текущими и лежалыми отходами горно-металлургических производств. Так, например, в промпродуктах и отходах производства крупнейшего на Урале производителя медных концентратов ОАО «Учалинский ГОК» обнаружены промышленные концентрации дефицитного висмута (30–65 г/т), в хвостах обогащения – молибдена ( $\geq 100$  г/т) и т.д. Возрастающие объемы накопления обогатительных и передельных отходов представляют собой не только гигантский резерв неиспользуемых ресурсов, но и очаги экологического неблагополучия. До сих пор внимание специалистов горно-геологической отрасли на Урале в основном привлекало золото как наиболее ценный попутный компонент. Однако в настоящее время очевидно, что извлекаемая ценность остальных «попутчиков» металлов, на порядки превосходящая стоимость профилирующих цветных, ориентирует на создание региональной сети малых горно-технологических предприятий (МГТП) при крупных предприятиях Уральского ГПК, автономных и самостоятельных, для комплексной переработки природного и техногенного медьсодержащего сырья с извлечением инновационными способами как профилирующих, так и сопутствующих наиболее ценных компонентов. Тем самым будет обеспечиваться ускоренная замена экстенсивного недропользования на интенсивное, включающее повышенную экономическую эффективность «сквозных» производств, снижение и устранение негативных экологических последствий нерационального недропользования и возможности непрерывного совершенствования технологических процессов.

***Интегрированная геоэкологическая оценка территориально-промышленных комплексов методами картирования как способ прогнозирования и профилактики негативных последствий недропользования и техногенеза***

В целях прогнозирования геоэкологических рисков и профилактики экологически обусловленной заболеваемости населения в районах традиционного недропользования и урбанизированных территорий нами впервые предложена методология их *интегрированной* геоэкологической оценки с примерами разработок и использования комплекса конкретных картировочно-аналитических методов [21]. Такая оценка должна включать данные традиционных для проектирования строительства инженерно-геологических изысканий и картографирования и результаты многоцелевого эколого-геохимического картирования (МГХК) территорий в необходимых масштабах. Развитие этих двух до недавнего времени независимых направлений в оценке последствий строительства и производственной деятельности для окружающей природной среды и здоровья населения, и особенно – их интегрирование, осуществляется с использованием различных ГИС-технологий, позволяющих создавать комплекты специализированных базовых и итоговых карт, а также специальных Атласов, включающих в соответствии с современными требованиями функциональное зонирование территорий, прогнозирование их развития и регламентацию инженерно-хозяйственной деятельности в целях безопасности.

В условиях сложившейся в нашей стране в «переходный период» недооценки экогеохимических факторов риска, а также очевидного несовершенства российского законодательства и контроля в области недропользования, охраны окружающей среды и обеспечения экологической безопасности населения получили развитие следующие направления дифференцированной экологической оценки, относительно независимой от государственных органов: 1) экологический аудит предприятий и территорий; 2) инженерно-геологические изыскания для строительства; 3) эколого-геохимическое картирование территорий городов и территориально-производственных комплексов (ТПК); 4) создание на предприятиях комплексных систем стандартизации качества выпускаемой продукции, технологических процессов и охраны окружающей среды в соответствии с требованиями международных организаций по стандартам ИСО и ТК-207: серии ИСО-9000, ИСО-14000 и, наконец, ИСО-19001-2002. Очевидно, что в условиях отсутствия в России законодательства, необходимого для реализации этих направлений экологизации административно-хозяйственной деятельности, их развитие и становление пока происходит путем *самоорганизации*, т.е. в основном благодаря инициативам ученых-специалистов в ресурсно-экологической области, возможностям создаваемых ими частных инженерно-геоэкологических организаций и встречным инициативам владельцев предприятий или руководителям муниципалитетов.

В этой ситуации выявление, классификация и оценка комплекса геоэкологических рисков для урбанизированных территорий, памятников архитектурного наследия и объектов нового строительства может служить информационно-аналитической базой для прогнозирования и предупреждения природных и техногенных аварий и катастроф, а также профилактики заболеваемости населения, обусловленной экологическими факторами. К сожалению, пока государственная политика и поддержка в большей части проявлены в ликвидации *последствий* природных и техногенных катастроф силами МЧС России, в то время как несоизмеримо менее затратная *система их прогнозирования и предупреждения*, а также своевременного выявления и оценки потенциальных и реальных угроз экологической безопасности территорий, зданий и сооружений, персонала и населения продолжает оставаться предметом обсуждения и попыток централизации информационно-управленческих решений, в том числе – с использованием традиционного картографирования и ГИС-технологий [21].

Такая методика интегрированной оценки *экологической безопасности* территориально-производственных и селитебно-промышленных комплексов была разработана и апробирована нами в 1987–2000 гг. в процессе выполнения договорных работ в большинстве горно-промышленных районов Кольского и Карельского регионов – сначала в *детальных* (до 1:1000) масштабах на рудниках, а затем – в *крупных* масштабах (1:50000) – на территориях рудных геосистем (Хибинской, Ловозерской, Ковдорской и др.) и в *детальных* (1:25000 – 1:10000) – соответствующих муниципальных образований (гг. Кировск, Апатиты и др.), включая комплексное экологическое картирование и оценку г. Мурманска как единственного в мире мегаполиса Заполярья. Следует заметить, что эти регионы, благодаря специфике своего геологического строения, сосредоточению разнообразных по составу источников минерального сырья и соответствующих предприятий горно-промышленного комплекса, а также городских и охраняемых природных территорий, подверженных негативному воздействию как природных, так и техногенных факторов, представляют собой идеальные полигоны для разработки рассматриваемой методологии и конкретных методов.

Действительно, в Кольском регионе на значительных площадях обнажены или вскрыты горными выработками породы древнего кристаллического фундамента, различных по составу массивов изверженных пород и связанных с ними месторождений полезных ископаемых, что позволяет непосредственно наблюдать, дешифровать по аэрофотоснимкам и заверять геофизическими методами проявления разломной тектоники, характерные не только для пород фундамента, но и для осадочно-метаморфического чехла и перекрывающих их рыхлых отложений различной мощности. Прямое воздействие этих разломов на здания и сооружения может проявляться в тектонических деформациях, как горизонтальных, так и вертикальных, которые оцениваются либо как землетрясения по международной 10-балльной шкале Рихтера, либо как микросейсмика (вибрации). Во всех случаях нарушается устойчивость любых строительных конструкций, если при проектировании не были предусмотрены специальные меры их защиты от проявлений неотектоники. Примерами могут служить природно-техногенные катастрофы при строительстве Северо-Муйского тоннеля на БАМ и локальные – в Кольском регионе (Мурманская обл.), которые рассматриваются и анализируются специально: «горные удары» в подземных рудниках (Ловозеро), локальные землетрясения, спровоцированные взрывами повышенной мощности на рудниках (Хибины), нарушения целостности военного бункера – хранилища РАО и несущих конструкций моста в заливах Баренцева моря, оползней в районе берегового базирования Северного флота и на Октябрьской железной дороге под Мурманском, прорывов дамб водохранилища в г. Мурманске и неоднократных – навозохранилищ при птицефабриках в районе питьевого водозабора Мурманска и т.д.

Основные геоэкологические риски для объектов традиционного недропользования, помимо проявлений неотектоники, заключаются в катастрофических прорывах рудничных вод и сбросах с хвостохранилищ (ОАО «ОЛКОН» и др.), многолетнем химическом загрязнении обогатительными и подотвальными стоками природных гидросистем и источников питьевого водоснабжения, в повышенной радиоактивности исходного сырья и хвостов обогащения, газо-пылевых выбросов при взрывах горной массы различных сточных вод и т.д. Следует заметить, что радиоактивность рудного и нерудного сырья в советское время не была изучена должным образом в процессе геологоразведки и подсчетов запасов многих месторождений. Это обусловило необходимость выполнения допущенного пробела в конце 80-х – начале 90-х годов организацией специальных радиогеохимических работ на эксплуатируемых месторождениях горно-химического (Хибины), редкометального (Ловозеро), редкометально-фосфатно-железородного (Ковдор) и нерудного пегматитового сырья (Чупа, Ковдор). Не останавливаясь на результатах выполненного нами детального радиогеохимического картирования и дифференцированной оценки руд Ковдора, изложенных выше, а также ранее опубликованных данных об уровнях и природе радиоактивности месторождений Хибин, следует подчеркнуть особую актуальность выполненных исследований с радиоэкологических позиций как для обеспечения безопасности персонала рудников, так и местного населения, а также для оценки безопасности различных способов переработки сырья и экспорта товарной продукции. В частности, на руднике Малиновая варака бывшего ПО «Карелслюда» нами была расшифрована причина внезапных массовых воспалений на лицах горняков, обусловленная импульсным альфа-излучением за счет взрывов повышенной мощности в участках скопления монацита, обогащенного торием, в экзоконтактах некоторых продуктивных на слюду-мусковит пегматитовых жил. Оказалось, что фактор локальной радиоактивности нерудного пегматитового сырья (мусковит и КПШ) не был установлен и учтен при разведке месторождений не только объединения «Карелслюда», но и «Ковдорслюда».

Результаты опытно-методических работ по эколого-геохимическому картированию и комплексной геоэкологической оценке района деятельности ОАО «Апатит» с учетом иерархии участков его производственной деятельности позволяет выделять и классифицировать природно-техногенные риски вовлечения в промышленную эксплуатацию резервных хибинских месторождений (Оленьего ручья и Партомчорра) новым недропользователем – ОАО «СЗФК», оценка которых требует организации соответствующих НИР [19]. С подобных же «иерархических» позиций должны оцениваться геотектонические и медико-экогеохимические риски использования инновационных способов добычи и переработки минерального сырья, включая моделирование процессов образования депрессионных воронок при планировании эксплуатации погребенных титано-циркониевых россыпей и угольных залежей с применением СГД-технологий, подземной дегазации и

гидрогенизации углей, всех видов подземного и кучного выщелачивания в легкорастворимых средах и т.д. Включение этих НИР с последующими НИОКР в ранние стадии ГРП, в том числе – в проекты геоэкологического доизучения природных и техногенных объектов недропользования при создании МГТП с правом опытно-промышленной эксплуатации, позволит разработать оптимально устойчивые и безопасные схемы их эксплуатации.

Методами эколого-геохимического картирования коренных горных пород, почвенного и растительного покрова, воды и донных осадков по их составу оценивается *природный* геохимический фон, определяется локальная геохимическая *специализация* и выявляются геохимические аномалии, оказывающие непосредственное воздействие на развитие тех или иных видов заболеваемости местного населения. В условиях горно-промышленного техногенеза и формирования градообразующими ТПК (ТПК, ГМК, ХМЗ, ТЭК и др.) *геотехносферы* это воздействие многократно увеличивается за счет образования *подвижных* форм ингредиентов загрязнения, концентрирования их в продуктах переработки исходного сырья, миграции и повторного накопления в депонирующих компонентах природной среды и, далее, преимущественно через воду и рационы питания – в организме человека. Для наиболее *урбанизированных* территорий городов-мегаполисов, напротив, преимущественно характерно техногенное загрязнение окружающей среды, также выявляемое методами эколого-геохимического картирования, которые позволяют определить техноэкогеохимическую *специализацию* каждого предприятия-загрязнителя и оценить его роль в развитии той или иной заболеваемости персонала и населения. Однако, и в этих условиях, причем даже в регионах с мощным чехлом осадочных и современных рыхлых отложений, перекрывающих кристаллический фундамент, комплексное геоэкологическое картирование позволяет выявлять и оконтуривать природные *геоэкосистемы* и производить оценку относительной роли природного и техногенного факторов в экологической ситуации территорий различного функционального использования.

Так, например, преимущественное сосредоточение населения в Мурманской области в районах деятельности крупных градообразующих предприятий Кольского горнопромышленного и металлургического комплексов, а также в г. Мурманске, где расположено 50% различных промышленных предприятий области, обусловило сложившуюся за 70 лет индустриализации региона отчетливую зависимость качества питьевого водоснабжения от экологической специализации природных сред и соответствующей концентрации характерных для них химических элементов в техногенных выбросах и отходах производства, загрязняющих окружающую среду, включая поверхностные и подземные воды. Локальный характер и специфика этого воздействия на водные объекты обусловили *избирательный* характер *заболеваемости* населения, отчетливо фиксируемый по детским группам и персоналу предприятий. В г. Кировске за счет природного фактора и деятельности ОАО «Апатит» обнаруживается преимущественная зависимость регионального максимума заболеваний костно-мышечной системы от избытка в воде *алюминия, фтора и стронция* при недостатке *кальция*. В г. Мончегорске, пос. Никель и Заполярный, где расположены горнодобывающие и металлургические предприятия, специализированные на добычу и переработку медно-никелевых руд, преобладает хроническая заболеваемость кожной аллергией, дыхательных путей, раком легких и болезнями внутренних органов (печени, желудка, двенадцатиперстной кишки). В г. Кандалакша в связи с загрязнением окружающей среды алюминием и фтором ОАО «Кандалакшский алюминиевый завод» преобладает заболеваемость раком легких и желудка, флюорозом и т.д. Подобным же образом для населения г. Ковдор, где ОАО «Ковдорский ГОК» эксплуатирует радиоактивное редкометалльно-фосфатно-железородное сырье, с одной стороны, характерна заболеваемость, близкая к г. Оленегорску, где ОАО «ОЛКОН» добывает и обогащает железородное сырье, а с другой – характерная для г. Кировска и пос. Ревда, где эксплуатируются близкие по химическому составу виды сырья, но отличающиеся *повышенной радиоактивностью* на ЗАО «ЛовГОК» (пос. Ревда). Как известно, повышенная радиоактивность проявляется в онкологической заболеваемости, нарушениях эндокринной системы и репродуктивности у женщин. Однозначные выводы о зависимости общей заболеваемости и ее нозологических форм от техногенных экологических факторов, т.е. от ассоциаций химических элементов-токсикантов, характерных для производств различных отраслей, получены нами в результате комплексного эколого-геохимического картирования и оценки территории г. Мурманска. Эта работа включала одновременное определение техноэкогеохимической специализации промышленных производств, оценку специфики химического состава промышленных стоков, водоемов и водотоков, качества питьевого водоснабжения и медико-экологическое обследование населения с использованием в качестве основных (контрольных) детских групп, для которых по составу биосубстратов (волос) была выполнена медико-геохимическая индикация усвоенных организмом ингредиентов и интегральных показателей загрязнения. В результате впервые осуществлено достаточно контрастное и представительное зонирование городской территории по характеру и степени проявлений общей экологически обусловленной заболеваемости и ее нозологических видов [22].

Практика выполнения указанных выше картировочно-оценочных работ в Кольском и Карельском регионах, включавших объекты недропользования и техногенное сырье, представленное различными отходами производства и потребления, обусловила следующую *блок-схему* подготовки и создания *базовой* картографической продукции на готовых топоосновах и картах фактического материала наблюдений и опробования заданного масштаба:

- *геоблок*: карты геологическая, тектоническая, геохимическая коренных пород, растительного покрова и зеленых насаждений, ландшафтно-геоморфологическая и др.;

- *физические поля*: карты естественной радиоактивности; взаимосвязи аномалий урана, тория и  $K_{40}$  с разломной тектоникой, гонными породами и полезными ископаемыми, радиационно-гигиенической оценки территории, зданий и сооружений; аномалий искусственной радиоактивности; аномалий ЭМИ; шума; вибраций; УЗИ;

- *промышленные и бытовые загрязнители*: карты размещения и функциональной классификации основных промышленных предприятий, техноэкохимической специализации, исходного сырья, технологической продукции и твердых отходов промпредприятий, промышленных и хозяйственных стоков, городских полигонов ТБО и несанкционированных свалок и т.д.;

- *потенциальные источники природно-техногенных аварий и катастроф*: карты размещения хранилищ ВВ, аммиака, хлора; хранилищ ГСМ и АЗС; термических производств (ТЭЦ, котельных и др.); газгольдеров, газозаправочных станций, газопроводов; гидротехнических сооружений; насыпных грунтов и т.д.;

- *воздушная среда (ВС)*: карты и диаграммы размещения основных источников загрязнения ВС, динамики, розы ветров, влияния погодных-климатических условий, системы наблюдений, натуральных замеров и состояния ВС; карты пылевого и химического загрязнения снегового покрова и др.;

- *почвы*: карты химического загрязнения почвенных горизонтов;

- *вода и дождевые осадки*: карты химического загрязнения поверхностных водоемов (морских и пресных), водотоков, подземных вод (по родникам и скважинам), источников питьевого водоснабжения;

- *растительный покров*: карты химического загрязнения и деградации растительности и зеленых насаждений (с учетом видовой разнообразия);

- *заболеваемость населения*: карты общей заболеваемости детских групп населения, системы их медико-геохимической индикации и экологически обусловленных нозологических видов заболеваемости: общей заболеваемости взрослого населения и экологически обусловленных видов заболеваемости.

С изложенных позиций очевидно, что комплексное геоэкологическое картирование (КГЭК) и интегрированная геоэкологическая оценка (ИГЭО) регионов, градообразующих ТПК, городских, охраняемых природных и других территорий предусматривает создание многослойных аналитико-картографических баз данных и составление значительно большего количества базовых тематических карт, чем при проведении традиционных геоэкологических изысканий под строительство или эколого-геохимического картирования для оценки медико-экологических ситуаций. Соответственно, проведение ИГЭО требует разработки и использования более сложных ГИС-технологий и программ для получения многоцелевых программных продуктов. Цели и задачи геохимического картирования значительно продвинули технологию ГИС в связи с многомерностью информации, подлежащей обработке и визуализации разными способами. Для составления карт в ИМГРЭ был создан комплекс программ «ГЕОСКАН», не имеющий аналогов в мире, а для эколого-геохимических – «Экоскан», апробированные и внедренные в геоэкологические организации ряда регионов и природоохранные – городов России. Их разработка позволяет составлять моноэлементные карты, комбинации из них и карты комплексных показателей, используемые для расшифровки и оценки выявляемых рудно-геохимических и эколого-геохимических аномалий. Таким образом, разнообразие ГИС-технологий и программ позволяет для обработки и картографической визуализации результатов интегрированной оценки территорий, объектов природопользования, промышленного производства и строительства. Принципиально новым и крайне актуальным достижением ИГЭО территорий и соответствующих ГИС-технологий является возможность создания электронных карт рационального использования ресурсов, прогнозирования геоэкологических рисков и контроля за обеспечением экологической безопасности, предназначенных для принятия управленческих решений административными органами на всех уровнях.

Необходимость интегрированной геоэкологической оценки воздействия на окружающую среду объектов эксплуатации природных ресурсов, промышленных и сельскохозяйственных производств, транспортных и хозяйственно-бытовых коммуникаций и даже объектов военно-хозяйственной деятельности, а с другой стороны – оценки состояния соответствующих территорий, обуславливают внедрение в практику *прикладной инженерно-экологической деятельности геоэкологического* принципа изучения, оценки и ранжирования территорий и акваторий. Этот принцип является *приоритетным* относительно существующих границ административного деления территорий как с экономических, так и экологических позиций, приобретает особое значение и актуальность в связи с предстоящим укрупнением субъектов РФ на новой основе географо-экономического районирования ее территории с соответствующими изменениями границ муниципальных образований и неизбежным возникновением новых объектов крупного строительства. Более того, необходимость медико-экологического обследования территорий в целях выявления экологических факторов заболеваемости населения и организации ее профилактики потребовала изучения и оценки как исходной *биогеохимической* специфики *природных* геоэкологических систем, так и наложенной *техногеохимической* специализации *урбанизированных* территорий, в той или иной степени ответственных за *микрорелементозный* характер многих видов *заболеваемости* [22, 23].

В целом, рекомендуемая система интегрированной геоэкологической оценки территорий и концептуальная программа действий направлена на социально-экологическую реабилитацию селитебно-промышленных, сельскохозяйственных и рекреационных зон, включая водные бассейны, и на выбор приоритетных направлений устойчивого развития регионов и муниципальных образований. С более широких позиций *многоцелевое ресурсно-экологическое картирование* (МРЭК) можно рассматривать как *новое* направление прикладной науки и наиболее эффективный инструмент оценки природно-ресурсного потенциала территорий, геоэкологических рисков и влияния состояния окружающей среды на здоровье населения в целях разработки программ социально-экономического развития и профилактических мер экологической безопасности. Специфика площадного ресурсно-экологического картирования, в отличие от существующих ведомственных систем государственного контроля и мониторинга, заключается в его *независимом*, т.е. наиболее объективном, и *многоцелевом* характере, что позволяет *концентрировать* финансовые средства на *единовременном* решении *нескольких* природоохранных задач и использовать результаты администрациями всех уровней власти, государственными службами экологического мониторинга, санэпиднадзора, лечебно-профилактическими учреждениями, промышленными и сельскохозяйственными предприятиями, общественными и учебно-просветительскими организациями и т.д. Рекомендуемый системно-целевой подход к решению территориальных и локальных ресурсно-экологических проблем позволит обеспечить выбор приоритетов устойчивого развития всей инфраструктуры региона и возможности их реализации за счет инновационно-предпринимательской деятельности, т.е. наиболее эффективным способом, учитывающим современные технологические возможности, в том числе – нетрадиционные, а также экономическую целесообразность и экологическую безопасность. Предлагаемое оформление результатов информационно-аналитических работ в виде картографических баз данных и Атласов на электронных и печатных носителях не только облегчит принятие управленческих решений, начиная со стадии проектирования, но и может быть эффективно использовано в презентационных целях для привлечения инвестиций.

#### ***Экспрессные методы массовых полиэлементных анализов проб при геохимическом картировании и прецизионной заверке аномалий***

Среди современных массовых и наиболее доступных по стоимости экспрессно-аналитических методов в качестве *приоритетного* выделяется *оптический атомно-эмиссионный спектральный анализ* с дуговым источником возбуждения спектров [17]. Метод позволяет одновременно определять до 70 химических элементов, включая количественные определения компонентов силикатного анализа с чувствительностью от  $n \cdot 10^{-1}$  до  $n \cdot 10^{-6}\%$ , что делает его наиболее рациональным и незаменимым при проведении многоцелевого геохимического картирования в ресурсно-экологических целях. Диапазон измеряемых концентраций петрогенных элементов (масс. доли) следующий:  $\text{SiO}_2$  (0,1-100);  $\text{TiO}_2$  (0,01-30);  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0,01-30);  $\text{Fe}_{\text{общ}}$  (0,01-50);  $\text{MnO}$  (0,01-30);  $\text{MgO}$  (0,01-30);  $\text{CaO}$  (0,01-40);  $\text{Na}_2\text{O}$  (0,1-10);  $\text{K}_2\text{O}$  (0,1-10);  $\text{P}_2\text{O}_5$  (0,1-10). В последние годы метод получил возможность автоматизации и компьютеризации процесса проведения анализа за счет развития спектрального приборостроения. Очевидно, что максимальная эффективность метода достигается при создании единого спектроаналитического комплекса, включающего в себя систему пробоподготовки и пробоподачу, источник возбуждения спектра, спектрометр-полихроматор, многоканальную систему регистрации и программу для интеллектуальной обработки спектров. Всем вышеперечисленным требованиям удовлетворяют аналитические спектрометрические комплексы АСК-1 и АСК-2 на базе полихроматоров ДФС-458 и ДФС-461 с фотоэлектрической регистрацией спектра. Оптическая схема, построенная на основе вогнутых неклассических дифракционных решеток, обеспечивает высокое качество изображения и хорошее спектральное разрешение во всем рабочем диапазоне длин волн. Стоимость спектрометрических комплексов невысокая, почти в десять раз дешевле зарубежных аналогов, ежегодные затраты на эксплуатацию – около 2 млн. руб.; производительность – 100 тыс. элементо-определений в год при сроках окупаемости 2 года. Создание новой лаборатории со сдачей «под ключ», обучение персонала занимает порядка 6 мес.; возможны мобильные варианты.

Высокая эффективность рассматриваемого экспрессно-аналитического метода в сочетании с другими физико-химическими и физическими методами, используемыми для заверки выявленных аномалий и анализов мономинеральных фракций, была доказана в процессе выполнения в 70-90-х годах значительных объемов вышеупомянутых минералого-геохимических исследовательских работ прикладного характера на действующих предприятиях ГПК в Кольском регионе, Карелии, Восточном Казахстане, Красноярском крае, включая создание прогнозно-поисковых моделей редкометалльного, горно-химического и нерудного сырья [17].

Приведенный обзор авторских разработок и использования аналитических и минералого-геохимических методов детального изучения вещественного состава руд, представляющих месторождения различных формаций, свидетельствует об их высокой информативности и эффективности применительно к решениям задач прогнозной оценки, рационального и экологически безопасного использования природного и техногенного сырья на всех стадиях геологоразведочных работ, эксплуатации месторождений и комплексной переработки руд, концентратов, твердых и жидких отходов горно-промышленных и химико-металлургических производств. В то же время он отражает этапы развития и совершенствования аналитических, минералого-геохимических и геохимических методов. В развитии последних автор придает особое значение привязке любых

геохимических аномалий к конкретным природным или техногенным их источникам, представленным реальными минеральными формами концентрации рудного вещества или ингредиентами загрязнения окружающей среды, причем как индивидуальными, так и ассоциированными. Тем самым обеспечивается возможность расшифровки и оценки этих аномалий, необходимой для принятия инновационно-технологических решений на всех стадиях работ с минеральным сырьем и техногенными ресурсами с учетом их специфики. Короткие по срокам НИР должны включать следующий комплекс исследований на объектах недропользования, позволяющий повысить «сквозную» эффективность интегрированных процессов горной добычи, обогащения и глубоких переделов сырья:

- детальное поликомпонентное геохимическое картирование рудных и техногенных объектов с количественно-минералогической и минералого-геохимической заверкой выделяемых аномалий с повышенными содержаниями особо ценных и токсичных компонентов;
- маркетинг потребительского спроса на ожидаемую особо ценную дополнительную продукцию на внутреннем и внешних рынках;
- изучение и оценку на групповых пробах и пилотных установках технологических возможностей и показателей комплексной переработки природного и техногенного сырья с применением как традиционных, так и инновационных техноэкологических способов и оптимально комбинированных схем;
- прогнозную оценку воздействия на окружающую среду и здоровье населения планируемых производств и разработку рекомендаций на обеспечение экологической безопасности;
- составление многовариантных ТЭР на базе полученных исходных данных с обоснованием необходимых инвестиций в организацию опытно-промышленной эксплуатации потенциально-перспективных объектов.

Инициатива в организации таких научно-производственных работ, в первую очередь, должна принадлежать предприятиям, действующим или планируемым в структурах вертикально интегрированных горно-химико-металлургических корпораций, а также инвесторам в автономное и самостоятельное малое и среднее горно-технологическое предпринимательство, заинтересованным в устойчивом развитии своих производств.

С изложенных позиций становится очевидной назревшая необходимость глубокой и всесторонней переоценки запасов минерального сырья, утвержденных ГКЗ СССР, расширения задач ранних стадий ГРП и многоцелевого совершенствования законодательной базы недропользования в направлениях ускоренного, комплексного и экологически безопасного освоения природных и техногенных ресурсов России. С более широких позиций рекомендуемое развитие методики многоцелевого ресурсно-экологического картирования (МРЭК) представляется эффективным инструментом комплексной оценки природно-ресурсного потенциала территорий, позволяющим организовать его рациональное использование, проводить социально-экологическую реабилитацию территорий и осуществлять профилактику здоровья населения. Тем самым создается возможность интенсификации и экологизации процессов управления на уровне регионов, муниципальных образований и территориально-производственных комплексов, что крайне актуально в связи с необходимостью привлечения инвестиций для их развития.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Мелентьев Г.Б. Редкие металлы как «витамины» промышленности: состояние и перспективы // Прикладная геохимия: сб. статей к 100-летию К.А. Власова. М.: изд. ФГУП ИМГРЭ МПР РФ и РАН, 2005. Вып. 7. С. 251–262.
2. Мелентьев Г.Б. Ресурсно-экологические приоритеты развития горно-геологической отрасли и прикладной науки // Экология промышленного производства. М.: изд. ФГУП ВИМИ, 2002. № 2. С. 30–43.
3. Козловский Е.А. Геология как жертва экономических реформ // Газ. Промышленные ведомости. 2004. № 1-2.
4. Мелентьев Г.Б., Калиш Е.А., Карамнов А.И., Павлов Р.И., Ремез В.К., Аргамаков И.Г. Перспективы и опыт комплексного использования сырья редкометалльных полевошпатовых месторождений СССР // Редкие элементы: сырье и экономика. - М.: изд. ИМГРЭ Мингео СССР, 1977. Вып. 13. С. 3–11.
5. Мелентьев Г.Б., Делицын Л.М., Крашенинников О.Н. Техногенное сырье и инновационное предпринимательство в Карело-Кольском регионе как резерв развития производств декоративно-отделочных, керамических и новых неорганических материалов // Проблемы рационального использования природного и техногенного сырья Баренцева региона в технологии строительных и технических материалов: Материалы 2-й международной конф. - Петрозаводск: изд. КарНЦ РАН, 2005. С. 130–136.
6. Перспективы использования нерудного и редкометалльного сырья Кольского региона в производствах керамических и новых неорганических материалов // Конструкции из композиционных материалов (сырье и экономика). - М.: изд. ФГУП ВИМИ, 2003 г. Вып. 1. С. 11–32.
7. Мелентьев Г.Б., Малинина Е.Н., Овчарова Е.С. Перспективы организации комплексного извлечения цветных, редких и благородных металлов из нетрадиционного природного и техногенного сульфидного сырья Урала. В ж. Экология промышленного производства, вып. 3. М.: ФГУП ВИМИ, 2007.
8. Быховский Л.З., Тигунов Л.П., Ануфриева С.И. Техногенные образования – источники получения редких металлов и титана // Минеральное сырье. № 18 «Современные проблемы сырьевой базы редких металлов России (1956–2006)». С. 7–82.
9. Мелентьев Г.Б. Рациональный комплекс методов геолого-прогнозной и дифференцированной минералого-технологической оценки редкометалльных пегматитовых полей с выделением типов руд и определением их потенциальной продуктивности // Результаты фундаментальных и прикладных исследований по разработке методик технологической оценки

руд металлов и промышленных минералов на ранних стадиях геолого-разведочных работ: сб. статей. Петрозаводск: изд. КарНЦ РАН, 2006. С. 75–82.

10. Мелентьев Г.Б. Детальное минералого-геохимическое картирование объектов недропользования и отходов производства как способ их комплексной ресурсно-экологической инвентаризации и оценки в целях рационального использования // Проблемы рационального использования природного и техногенного сырья Баренцева региона в технологии строительных и технических материалов: Материалы 2-й Международной конф. Петрозаводск: изд. КарНЦ РАН, 2005. С. 122–125.

11. Творческое наследие К.А. Власова в редкометальном пегматитообразовании и его прикладные следствия // Прикладная геохимия сб. статей к 100-летию К.А. Власова. М.: изд. ФГУП ИМГРЭ МПР РФ и РАН, 2005. Вып. 7. С. 307–324.

12. Мелентьев Г.Б. Новая петрологическая модель формирования редкометальных месторождений гранитовой формации и ее роль в разработке объемно-количественной методики их прогнозирования, поисков перспективной оценки // Локальное прогнозирование и перспективная оценка эндогенных сырьевых источников редких металлов: сб. статей / Ред. В.В. Иванов, Г.Б. Мелентьев. М.: изд. ИМГРЭ, 1987. С. 7–44.

13. Принципы и методы крупномасштабного прогнозирования редкометальных месторождений / Ред. В.В. Булдаков, Г.Б. Мелентьев. М.: ИМГРЭ, 1978. С. 178.

14. Мелентьев Г.Б., Торикова М.В., Зубков А.А., Линде Т.П., Делицын Л.М. Перспективы организации производства редких металлов в государствах Средней Азии за счет комплексной переработки и использования природного и техногенного сырья инновационными горно-технологическими предприятиями // Материалы V Конгресса обогатителей стран СНГ. М.: изд. Альтекс – МИСИС, 2006. Т. 3. С. 110–120.

15. Солодов Н.А. Научные основы перспективной оценки редкометальных пегматитов. М.: Наука, 1971.

16. Мелентьев Г.Б. Состояние и перспективы развития титановых производств с попутным получением редкометального и алюмосиликатного сырья: современное состояние и перспективы. - Апатиты: изд-во КНЦ РАН, 2006. С. 178–189.

17. Букарь В.П., Самаев С.Б., Мелентьев Г.Б. Экспрессно-аналитические методы в практике геолого-геохимических поисков рудного сырья и геоэкологической оценки урбанизированных территорий // Новые направления и методы поисков месторождений полезных ископаемых: матер. Конференции. – Челябинск: изд. Дом ученых, 2004. С. 31–34.

18. Мелентьев Г.Б., Шелков Е.М., Делицын Л.М. Возможности и перспективы повышения эффективности железорудно-металлургических производств за счет прямых переделов и комплексного использования сырья // Материалы VI Конгресса обогатителей стран СНГ. М.: изд. МИСиС, 2007. С. 77–83.

19. Мелентьев Г.Б., Самонов А.Е., Делицын Л.М., Малинина Е.Н., Самонов А.А. Геолого-экономические перспективы и риски комплексного промышленного освоения фланговых месторождений Хибин с получением высоколиквидной конечной продукции // Темпы и пропорции социально-экономических процессов в регионах Севера: тез. докл. междунар. конф. - Апатиты: изд. КНЦ РАН, 2007. С. 63–65.

20. Методы изучения рассеянных металлов в глиноземном сырье и возможности их попутного получения / Отв. ред. Иванов В.В., Мелентьев Г.Б. - М.: изд. ИМГРЭ Мингео СССР, 1988. 163 с..

21. Мелентьев Г.Б., Самаев С.Б., Букарь В.П., Сахаров И.В., Малинина Е.Н. Интегрированная геоэкологическая оценка территорий в целях предупреждения природно-техногенных катастроф и профилактики экологически обусловленной заболеваемости населения // Экология промышленного производства. М.: изд. ФГУП ВИМИ, 2005. Вып. 2. С. 15–25.

22. Осечинская Т.С., Мелентьев Г.Б., Дубова М.Н., Ляпунов С.Н. и др. Медико-экологическая оценка селитебно-промышленных и особо охраняемых территорий как информационная основа их зонирования, профилактики и снижения заболеваемости // Энергетика, экология, экономика средних и малых городов. Пути их решения: матер. Всесоюз. конф. М.: изд. ФГУП ВИМИ. С. 76–85.

23. Мелентьев Г.Б., Делицын Л.М., Шелков Е.М., Власов А.С. Перспективы создания межрегиональных эшелонированных систем водозащиты и водоочистки на площади водосборных бассейнов // Экология промышленного производства. М.: изд. ФГУП ВИМИ, 2006. Вып. 3. С. 33–49.

## **МОРФОСТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ОЦЕНКЕ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ**

***Ожогина Е.Г., Кузьмин В.И., Рогожин А.А.***

ФГУП «ВИМС», г. Москва

Расширение отечественной минерально-сырьевой базы сегодня практически невозможно без технологической минералогии, которая позволяет интенсифицировать все геологоразведочные и горно-эксплуатационные работы, направленные на прирост запасов за счет комплексного использования сырья с максимально возможным извлечением всех полезных компонентов и утилизацией отходов его переработки. В связи с этим главной задачей технологической минералогии является оценка технологических свойств минерального сырья на разных стадиях геологического изучения и освоения месторождений полезных ископаемых. Технологическая оценка минерально-сырьевых объектов позволяет прогнозировать экономически обоснованную целесообразность вовлечения их в переработку на современном этапе развития технологий, методы и способы его обогащения, контролировать эффективность перерабатывающего производства и управления им, определять экологические последствия переработки и природоохранные мероприятия.

Оценка качества минерального сырья во многом основывается на определении его морфоструктурных характеристик, т.е. фазового (минерального состава) и текстурно-структурных особенностей. Те же задачи возникают и при изучении горных пород, а также техногенных минеральных образований в связи с вовлечением их в рециклинг и решением экологических проблем. В данной области исследований накоплен громадный информационный материал, но в основном он по своему характеру является описательным, т.е. качественным. В тоже время для точной идентификации, сопоставления, разработки номенклатуры и оценки различных горных пород, руд и техногенных продуктов необходим ряд количественных параметров, характеризующих структуру объекта во всем его многообразии и сложности. Особенно необходимо знание таких параметров при проведении прогнозной оценки обогатимости и разработке технологических схем передела руд. К таким параметрам относятся количественные данные о минеральном составе, размере отдельных фаз, морфологии зерен, их взаимоотношениях и ориентировке в объеме исследуемого объекта.

Общепризнанным методом, позволяющим проводить количественный морфоструктурный анализ, считается оптико-геометрический метод, имеющий двухвековую историю. В России применение оптико-геометрического метода в практике минералогических исследований началось в Институте прикладной минералогии (ныне ВИМС) в начале 30-х годов прошлого столетия. Группа сотрудников ВИМСа под руководством В.В. Аршинова обосновала и разработала как сам метод, так и создала несколько механических и электромеханических приспособлений для облегчения ручного труда при проведении анализа, что способствовало активному внедрению метода в практику («пуш-интегратор» Глаголева) [1]. Несколько позже А.А. Глаголев попытался автоматизировать количественный минералогический (фазовый) анализ на основе сканирования препаратов под микроскопом и автоматического распознавания минералов по интенсивности относительного отражения или поглощения света с помощью фотоэлемента. Однако в практику лабораторных исследований эти методы внедрялись с трудом, что было связано с рядом аппаратных ограничений при распознавании объектов исследования по их оптическим свойствам, низкой экспрессностью и ограниченными возможностями методики при морфоструктурных измерениях.

Внимание к методам оптико-геометрического анализа во всем мире существенно повысилось после окончания второй мировой войны. Появился ряд работ, развивающих теоретические основы этого вида анализа на принципах стереометрии, но преимущественно для металлографических приложений [2]. Это ограничивало применение разработанных методических приемов в прикладной минералогии, поскольку металлографическая стереология в основном имеет дело с изометричными зёрнами, что в минералогии является скорее исключением, чем правилом. Однако наряду с такими исследованиями проводились работы по применению оптико-геометрического анализа для минералогических объектов с использованием усовершенствованных линейно- или точечно-сканирующих автоматических систем.

В середине второй половины XX века почти одновременно в разных странах были созданы сложные оптоэлектронные кибернетические системы – анализаторы изображения, обеспечивающие проведение автоматического количественного анализа гетерогенных объектов с выделением в процессе анализа тех или иных компонентов (фаз), составляющих эти объекты, и их математической обработкой для определения геометрических параметров этих фаз (площадь, длина, ширина, периметр, ориентация и др.). При этом обеспечивалась экспрессность исследований. Выпускавшиеся в индустриально-развитых странах такие системы в основном можно охарактеризовать как системы обработки, а не только анализа изображений. Как правило, эти системы не обеспечивали гибкости программирования и не могли быстро адаптироваться к разным типам объектов морфоструктурного исследования, т.к. ряд алгоритмов обработки изображения в них был реализован в определенном аппаратном оформлении. Их эффективное использование было возможно только в рамках методик, предусмотренных фирмой-изготовителем применительно к конкретным задачам и объектам.

В настоящее время возможности анализа изображений значительно расширились, что обусловлено объективными причинами. Например, морфоструктурный анализ тонкодисперсных руд сегодня невозможен без привлечения методов электронной микроскопии. Выявление и диагностика полезных минералов микро- и нанометровой размерности, нередко присутствующих в незначительных количествах в современных рудах, проводится методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии. Полученные планиметрические характеристики объектов, изображения которых регистрируются электронными приборами системы анализа и подвергаются цифровому преобразованию с целью селективного выделения и последующего расчета их морфоструктурных параметров.

В последние годы в прикладных минералогических исследованиях активно используется рентгеномографический анализ, позволяющий проводить определение морфоструктурных параметров гетерогенных объектов. В основе метода рентгеновской микротомографии лежит реконструкция (восстановление) пространственного распределения величины линейного коэффициента ослабления рентгеновского излучения в плоском слое образца исследования на основе компьютерной математической обработки теневых проекций, получаемых при просвечивании образца рентгеновским лучом по различным направлениям вдоль исследуемого слоя. На основании анализа отснятых томограмм (оцифрованных изображений тонких плоских слоев), получаемых путем послойного сканирования объекта, выявляются особенности распределения минеральных фаз (гранулометрия и морфометрия зерен минералов). К сожалению, определение фазового состава руд методом рентгенографии затруднено, т.к. практически отсутствуют данные о коэффициентах ослабления конкретных минералов.

Анализ изображений – это комплекс научно-методических подходов к геометрическим, рефлектометрическим и денситометрическим оценкам изображений в нашем случае различных видов минерального сырья природного или техногенного происхождения. Современный анализ изображений по существу является морфоструктурным анализом, который с момента возникновения и до настоящего времени является прямым методом количественного минералогического анализа руд и пород. Полная автоматизация методов (оптической и электронной микроскопии, рентгенотомографии), обеспеченная зарубежными и отечественными системами анализа изображений, привела к значительному расширению его возможностей. Сегодня в процессе анализа возможно не только селективное выделение минералов (фаз) с последующим измерением и математической обработкой их геометрических параметров (длина, ширина, площадь, периметр и пр.), но и детальное интроскопическое (трехмерное) описание и измерение объектов методом рентгенотомографии. Это позволяет осуществлять количественный морфоструктурный анализ, включающий определение фазового и гранулярного состава руд и пород, устанавливать морфометрические характеристики слагающих их минеральных и (или) техногенных фаз.

При технологической оценке сырья морфоструктурные исследования позволяют получить информацию о текстурно-структурных характеристиках полезных ископаемых, их фазовом составе, что, в свою очередь, позволяет выбрать оптимальный режим рудоподготовки, обеспечивающий полное раскрытие рудных минералов, оптимальную глубину обогащения (оптимальное сочетание механического и химико-металлургического переделов); рекомендовать рациональную технологическую схему, прогнозировать основные технологические показатели, которые можно получить в процессе переработки минерального сырья по рекомендуемой схеме, и учесть неизбежные технологические потери.

При комплексировании морфоструктурного анализа, прежде всего, с рентгенофазовым методом объем получаемой полезной информации позволяет ответить почти на все вопросы, возникающие при проведении технологических исследований руд сложного состава, при решении геоэкологических проблем и в других областях, требующих проведения морфоструктурных исследований. Автоматический анализ изображений (морфоструктурный анализ) способствует решению основных практических задач на всех стадиях производственного процесса в общем комплексе геологоразведочных работ.

На *поисковой стадии* изучение препаратов (шлифов и брикетов) с помощью оптических систем анализа изображений позволяет выявить и охарактеризовать текстурные разновидности руд и пород, определить минеральный состав предполагаемого объекта (рудопоявления или месторождения) и дополнить обоснование рекомендации о целесообразности проведения дальнейших ГРП.

На *поисково-оценочной стадии* с исследованием проб большей массы (10-50 кг), увеличивается объем работ, выполнению которых существенно способствует использование автоматического анализа изображений методами оптической микроскопии и рентгенографии. Определяется характер распределения конкретных минералов по классам крупности, выявляются морфоструктурные характеристики рудных и породообразующих минералов, обуславливающие особенности их раскрытия в процессе рудоподготовки. Проведенные исследования позволяют оценить качество сырья с технологической и экологической точки зрения и рекомендовать направления его дальнейшего исследования.

**Обоснование целесообразности освоения месторождений.** В последние годы именно в этом направлении проводится большой объем работ, по минералого-технологической оценке маломасштабных и резервных месторождений, геолого-экономической переоценке месторождений с учетом складывающейся коммерческой конъюнктуры, а также по технологической экспертизе проектных решений, как ранее принятых, так и современных. В этом случае прогнозная оценка качества и технологических свойств сырья с помощью автоматического анализа изображений дает дополнительный материал для повышения инвестиционной привлекательности объекта.

В качестве примера приведем результаты морфоструктурных исследований при прогнозной технологической оценке карбонатных марганцевых руд Тынынского месторождения, расположенного в Северо-Уральском марганцеворудном бассейне и относящегося к месторождениям никопольского типа [3]. Марганцевые формации локализовались среди терригенных отложений глауконит - кварцевого состава. В рудах присутствуют две генетические группы минералов: терригенные, к которым относятся кварц, полевые шпаты, амфибол и аутигенные, главными из которых являются родохрозит и глауконит, второстепенными – опал, кальцит, минералы фосфора, имеющие биогенное происхождение.

В изученных пробах количественно преобладают конкреционно-глинистые и песчано-глинистые руды, характеризующиеся сложным текстурным рисунком. В подчиненном количестве присутствуют песчаные и кремнистые разновидности. Песчано-глинистые, песчанистые, а также в кремнистые руды в основном имеют слоистые текстуры, обусловленные чередованием слоев различной мощности, различающихся как по количеству терригенного или кремнистого материала, так и по структуре главного рудного минерала – родохрозита. Наряду со слоистыми текстурами, в рудах широко распространены обломочные, цементные, прожилковые, брекчиевидные, конгломератовидные текстуры.

По минеральному составу руды существенно родохрозитовые (30–52%) со значительным содержанием кремнистого (18–21%) и глинистого (16–34%) материала. Из второстепенных минералов присутствуют манганокальцит (3–4%), полевой шпат (9%), пирит (1–2%), гидроксиды марганца и железа (около 1%), иногда кальцит (менее 1%). В незначительном количестве обнаружены апатит (франколит), магнетит, ильменит, амфибол, турмалин.

Родохрозит – главный рудный минерал присутствует в виде плотных, реже относительно рыхлых агрегатов различной формы (округлой, почковидной, неправильной). В шлифах четко выделяется три морфологические разновидности этого минерала: оолитовая (сферолитовая), тонко-мелкозернистая и иногда среднезернистая. Соотношение первых двух разновидностей непостоянно и изменяется в широких пределах. По составу и физическим свойствам родохрозит разных морфологических разновидностей отличается незначительно.

Одной из наиболее информативных генетических характеристик руды являются ее текстурно-структурные признаки, отражающие условия минералообразования. В то же время текстурно-структурные особенности являются главным фактором, влияющим на технологические свойства руды, определяющим число стадий и конечную крупность дробления руды, возможность получения отвальных хвостов и эффективность раскрытия рудообразующих минералов, т.е. глубину обогащения.

Характер раскрытия родохрозита изучался на классифицированном материале крупностью –6+0,044 мм (табл. 1). В материале крупностью –6+3 мм родохрозит присутствует лишь в составе сростков в основном со слоистыми силикатами и опалом. Большею частью это обломки песчаников, алевролитов, фрагменты конкреций (рис.1). Рентгенотомографическим анализом выявлено, что в состав таких сростков в незначительном количестве входят манганокальцит и кальцит.

Таблица 1

Степень раскрытия родохрозита, %

Характер сростаний	Классы крупности, мм					
	–6+3	– 3+1	–1+0,5	–0,5+0,2	–0,2+0,1	–0,1+0,044
Свободные зерна	Н.о	1	20	46	65	92
Богатые сростки	97	97	70	51	35	8
Бедные сростки	3	2	10	3	Н.о	Н.о.

Примечание: Н.о. – не обнаружено.

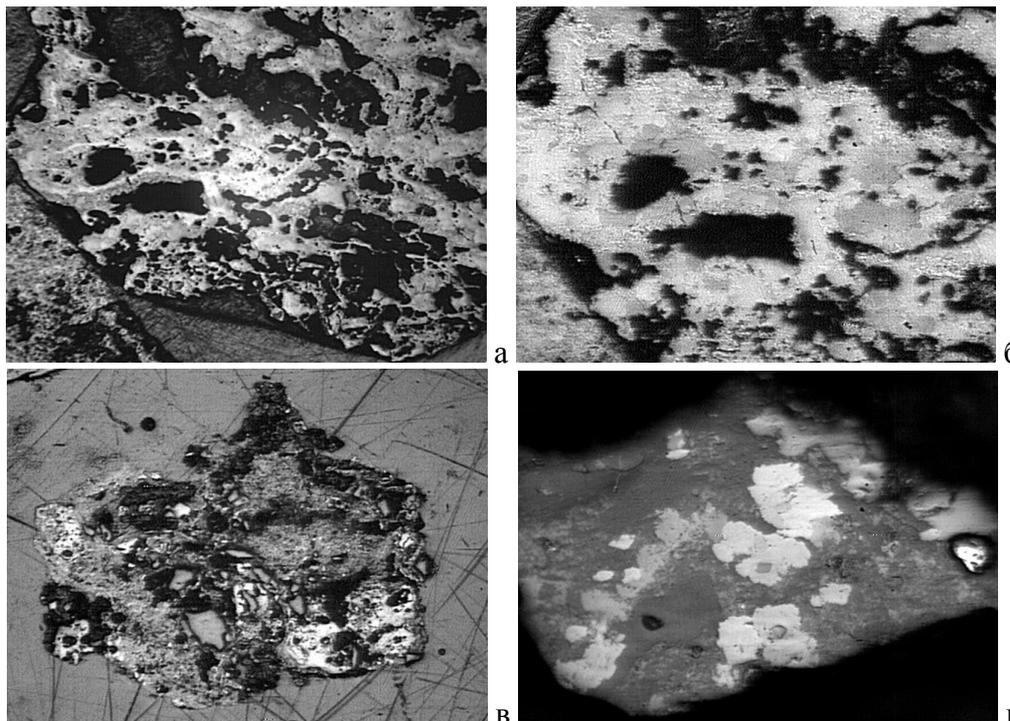
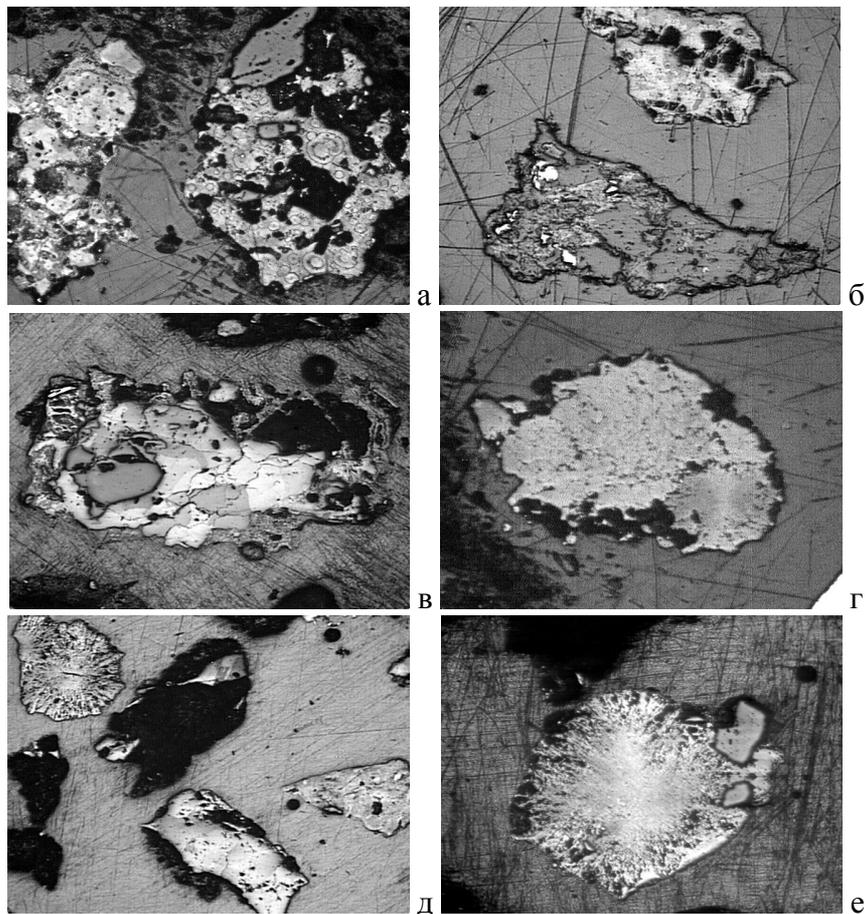


Рис. 1. Сростки родохрозита в материале крупностью –6+3 мм: а – сросток родохрозита (светло-серое) с глинистыми минералами (темно-серое), увел.25; б – сросток родохрозита (светло – серое) с глинистыми минералами (темно-серое), увел.40; в) – полиминеральный агрегат родохрозита (светло-серое), увел.40; г – бедный сросток родохрозита с опалом (серое) и глинистыми минералами (темно-серое), увел.100

В материале крупностью  $-3+1$  мм наблюдается практически та же картина. Богатые сростки родохрозита представляют собой полиминеральные агрегаты, состоящие из нескольких минералов, основным из которых является родохрозит (рис.2 а-г). Единичные свободные зерна родохрозита – это, как правило, сферолиты, либо зерна панидиоморфной и ксеноморфной формы (рис.2 д,е).

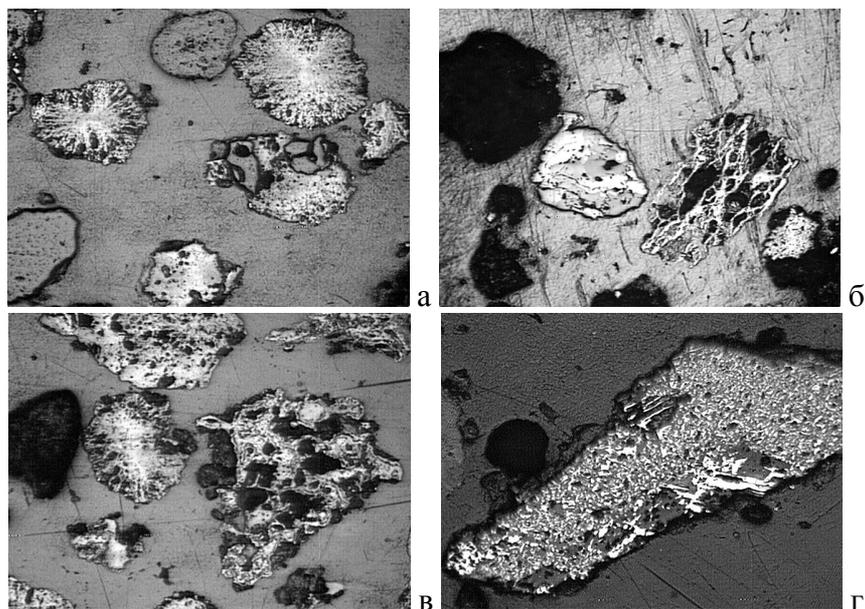
В материале крупностью  $-1$  мм прослеживается тенденция раскрытия родохрозита от крупных классов к тонким. В классе крупности  $-1+0,5$  мм отмечается до 20% свободных зерен родохрозита (рис.3 а). Богатые сростки аналогичны таковым, наблюдаемым в крупных классах (рис.3 б-г). Бедные сростки представляют собой карбонатно-глинистые и карбонатно-кремнистые агрегаты.

В материале крупностью  $-0,5+0,2$  мм количество свободных зерен увеличивается более чем в два раза. Максимальное содержание (92%) свободных зерен родохрозита отмечается в материале крупностью  $-0,1+0,044$  мм. Однако, даже в этом случае не происходит полного раскрытия родохрозита. Богатые сростки, присутствующие в незначительном количестве (8%), представляют собой родохрозит с тонкими включениями опала, глауконита и монтмориллонита, что подтверждено рентгенографическим анализом.



**Рис. 2. Родохрозит в материале крупностью  $-3+1$  мм. а-г – полиминеральные агрегаты (родохрозит – светло-серое, серое, глинистые минералы – темно-серое), увел.40. д, е – свободные зерна родохрозита, увел.40**

Материал крупностью  $-0,5+0,044$  исследован методом автоматического анализа изображений (оптико-геометрический метод) с целью выявления гранулометрических и морфометрических характеристик родохрозита. Установлено, что максимальная длина зерен родохрозита изменяется от 0,18 мм до 0,3 мм (табл.2). Известно, что максимальная длина зерен минерала соответствует крупности измельчения руды, при которой начинается раскрытие этого минерала. В нашем случае, следовательно, раскрытие родохрозита должно начинаться при крупности 0,3 мм, что соответствует действительности. Зерна родохрозита характеризуются средним удлинением (отношением длины к ширине зерна), причем минимальное удлинение, величина которого ниже средней (1,4–1,8), типично для крупных оолитов размером более 0,2 мм, что обусловлено их округлой формой. Максимальное удлинение присуще оолитам эллипсоидальной и лепешковидной формы, имеющим размеры менее 0,2 мм. Невысокие значения удлинения свидетельствуют о достаточно хорошем извлечении родохрозита.



**Рис. 3.** Родохрозит в материале крупностью  $-1+0,5$  мм: а – свободные зерна родохрознта, увел.40; б, в – полиминеральные агрегаты (родохрозит – светло-серое, глинистые минералы – темно-серое), увел.40; г – родохрозит тонко-мелкозернистого строения (светло-серое, белое) с тонкодисперсными включениями глинистых минералов (темно-серое), увел.100

Таблица 2

Морфометрические характеристики родохрознта

Морфология выделений	Размер, мкм			Удлинение
	Средний	Минимальный	Максимальный	
Оолиты округлой формы	200	100	300	1,15
Оолиты эллипсоидальной формы	70	30	180	1,65
Сферолиты	159	88	272	1,41
Зерна панидиоморфной формы	80	40	250	1,55

Особенностью данной руды является значительное количество слоистых алюмосиликатов, которые негативно влияют на процессы рудоподготовки. Глинистые минералы присутствуют как в виде самостоятельных агрегатов, так и в виде включений в родохрознте. Наряду с индивидуализированными агрегатами, представленными, в основном, глауконитом, присутствуют глинистые агрегаты, сложенные монтмориллонитом, каолинитом и хлоритом, идентифицированными рентгенографическим анализом. Большей частью эти минералы находятся в тесной ассоциации с родохрознтом, поэтому при дезинтеграции руды образуются полиминеральные агрегаты с варьирующим содержанием карбонатного, глинистого и реже кремнистого материала. Слоистые алюмосиликаты, с одной стороны, образуют плотные корочки и различного рода примазки на рудообразующих минералах, от которых частично или полностью возможно избавиться. С другой стороны, они входят в состав родохрознтовых агрегатов, обуславливая их неоднородное строение. Как правило, в этом случае даже тонкое измельчение материала не позволяет получить полностью раскрытых зерен родохрознта.

На результаты разделения минералов в первую очередь влияет крупность сепарируемого материала, так как при ее изменении меняются величины и качественная роль сил, участвующих в процессе сепарации, поэтому важно определить роль глинистых минералов при дроблении и измельчении руды. Влияние способов дробления на селективность раскрытия материала и в дальнейшем на эффективность магнитной сепарации и установления оптимальной крупности сепарируемого материала изучено на материале отсева щековой дробилки крупностью  $-10+0$  мм и материале, прошедшем оттирку в вибромельнице.

Изучение гранулометрической характеристики руды, отобранной при разгрузке щековой дробилки, проведено при мокром и сухом способе отсева. При сухом отсеве практически 90% материала сосредоточено в крупных классах руды ( $+1$  мм). При мокром отсеве выход крупного класса ( $-10+6$ мм) снижается до 41%. Выход класса  $-0,5+0$  мм существенно увеличивается и составляет 42,3%. Методом рентгеновской микротомографии установлено, что в мытой пробе содержание глинистых минералов значительно ниже (рис. 4). Однако при уменьшении крупности зерен в дезинтегрированном материале различие в фазовом составе материала исходной (сухой отсев) и мытой руды нивелируется. В материале крупностью менее 1 мм значительно увеличивается количество родохрознта. Текстурно-структурные характеристики и минеральный состав руд Тынинского месторождения определяют комбинированную технологию их обогащения, в которой впервые технологами ВИМСа использованы сухие методы [4].

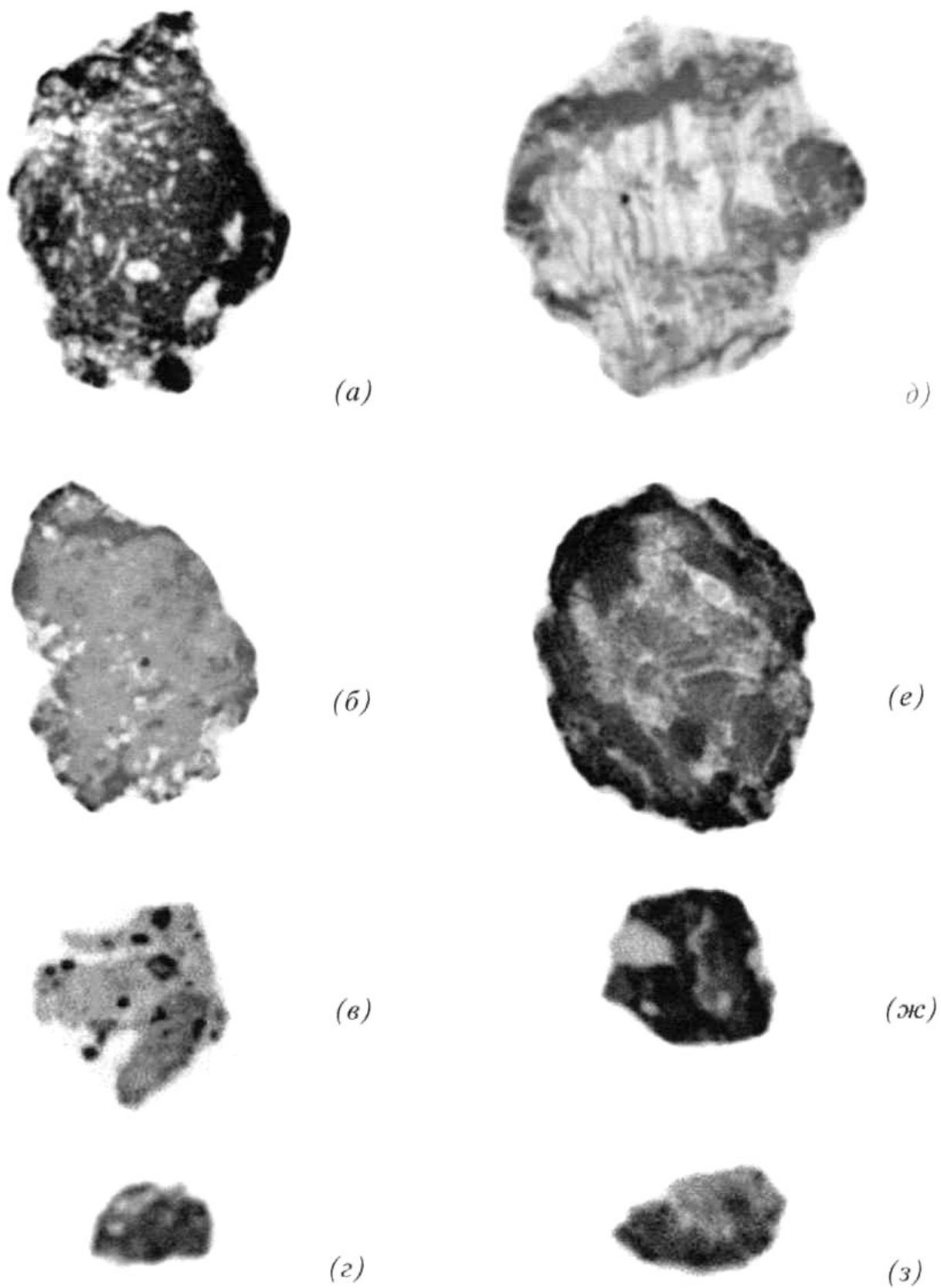


Рис. 4. Томограммы карбонатной марганцевой руды (родохрозит – темно-серое, глинистые минералы – серое, опал, кварц – белое). Исходная руда (а–г): а) класс –10+6 мм; б) класс –6,3+3,2 мм; в) класс –3,2+1 мм; г) класс –1+0,5 мм. «Мытая руда» (д–з): д) класс –10+6 мм; е) класс –6,3+3,2 мм; ж) класс –3,2+1 мм; з) класс –1+0,5 мм)

Морфоструктурные исследования сегодня широко используются в практике геологоразведочных работ. Совмещение автоматических систем анализа изображений с современными высокоразрешающими оптическими микроскопами позволило поднять минералогические исследования на современный уровень и сделать их неотъемлемой частью комплекса методов исследования не только для изучения текстурно-структурного рисунка руд и пород, но и их фазового состава. Комплексование методов оптической микроскопии с рентгеномографией позволило снять ограничения, связанные с близостью оптических свойств минералов, что в значительной степени затрудняло определение их морфометрических характеристик. Технологическая оценка тонкодисперсного сырья требует привлечение морфоструктурного анализа, проводимого с помощью электронных систем анализа изображений (электронная микроскопия и микрорентгеноспектральный анализ), необходимого, прежде всего, для определения размерности зерен (или частиц) минералов и их морфометрии, оценка которых сегодня становится определяющим фактором в технологиях обогащения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Анализ изображения для решения теоретических и практических минералого-технологических задач / под. ред. В.И. Кузьмина. М.: изд. ВИМС, 1991. 125 с.
2. *Салтыков С.А.* Стереологическая металлография (стереология металлических материалов). М.: изд. Metallургия, 1976. 90 с.
3. *Марганец* / Трубецкой К.Н., Чантурия В.А., Воробьев А.Е. и др. М.: изд. Академия горных наук, 1999. 271 с.
4. *Литвинцев Э.Г., Тигунов Л.П.* Рациональные методы обогащения карбонатных и смешанных марганцевых руд // Состояние марганцеворудной базы России: промышленности марганца. Екатеринбург, 2000. С. 171–176.

## ПЕРСПЕКТИВЫ ИССЛЕДОВАНИЙ НАНОРАЗМЕРНОЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ В РЕШЕНИИ ЗАДАЧ КОМПЛЕКСНОГО ОСВОЕНИЯ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

*Котова О.Б., Понарядов А.В.*

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН

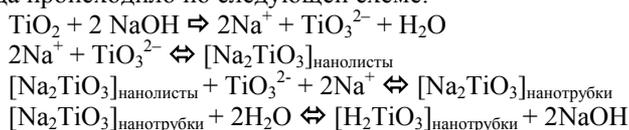
В современных условиях от геотехнологий требуется эффективное использование минерального сырья на основе не только глубокого понимания его физико-химических свойств, но и умения целенаправленно, иногда на наноуровне, изменять эти свойства, что, несомненно, даст толчок к разработке принципиально новых технологий комплексного использования минерального сырья, в том числе с привлечением нетрадиционных видов. Нетрадиционные ресурсы, благодаря своей специфике, приносят много нового, поэтому вовлечение такого сырья в промышленную переработку предшествуют исследованию состава, строения и физико-химических свойств современными аналитическими методами. Выявление связей и природы зависимости технологических свойств сырья от особенностей их вещественного состава, обусловленных генезисом и последующими техногенными воздействиями, в настоящее время является одной из главных задач технологической минералогии, решение которой позволяет прогнозировать поведение сырья в технологических процессах и качество получаемых продуктов. Результаты подобного рода исследований генерируют новые технологии, которые в свою очередь ставят новые задачи перед технологической минералогией. Примером такой обратной связи служит введение в технологии обогащения нового поколения минерального сырья – индустриальных наноминералов [1, 2, 3].

Нами опробована методика формирования наноструктур, разработаны приемы и методы модификации свойств поверхности наноразмерных оксидных минералов на примере диоксида титана. Выявлена кинетика сорбции  $\text{CO}_2$  для нано- $\text{TiO}_2$ . Проводимые исследования позволяют модифицировать свойства поверхности минерального сырья в нанотехнологических процессах, в том числе при формировании полезного компонента.

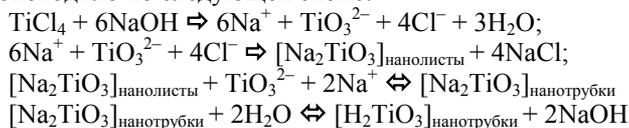
Существует три основных метода получения наноструктурированных материалов на основе диоксида титана: темплатный метод, анодное окисление, химический метод. Последний метод используется для получения наночастиц слоистой структуры. Впервые нанотрубки диоксида титана были получены с помощью химического метода в 1998 году [4]. С этого момента было опубликовано достаточно большое количество данных по исследованию механизма формирования и особенностей кристаллической структуры нанотрубок. Гидротермический метод получения нанотрубок основан на щелочном воздействии на микрочастицы диоксида титана (аморфные или кристаллические) в интервале температур 110–150 °С. Отношение между весом  $\text{TiO}_2$  и раствором  $\text{NaOH}$  обычно находится в пределах 0.0025–0.125 г ( $\text{TiO}_2$ ) / мл ( $\text{NaOH}$ ).

В качестве исходного материала использовался порошок диоксида титана структуры анатаза фирмы MERCK и тетрагидрид титана фирмы Aldrich. Образцы были получены двумя способами.

Первый способ основан на методике Т. Касуга (рис.1, А). В данном случае образование нанотрубок диоксида происходило по следующей схеме:



Второй способ основан на методике Дж. Фанг и др. (рис. 1, Б). Образование нанотрубок диоксида титана происходило по следующей схеме:

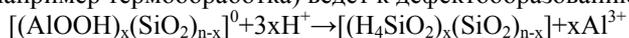


Получены спектры рентгеноструктурного анализа (Philips PW1830) исходного материала (рис. 2, кривая 0) и образцов (рис. 2, кривые 1, 2, 3, 4). При сравнении спектров исходного порошка  $\text{TiO}_2$  и образцов можно выделить пики, характерные только наноструктурированному диоксиду титана (обр. 3). Аналогичный результат был ранее опубликован Т. Касуга [4]. В таблице 1 приведены данные по структуре полученных образцов согласно данным РСА.

Была измерена удельная поверхностная площадь исходного порошка  $\text{TiO}_2$  и образцов 3, 4 методом ВЕТ [5]. Перед измерением кривых адсорбции  $\text{N}_2$  образцы выдерживались в атмосфере  $\text{O}_2$  при температуре  $350^\circ\text{C}$  в течение 12 часов, затем вакуумировались в течение 1 часа. Адсорбция  $\text{N}_2$  проходила при температуре кипения азота. Согласно полученным кривым адсорбции (рис. 3) у образца 4 было отмечено увеличение удельной поверхностной площади по сравнению с исходным порошком диоксида титана, которое составило один порядок.

Адсорбция  $\text{CO}_2$  на нано- $\text{TiO}_2$  исследовалась с помощью ИК-спектрометра Nicolet Impact 400 (рис. 4). Выявлены различия в характере адсорбции молекул на образцах, полученных разными методами.

В настоящее время научные направления в области физической химии включают технологии формирования наноэлектронных структур методом селективного извлечения атомов. Аналогичные разработки в области технологической минералогии позволят не только расширить список полезного актива минерального сырья, но и направленно влиять на изменения параметров структур. Хотя уникальные свойства цеолитов были известны давно, но первые попытки использовать их на практике были сделаны после того, как удалось осуществить низкотемпературный синтез порошкообразных кристаллических цеолитов. Вслед за этим специалистами в области химии и химической технологии развернули обширные исследования. Сегодня цеолиты относятся к наиболее изученным минералам литосферы. Несмотря на это проводимые нами исследования анализатора позволили выявить новые особенности этого уникального минерала. Следует отметить, что анализатор является узкопористым цеолитом с величиной диаметра входного окна 0, 26 нм, что позволяет ему сорбировать небольшие молекулы (водорода и др.). Показана возможность изменения размера пор при химической и термической обработках. Если учесть, что поры – это наноструктурный элемент, то окислительно-восстановительные процессы, протекающие при химической (термической) обработке, которые связаны с изменением размеров (диаметра) пор, с одной стороны, и переносом электронов, с другой стороны, могут создавать условия для формирования наноэлектронных структур. Обработка кислотой (и другие методы воздействия, например термообработка) ведет к дефектообразованию за счет удаления ионов  $\text{Al}^{3+}$ :



Известно, что каждый из ионов алюминия, удаляемый из каркаса, должен замещаться на четыре гидроксильные группы. Однако это затруднено вследствие пространственных особенностей каркаса. При этом возникает нескомпенсированный заряд. Как следствие этого, происходит смещение соотношения электронных и дырочных центров. Параметры химической обработки варьируют, и создается дефицит электронных (или дырочных) центров, что открывает широкие перспективы направленного модифицирования наноструктурных элементов анализатора. Наличие указанных центров указывает на предпосылки к формированию наноэлектронных структур на поверхности анализатора.

По величине Si/Al цеолиты можно разделить на две группы: высококремнистые и низкокремнистые. Высококремнистые образцы обладают большой термостабильностью и кислотостойкостью, а низкокремнистые – более высокой адсорбционной емкостью. Кроме того, селективное извлечение атомов позволяет использовать цеолиты (в том числе анализаторное сырье) для производства алюминия. В результате исследования кислотоустойчивости анализатора выявлен механизм, позволяющий регулировать соотношение кремния и алюминия в каркасе.

Проведенные нами эксперименты показали, что количество выделенного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  зависит от времени обработки, крупности частиц, кислоты, ее концентрации и имеет сложный характер зависимости от этих параметров.

Таким образом, важную роль в познании механизмов формирования природных и техногенных нанобъектов играют наноминералогические исследования, являющиеся основой для дальнейших разработок в области технологической наноминералогии и, как следствие, в создании эффективных комплексных нанотехнологий обогащения. Особое внимание в последние годы уделяется техногенным объектам, в которых,

например, присутствуют микро- и наноразмерные выделения цветных, благородных и редких металлов, диагностика которых нередко затруднительна традиционными минералогическими методами не только из-за их тонкодисперсного состояния, но и весьма незначительных содержаний.

Необходимо отметить, что в последние годы акцент сделан на разработку безотходных и малоотходных технологий переработки сырья. Пристальное внимание уделяется вопросам, связанным с экологическими последствиями промышленного освоения месторождений. Представляется, что наноразмерным технологиям в этом плане будет отдаваться предпочтение, как интеллектуальным и учитывающим дисперсное состояние минерального вещества.

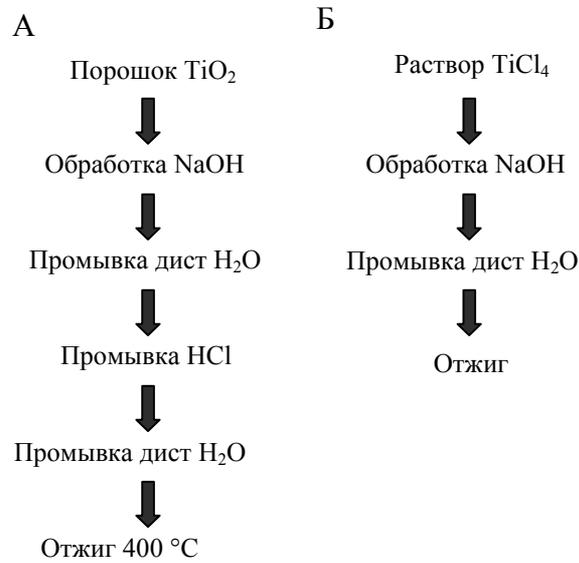


Рис. 1. Методика синтеза нанотрубок с использованием порошка  $\text{TiO}_2$  (А) и раствора  $\text{TiCl}_4$  (Б)

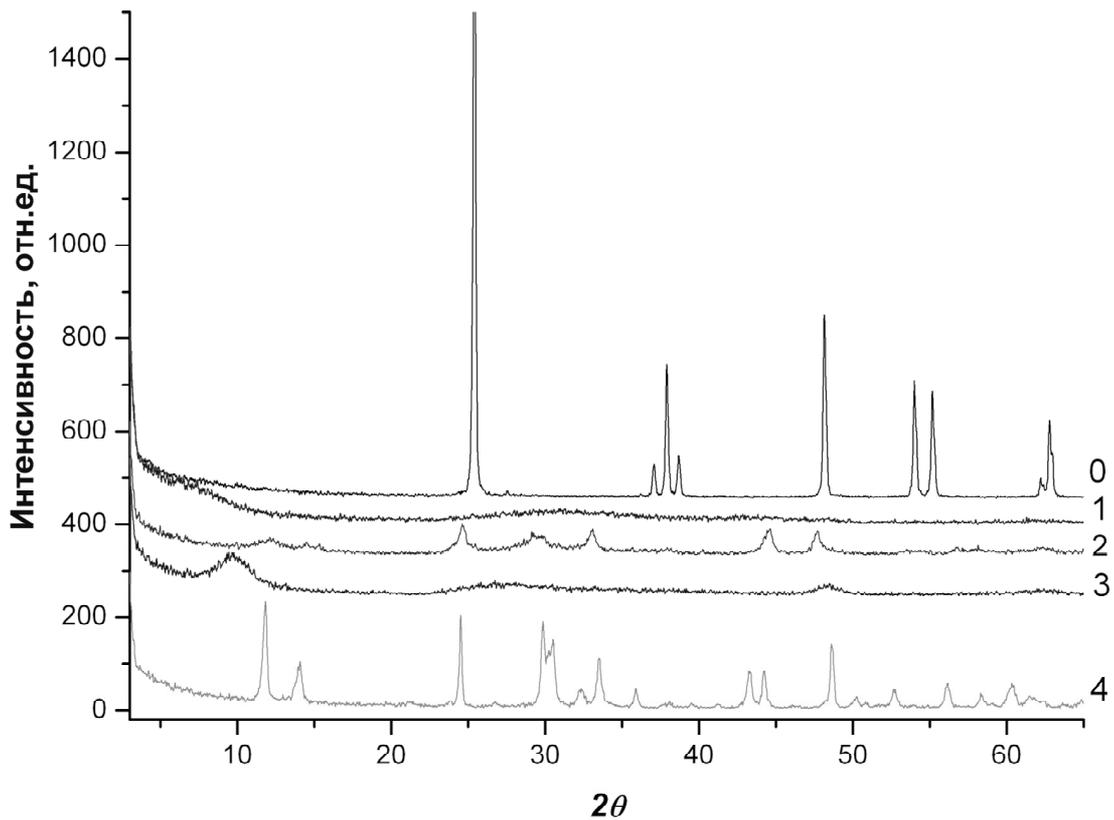


Рис. 2. Спектры РСА образцов исходного материала и полученных образцов (пояснения в тексте)

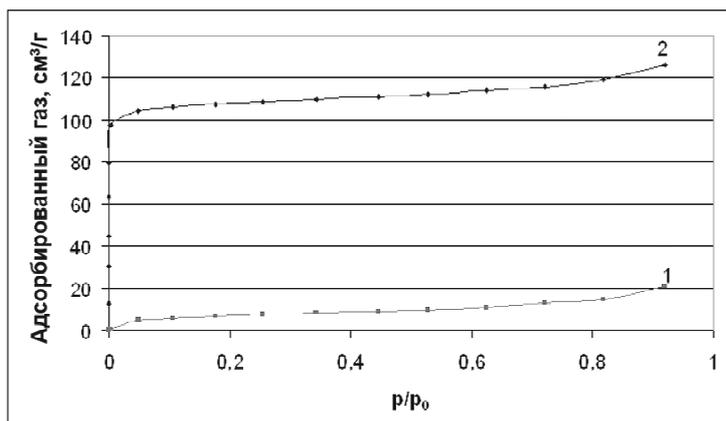


Рис. 3. Кривые адсорбции N<sub>2</sub>. Пояснения в тексте

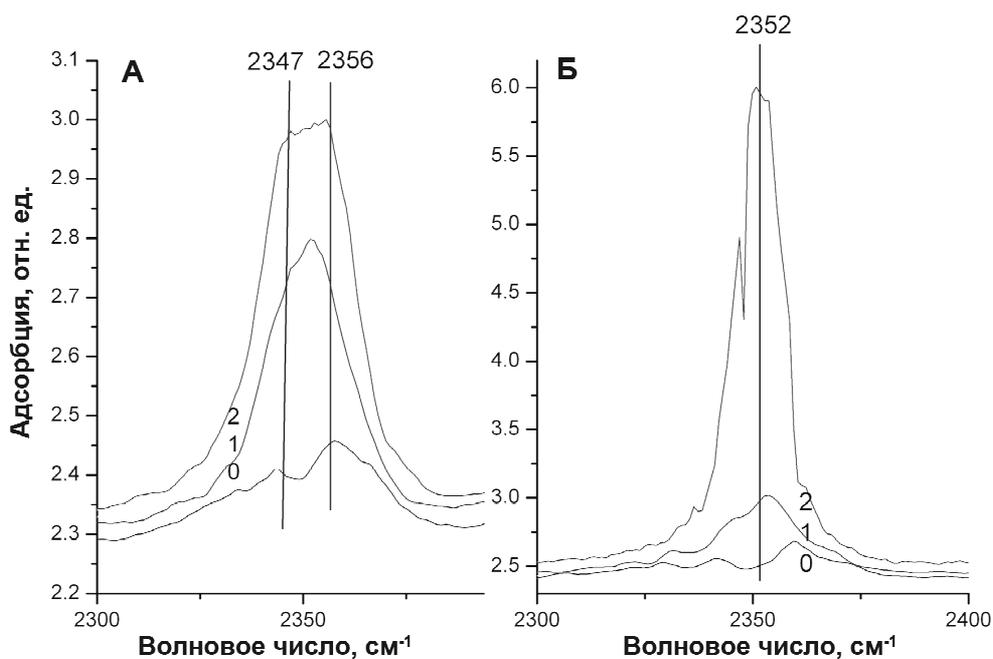


Рис. 4. Спектры адсорбции CO<sub>2</sub> (А – образец 2, Б – образец 4)

Таблица 1

Характеристики образцов наноразмерного диоксида титана согласно спектрам РСА

Номер образца	Формула	Структура	Метод
1	TiO <sub>2</sub>	Аморфный диоксид титана	1
2	Na <sub>0,23</sub> TiO <sub>2</sub>	Кристаллический натрийсодержащий оксид титана	1
3	H <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Аморфный водородсодержащий оксид титана	2
4	Na <sub>2</sub> Ti <sub>6</sub> O <sub>13</sub>	Кристаллический натрийсодержащий оксид титана	2

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Industrial minerals. Metal Bulletin plc., UK – January, 2005. P. 80.
2. Котова О.Б. Поверхностные процессы в тонкодисперсных минеральных системах. УрО РАН, 2004. 195 с.
3. Ципцов В.В. Значение промышленных минералов Карелии в областях промышленного производства // Геология и полезные ископаемые Карелии. Вып. 3. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2001. С. 126–130.
4. Kasuga T., Hiramatsu M., Hoson A., Sekino T., Niihara K., Langmuir 14 (1998) 3160.
5. Brauner S., Emmett P., Teller E., J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 309.

# ВОЗМОЖНОСТИ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ ПРИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ОЦЕНКЕ ТОНКОДИСПЕРСНЫХ РУД

*Ожогин Д.О., Ружицкий В.В., Дубинчук В.Т.*

ФГПУ «ВИМС», г. Москва

Перспективы извлечения ценных компонентов из комплексных руд черных, цветных, благородных, редких и редкоземельных металлов сегодня связаны с разработкой комбинированных технологий их переработки, которые позволяют создать законченный цикл обработки руды полиминерального состава и сложного строения с получением конечной товарной продукции. В связи с этим в настоящее время резко повышается роль прогнозной технологической оценки минерального сырья, которая позволяет оценить качество ожидаемых продуктов, рекомендовать наиболее эффективные методы рудоподготовки и обогащения руд, прогнозировать их поведение в последующих технологических процессах.

Специфические особенности современных руд (в первую очередь, цветных, благородных и редкоземельных металлов) нередко обусловлены высокой дисперсностью рудных фаз и их незначительным количеством. Поэтому традиционный комплекс минералогических методов, используемый при технологической оценке такого сырья, не всегда позволяет получить полную и всестороннюю информацию об изучаемом объекте. Следовательно, возникает объективная необходимость изучения их прецизионными методами, к числу которых относятся методы аналитической электронной микроскопии, которые сегодня уверенно переходят в разряд массовых аналитических и контрольно-измерительных методов при изучении тонкодисперсных объектов. Электронная микроскопия позволяет получить не только высококачественное изображение наблюдаемого объекта, но и информацию об особенностях его строения, минерального и элементного составов.

Основными методами современной аналитической электронной микроскопии (ЭМ) являются просвечивающая (ПЭМ), растровая (РЭМ) микроскопия и электронная микроскопия – рентгеновский микроанализ, взаимно дополняющие друг друга. При прогнозной технологической оценке минерального сырья обычно используется РЭМ, так как из всех методов электронной микроскопии это наиболее дешевый и малозатратный метод. Однако, при технологической оценке тонкодисперсных руд урана, золота, цветных металлов необходимо привлечение ПЭМ, поскольку именно просвечивающая электронная микроскопия позволяет выявлять, диагностировать и изучать минеральные фазы микро- и нанометровой размерности, представляющие в данном случае промышленный интерес.

Необходимо отметить, что в зависимости от вида сырья и конкретной задачи исследования (определения формы нахождения полезного компонента, характера срастания минералов, морфологии зерен и особенностей их поверхности и пр.) методы электронной микроскопии используются в различном сочетании и нередко в комплексе с рентгенографическим анализом. Также следует подчеркнуть, что электронно-микроскопические исследования требуют специальной пробоподготовки (изготовление реплик, суспензионных препаратов). Для получения более полной информации, как показал опыт, электронно-микроскопическому изучению руд должно предшествовать их изучение традиционными минералогическими методами.

Главными задачами, решаемыми сегодня при технологической оценке тонкодисперсных руд методами электронной микроскопии, являются выявление и идентификация фаз, слагающих тонкодисперсные руды или образующих микровключения в минералах, определение их размеров, морфологии (от  $n$  до  $0,1$  нм) и характера срастаний. Это имеет принципиальное значение при выборе оптимальной схемы переработки сырья для извлечения полезных минералов. В то же время, электронно-микроскопические исследования позволяют получать информацию о тонкодисперсных фазах, необходимую для решения конкретных минералого-технологических и технологических задач. Например, при определении воздействия различных процессов на минерал и руду в целом имеет значение размер и характер структурных элементов на поверхности минеральных фаз (структуры выщелачивания, гидратации и регидратации, переотложение вещества по трещинам и межблочным границам), устанавливаемых с помощью фрактографии в электронных микроскопах. Соотношение структурных элементов дает возможность судить об устойчивости того или иного минерала к растворению, гидратации, сорбционной способности поверхности (по интенсивности накопления на поверхности минерала переотложенного вещества).

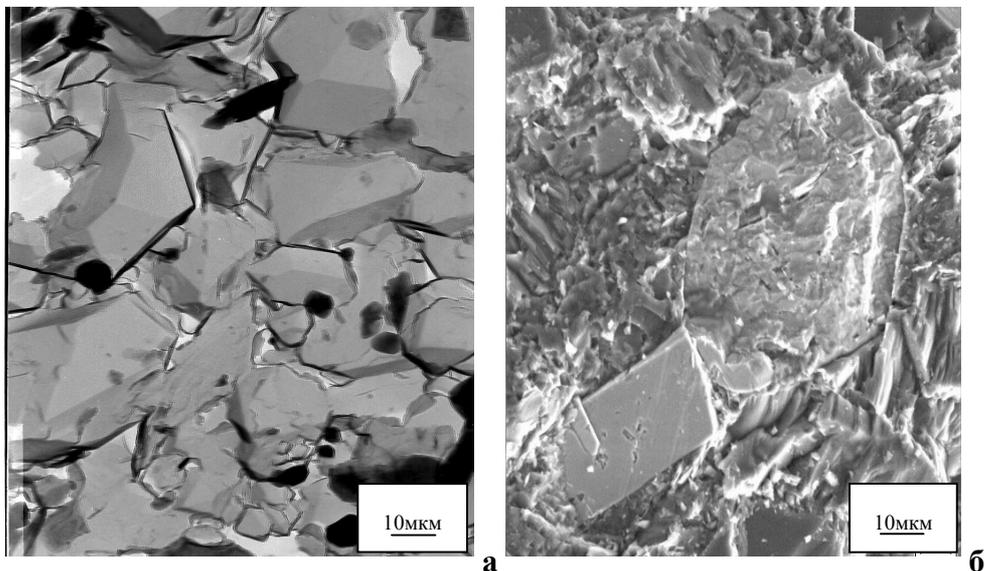
Известно, что особенности реального строения минералов в значительной степени влияют на технологические свойства руды в целом. Электронно-микроскопическим методом можно определить степень окисленности минерала, плотность и количество дислокаций, валентное состояние элементов, энергию связи элементов и распределение атомов по различным позициям в кристаллической структуре минерала, поведение и взаимодействие различных дефектов кристаллической решетки, механизм фазовых превращений, степень расслоения, особенности ориентационного взаимоотношения фаз, распад твердого раствора, характер псевдоморфных и вид смешаннослойных образований, политипные модификации минералов, элементный состав индивидов и закономерности распределения элементов в матрице минерала. Информация об особенностях реального строения минералов дает возможность не только определить физико-химические условия образования минералов и руд в целом, но и оценить их поведение в технологических процессах.

Кроме этого, методами электронной микроскопии можно выявлять особенности микроструктуры, микростроения и характера взаимоотношений породообразующих и рудных фаз в тонкодисперсных рудах, которые определяют возможность раскрытия рудных минералов и их селективного выделения в отдельный продукт.

Определенные успехи достигнуты при использовании методов ЭМ при проведении минералоготехнологической оценки золоторудных объектов. В связи с тем, что отечественная сырьевая база россыпного золота истощена, в последние годы наметилась тенденция увеличения добычи золота из коренных руд и нетрадиционных источников. Проблема разработки рационального и доступного для промышленности способа получения золота из такого сырья сегодня весьма актуальна. Золото в таких рудах нередко представлено микро-наноразмерными выделениями, присутствующими в сульфидах железа (пирите и арсенопирите). Поэтому для выявления и диагностики форм нахождения золота, характера его взаимоотношения с сульфидными минералами и их минералогических особенностей необходимо привлечение электронной микроскопии.

Исследование прожилковых кварцево-сульфидных золотосодержащих руд Дальнего Востока уже на ранних стадиях геологоразведочных работ показало, что в большинстве своем они относятся к категории упорных руд, в которых золото приурочено к арсенопириту и пириту. Выявление тонких особенностей золотосодержащих минералов, закономерностей распределения в них золота и форм его нахождения невозможно традиционными методами минералогического анализа. Поэтому при прогнозной минералоготехнологической оценке руд возникла необходимость использования методов ЭМ.

Электронно-микроскопическими методами в пирите и арсенопирите выявлено мелкое и тонкое золото в основном комковатой формы (рис. 1а), приуроченное большей частью к ослабленным участкам зерен минералов или интерстициям между ними. Установлено, что тонкодисперсное (ультра- ультра-микро-тонкое) самородное золото, представленное в основном выделениями изометричной (каплевидной) формы (рис.1 б), приурочено к микротрещинкам, микродислакационным нарушениям, интерстициям, интрарудным разрывам, к границам зерен, линиям спайности, краевым зонам ультразоноальности пиритоздрических плоскостей.



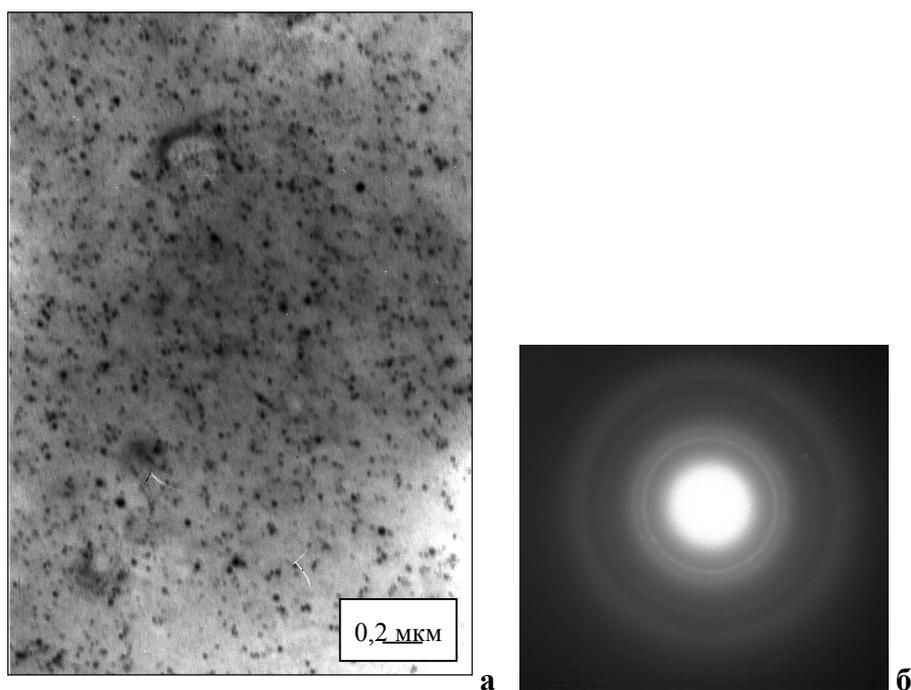
**Рис. 1. Фото с электронного микроскопа: а - самородное золото на границе зерен арсенопирита, РЭМ; б - каплевидное самородное золото в пирите, реплика со скола, ПЭМ**

Выявленные уже сегодня особенности золотосодержащих сульфидов железа, характера распределения в них золота морфологии и размера золотинок позволяют говорить о принципиальной возможности его извлечения из руд месторождения. Однако, совершенно очевидно, что выбор возможной технологии переработки упорных золотосульфидных руд потребует проведения более глубоких минералоготехнологических исследований.

При создании технологий переработки золотосодержащих руд электронная микроскопия может быть использована в качестве контролирующего метода, позволяющего определять полноту извлечения золота методами флотации, химико-металлургического передела и биовыщелачивания. Так, при извлечении тонкодисперсного золота из прожилково-вкрапленных золото-сульфидных руд в углеродисто-терригенных толщах (Дальний Восток) методами биотехнологии наиболее информативным контролирующим методом оказался

электронно-микроскопический. Растровая электронная микроскопия (увеличения от нескольких сот до десятков тысяч раз) позволила выявить особенности морфологии минеральных зерен, признаки коррозии сульфидов, установить их гетерогенность, в частности, обнаружить в зернах микровключения других фаз, в том числе золота. Использование микрозондовой приставки к растровому микроскопу позволило провести рентгеноспектральный анализ локальных участков зерен (минимальным диаметром до 5 мкм), определить элементный состав этих участков с точностью, достаточной для установления их фазовой принадлежности, выявления элементов-примесей.

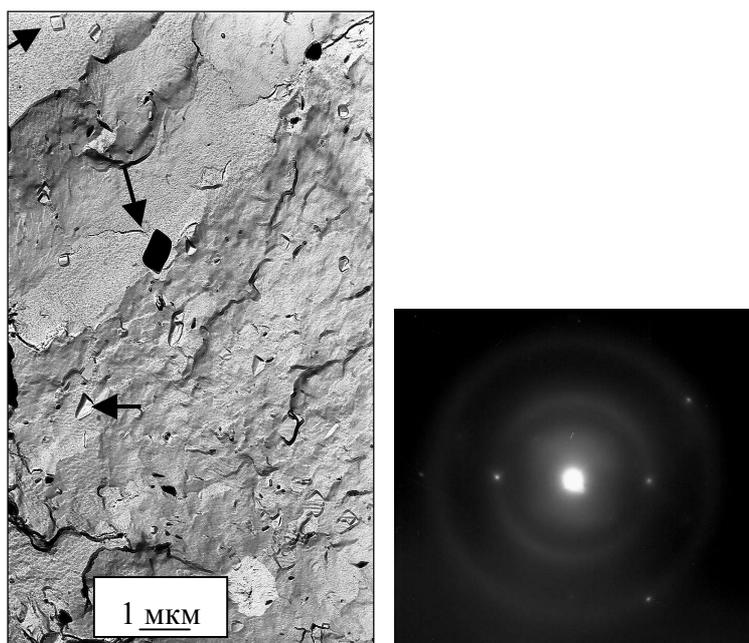
Применение просвечивающего электронного микроскопа расширяет диапазон увеличений до 1000–200000 раз и позволяет диагностировать минеральные фазы методом микродифракции электронов. В частности, этим методом во многих зернах арсенипирита из исходной руды и концентратов удалось выявить значительное количество ультрадисперсных выделений золота в виде контрастных структурно слабо упорядоченных сгустков размером в первые десятки нанометров (рис.2). Вероятно, именно это золото и составляет основную часть неизвлекаемого металла упорной руды исследуемого месторождения, поскольку для высвобождения из минералов-концентратов столь малых включений золотосодержащий концентрат должен быть измельчен до коллоидной крупности.



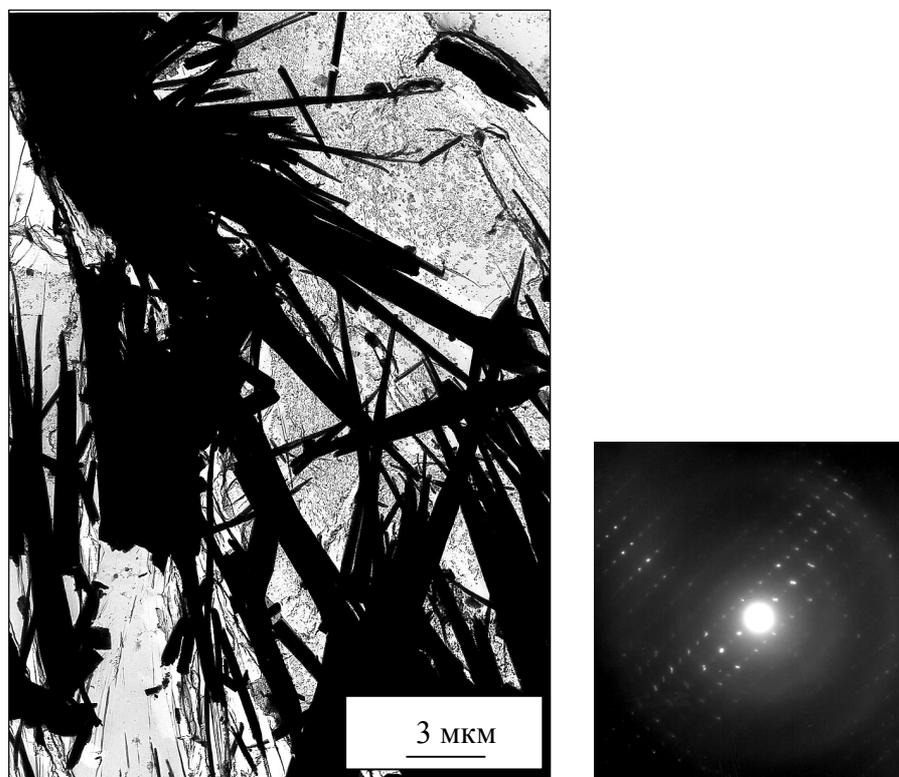
**Рис. 2. Арсенипирит с включениями золота ультрадисперсных размеров (а) и микродифракционная картина выделений золота (б)**

Методы аналитической электронной микроскопии на протяжении последних 40 лет с успехом применяются при исследовании минерального состава урановых руд разного генезиса. Углубленное изучение особенностей урановой и сопутствующей минерализаций во многом способствует решению вопросов технологии и генетических аспектов оруденения. Так проведенные электронно-микроскопические исследования дисперсных гидротермальных урановых руд одного из рудопроявлений (Южная Якутия) позволили установить, что основная урановая минерализация представлена уранинитом, содержащим высокодисперсные включения галенита (рис. 3). При наложении процессов окисления на эти рудные образования происходит формирование свинецсодержащего силиката уранила – казолита (рис. 4).

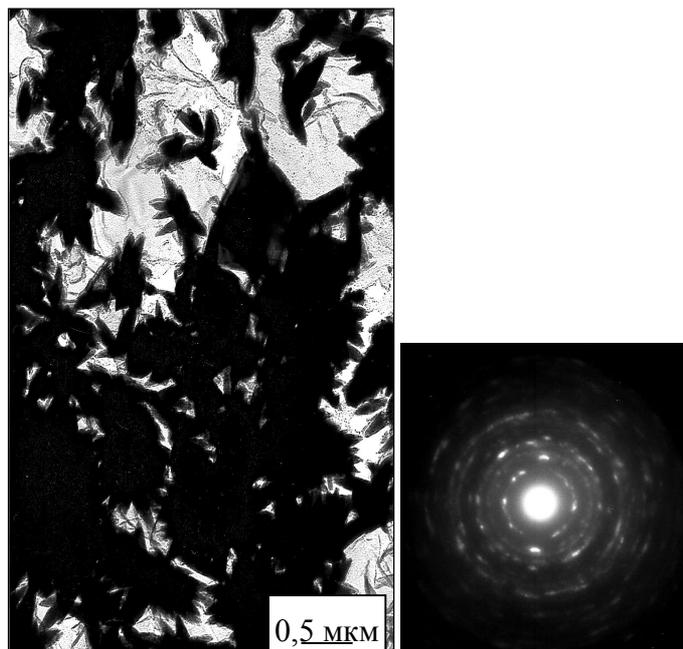
Большое практическое значение электронно-микроскопические методы получили при исследовании инфильтрационных месторождений, характеризующихся высокодисперсным бедным рассеянным оруденением, пригодным для отработки способом скважинного подземного выщелачивания (СПВ). В качестве примера продемонстрируем урановую минерализацию представленную дисперсными (десятые доли мкм) веретеновидными выделениями силиката  $U^{4+}$  – коффинита (рис. 5), слагающую одну из рудных залежей в палеорусловых отложениях. Опираясь на опыт отработки руд подобного минерального состава способом СПВ, можно уверенно говорить о высокой степени извлечения полезного компонента при отработке данной рудной залежи.



**Рис. 3.** Дисперсные кубические кристаллы галенита (показано стрелками) в уранините.  
Справа приведена точечная микродифракционная картина галенита,  
полученная с извлеченного на реплику кубического кристалла



**Рис. 4.** Лучистые и радиально-лучистые кристаллы казолита  
(черное – извлеченные на реплику кристаллы).  
Справа приведена точечная микродифракционная картина казолита,  
полученная с одного из извлеченных кристаллов



**Рис. 5. Скопления веретенновидных выделений коффинита, отлагающиеся на протравленной поверхности мелкообломочного материала. Справа приведена точечно-кольцевая текстурированная микродифракционная картина коффинита, характеризующая эти выделения**

Следует отметить, что высокое разрешение, достигаемое при использовании электронно-микроскопических методов, показывает целый ряд тонких особенностей состава и строения минеральных фаз тонкодисперсных руд в значительной степени определяющих поведение этих руд в технологических процессах. Информация по наноминералогии, в частности, упорного золотосодержащего и тонкодисперсного уранового сырья, в ближайшем будущем будет способствовать повышению эффективности переработки этих видов полезных ископаемых.

## **НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ СКАРНОВЫХ ЖЕЛЕЗНЫХ РУД ЮНЬЯГИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ**

*Азарнова Л.А.*

ФГУП «ВИМС», г. Москва

Юньягинское железорудное месторождение расположено на восточном склоне Полярного Урала (Ямало-Ненецкий АО). В тектоническом отношении оно находится в пределах Щучинского синклинория.

Месторождение приурочено к контакту эффузивно-осадочных пород с кислыми интрузиями и представлено довольно мощной и сложной зоной скарнированных пород и известковых скарнов, к которым приурочено магнетитовое оруденение. Предполагается, что месторождениями-аналогами для Юньягинского могут служить железорудные скарновые месторождения Тагильского прогиба (тагильский промышленный тип).

Характерными особенностями вещественного состава магнетитовых руд месторождений скарновой известковой формации, влияющими на эффективность процессов обогащения, являются разнообразие текстур руд, широкие вариации размеров магнетита и густоты его вкрапленности в пределах одного рудного тела, неоднородность магнетита, присутствие в ассоциации с магнетитом сульфидной минерализации, в том числе пирротиновой (до 5%), и соответственно повышенная сернистость руд.

При изучении керна рудных интервалов Юньягинского месторождения методами технологической минералогии предпринята попытка рассмотреть эти аспекты и дать прогноз обогатимости руды.

Магнетитовая руда представлена скарнами гранат-пироксен-магнетитового и гранат-пироксен-эпидот-магнетитового состава с хлоритом и амфиболом. Характерно непостоянство соотношения главных рудообразующих минералов. Визуально по содержанию магнетита выделяются относительно бедные и богатые магнетитом скарны, последние вплоть до сплошных руд. Более бедные руды имеют преимущественно

вкрапленные текстуры, более богатые – брекчиевидные и пятнистые, редко сплошные. Неравномерное распределение магнетита в руде в виде отдельных скоплений определяет возможную эффективность кускового и сухого обогащения.

При минерографическом анализе рудных скарнов установлено, что структуры магнетита преимущественно гранобластовые (образует отдельные зерна) и порфиroidные (более крупные кристаллы или их сростки на фоне более мелкой вкрапленности), реже сидеронитовые (проникает по трещинкам, границам кристаллов пироксена, редко граната, как бы пропитывает скарн). Характерны «ситовидные» кристаллы магнетита, характеризующиеся присутствием значительного количества силикатных включений, а также крупные интенсивно поддробленные монокристаллы.

По данным гранулометрического анализа (результаты анализа 11 аншлифов, проанализировано свыше 56 000 зерен), размер зерен магнетита колеблется от первых микрон до 1,7 мм. В целом зерна магнетита и фрагменты его порфирикритов субизометричны (значение удлинения<sup>1</sup> 2,10) со сложными извилистыми, неровными границами взаимопроникновения с железистыми силикатами и пиритом (среднее значение изрезанности<sup>2</sup> 0,40).

Количественно в руде преобладает дисперсный магнетит (в классе  $-0,044$  мм содержится 85,3% минерала), составляя по массе 10,6%. Таким образом, теоретически максимально возможно извлечь из руды при ее измельчении до  $0,044$  мм не менее 89,4% минерала.

Как видно по гистограмме распределения магнетита по классам крупности (рис. 1), уже в классе  $-1+0,5$  мм сосредоточено 25,7% магнетита по массе, что позволяет, в принципе, рекомендовать начальную крупность измельчения – 1 мм, чтобы избежать переизмельчения минерала. Однако наличие в магнетите силикатных включений, его пойкилитовые сростания с силикатами и пиритом, существенно влияют на тонину измельчения. Практически, магнетит в руде образует труднораскрываемые сростания с другими рудообразующими минералами, предопределяя необходимость тонкого измельчения для получения кондиционных концентратов.

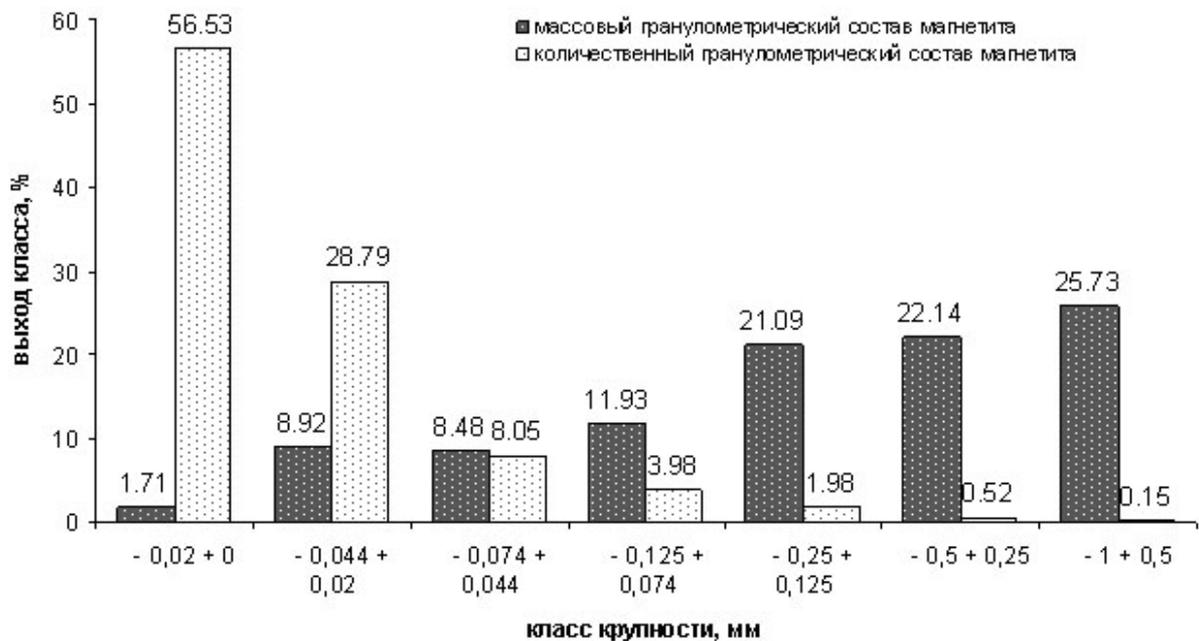


Рис. 1. Гистограмма распределения магнетита Юньгинского месторождения по классам крупности

Другую сложность при обогащении будут представлять сростки магнетита с пиритом. Так как пирит развивается преимущественно за счет магнетита, то он образует с ним как прямолинейные, так и весьма сложные сростания – сростания типа замещения, обусловленных замещением магнетита пиритом вплоть до полных псевдоморфоз). Такие сростания являются весьма труднораскрываемыми, что приведет, с одной стороны, к потерям пирита, а с другой – к засорению магнетитового концентрата серой пирита.

Гетерогенность магнетита и особенности его состава также непосредственно влияют на качество получаемого концентрата – на содержание в нем железа и других элементов. Содержание железа в изученном магнетите составляет по данным микрорентгеноспектрального анализа 70,9%.

Таким образом, при исследовании железных руд Юньгинского месторождения методами технологической минералогии установлено:

<sup>1</sup> Вычисляется как отношение длинной оси к короткой.

<sup>2</sup> Здесь отношение приведенного периметра к реальному и сравнивается с единицей (приведенный периметр=реальный периметр).

1. Магнетит характеризуется разнообразной морфологией (зерна от ультрамикроскопических до размера в первые миллиметры; вроски и «цемент» в силикатной матрице рудовмещающих скарнов) и неравномерно распределен в скарнах, что обуславливает контрастность руды и возможность применения методов крупнокускового обогащения и сухой магнитной сепарации;

2. Сложные сростания магнетита (пойкилитовые, мирмекитоподобные) как с рудными, так и нерудными минералами предопределяют необходимость применения тонкого измельчения до 0,044 мм для получения высококачественных железных концентратов, при этом теоретически максимально возможно извлечь из руды не менее 89,4% магнетита;

3. Присутствие сростаний магнетита с пиритом типа замещения определяют практическую невозможность их полного разделения при процессах измельчения, что обуславливает неизбежное засорение железного концентрата серой пирита;

4. Состав магнетита (содержание в нем железа 70,9%) определяет предельно возможное извлечение магнетитового железа в концентрат.

## МИНЕРАЛОГО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ Ni-Cu-Co РУДЫ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ШАНУЧ (КАМЧАТКА)

*Левченко Е.Н., Максимюк И.Е.*

ФГУП «ИМГРЭ», Москва

### *Минералогическая характеристика исходной руды*

Минеральный состав пробы месторождения Шануч типичен для медно-никелевых месторождений и представлен, главным образом, пентландитом, пирротинном, виоларитом и халькопиритом. Кроме того, в руде присутствуют более 40 минералов второстепенных и редко встречающихся. Минералогические исследования руды проводились, главным образом, под микроскопом в полированных шлифах.

Результаты исследований минерального состава руд, вошедших в технологическую пробу ТХ-1, сведены в прилагающейся таблице 1.

Таблица 1

Минеральный состав Ni -Cu- Co руд, вошедших в технологическую пробу ТХ-1  
(по наблюдениям в полированных и прозрачных шлифах)

Минеральный состав	Шлифы ТХ-1/1		Шлифы ТХ-1/6	
	Гранитоид с умеренно-сульфидным Cu-Ni оруденением. 3-7% сульфидов		Массивные сульфидные Cu-Ni руды в гнейсах. 60-85% сульфидов	
	Содержания минералов, %	Размеры зерен, мм	Содержания минералов, %	Размеры зерен, мм
Пирротин	1-2	0,п	До 45-65	До п и более
Пентландит	Около1	0,п	2-25	0,0п-5
Халькопирит	3-4	До 5	2-10	0,0п-4
Виоларит	0,1	Очень мелкий	До первых%%	Очень мелкий
Валлерит	Акцессорный*)	Очень мелкий	Акцессорный	0,0п-5
Пирит	Акцессорный*)	-«-	-	-
Марказит	Ед. зн.	-«-	-	-
«Шпинелиды»**)	Акцессорный	-«-	Акцессорный	0,00п-0,00п
Герсдорфит	Ед. зн.	0,03x0,04	Ед. зн.	0,00п-0,00п
Платина самор.(?)	-	-	Ед. зн.	0,002-0,003
Миллерит	-	-	То же	0,1x0,003
Сфалерит	-	-	-«-	0,075
Плагиоклаз	55-60	До 0,8-1,5	5-15	До 1,5-2
КПШ	(вместе с КПШ)	До 0,8-1,5	-	-
Кварц	35-40	0,0п-1,5	5-15	до 0,8-1
Амфибол	-	-	5-15	До 1,5-2
Флогопит	0,5-1	До 0,5	5-15	0,1-2
Хлорит	Акцессорный	0,1-0,2	Акцессорный	Мелкий
Сидерит	1-2	0,1-0,5	До 1-2	Микропрожилки
Апатит	Акцессорный	0,05-0,1	Акцессорный	До 0,2-0,6
Рутил	Акцессорный	До 0,05-0,2	Акцессорный	Очень мелкий
Серицит	До 0,5-1	Очень мелкий	До 0,5-1	Микропрожилки
Турмалин	-	-	Ед. зн.	Ед. зн.

*Примечание:* \*) Акцессорные минералы встречаются в содержаниях 0,0п-0,3%; ед. зн. – находки одиночных зёрен. \*\*) «Шпинелиды» – условно объединённые в одну группу изотропные минералы, имеющие в отраженном свете относительно повышенный рельеф, низкое отражение, серый цвет. Все они часто образуют хорошо оформленные кристаллы или изометричные зерна.

**Пирротин** образует сплошные массивные выделения (рис. 1а). В отраженном свете он светло-коричневый, сильно анизотропен. При изучении под микроскопом минерал покрывается магнитной эмульсией, что подтверждает его гексагональную модификацию. Минерал сильно магнитен. Пирротин образует сростания с пентландитом и халькопиритом. Иногда в нем отчетливо диагностируются кубические кристаллы белого с розоватым оттенком герсдорфита (рис. 1а). Часто пирротин в виде незначительных вкраплений наблюдается в халькопирите.

**Пентландит** наблюдается в виде сростаний с пирротином и халькопиритом (рис. 1а). Кроме того, он встречается в виде прожилков в массивном пирротине (рис. 1б) и пламенивидных вростков (рис. 1в,г). Пентландит под микроскопом светло-кремовый, характеризуется более высокой отражательной способностью, чем пирротин. Как правило, пентландит замещается виоларитом, иногда практически целиком.

**Виоларит** под микроскопом серовато-белый с розовато-фиолетовым оттенком, имеет отражательную способность немного больше, чем пирротин, изотропен. В шлифах виоларит практически всегда ассоциирует с пентландитом, замещая его по периферии и по трещинкам. Иногда остаются только незначительные участки незамещенного пентландита.

**Халькопирит** в шлифах хорошо диагностируется. Как правило, он образует сростания с пирротином и пентландитом (рис. 1а). Иногда в нем наблюдаются выделения пирротина. Кроме того, наблюдается выделение халькопирита по спайности в слюдах и амфиболах.

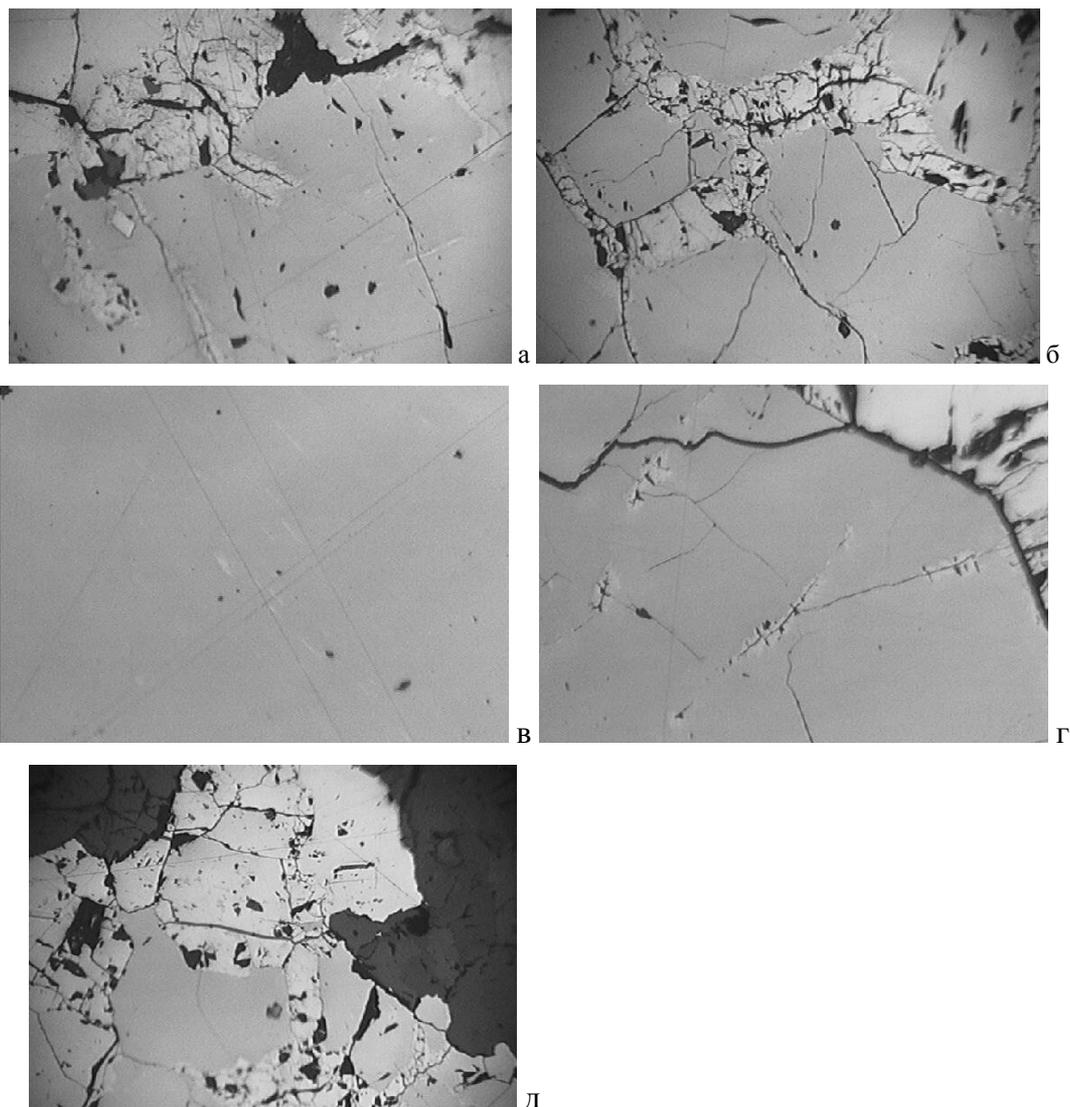


Рис. 1. Исходная руда: а – сростание пирротина, пентландита и халькопирита по трещинкам, перистые выделения пентландита. Выделение герсдорфита в виде ромба (ник. II, увел. 100х, ширина поля съемки 0,9 мм, диаметр поля съемки 1,35 мм); б – прожилки пентландита в массивном пирротине (ник. II, увел. 100х, ширина поля съемки 1,1 мм, диаметр поля съемки 1,35 мм); в – пламенивидные вростки пентландита в массивном пирротине (ник. II, увел. 200х, ширина поля съемки 0,55 мм, диаметр поля съемки 1,35 мм); г – перистые выделения пентландита по трещинкам в массивном пирротине (ник. II, увел. 200х, ширина поля съемки 0,55 мм, диаметр поля съемки 1,35 мм); д – массивная руда, состоящая из пирротина, пентландита и халькопирита (ник. II, увел. 100х, ширина поля съемки 0,9 мм, диаметр поля съемки 1,35 мм)

**Подготовка пробы исходной руды к исследованиям и минералогический анализ продуктов магнитного фракционирования классов ситового анализа исходной руды после измельчения**

Отквартированные 4 навески исходной пробы были раздроблены до крупности – 2,5 мм и – 1 мм и измельчены до крупности –0,0315 мм и –0,16 мм. Куммулятивные характеристики ситового анализа по всем операциям дробления и измельчения даны в табл.2, рис. 2. Характеристика шламов при различной рудоподготовке исходной руды дана в табл. 3, рис. 3. Все продукты ситового анализа проанализированы на содержание Ni –Cu –Co.

Таблица 2

Результаты ситового анализа исходной пробы, дробленной в различных режимах

Класс крупности, мм	дробл. -2,5 мм		дробл. - 1 мм		изм. - 0,315 мм		изм. - 0,16 мм	
	%	кум.	%	кум.	%	кум.	%	кум.
-2,5 + 1,5	36.55	36.55						
-1,5 +1,0	18.04	54.59						
-1,0 +0,56	13.42	68.01	35.57	35.6				
-0,56 +0,316	10.25	78.26	20.05	55.6				
-0,315 +0,16	8.20	86.46	16.84	72.5	45.07	45.07		
-0,16 +0,074	9.34	95.80	17.38	89.8	25.33	70.40	73.67	73.67
-0,074 +0,044	0.90	96.70	2.83	92.7	16.60	87.00	10.67	84.34
-0,044	3.30	100.00	7.34	100.0	13.00	100.00	15.66	100.00
итого	100.00		100.00		100.00		100.00	

Таблица 3

Характеристика шламов при различной рудоподготовке исходной руды

	Выход кл.-0,044 мм, %	Содержание, %		Распределение, %	
		Ni	Cu	Ni	Cu
дробл. до –2,5 мм	3.3	11.23	1.48	4.9	4.9
дробл. до – 1 мм	7.34	10.53	1.5	10.13	11.1
изм. до – 0,315 мм	13	11.19	1.45	18.79	18.93
изм. до – 0,16 мм	13	11.04	1.47	22.7	23.29

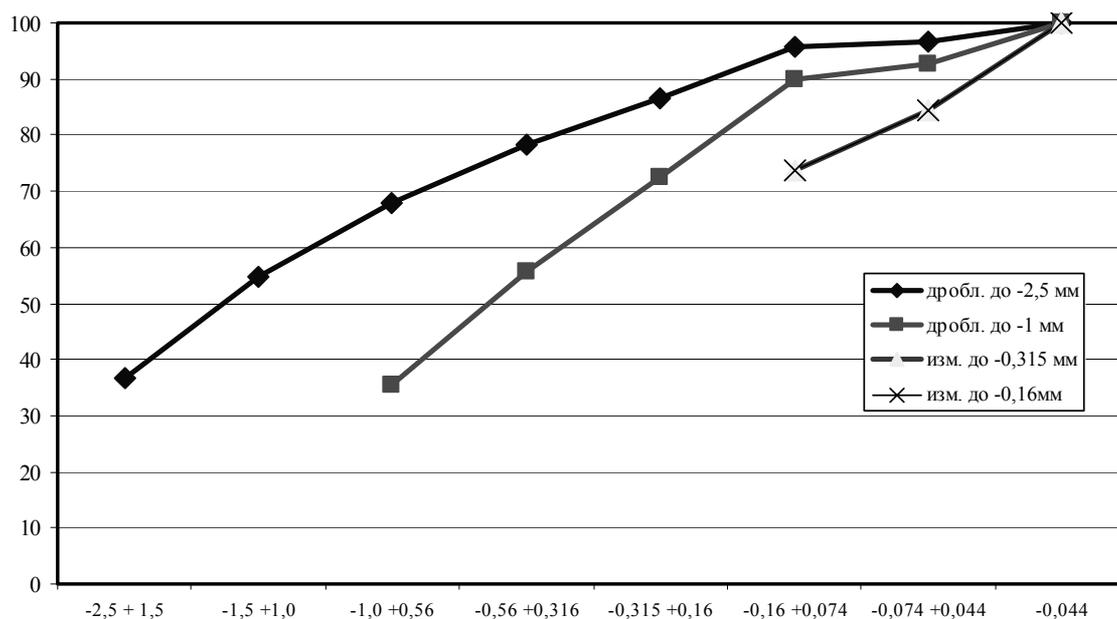


Рис. 2. Куммулятивные характеристики выхода классов крупности руды при различных условиях дробления (измельчения)

Минералогический просмотр продуктов ситового анализа, полученных при дроблении исходной руды до -2,5 мм и -1 мм, показал, что свободные сульфидные минералы в продуктах фракционирования отсутствуют, поэтому, для контроля качества, все продукты фракционирования проанализированы на содержание Ni –Cu –Co.

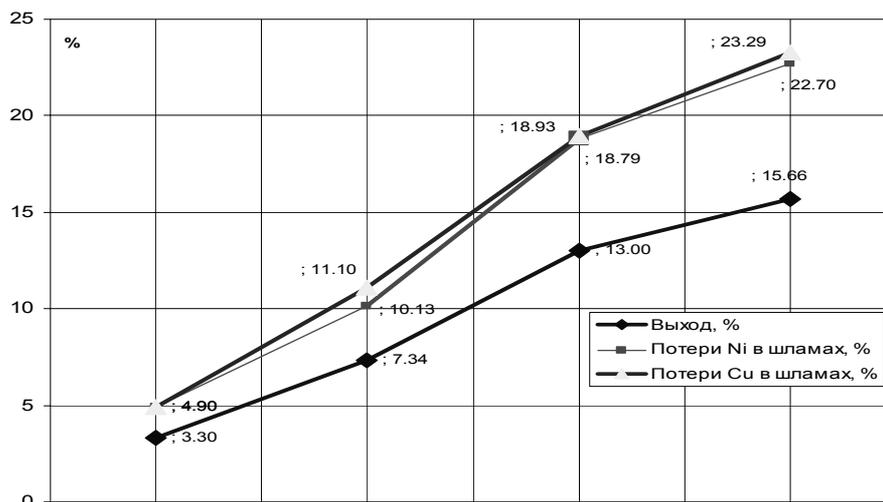


Рис. 3. Характеристика шламов при различной рудоподготовке исходной руды месторождения Шануч

В результате ситового анализа исходной руды, измельченной до  $-0,315$  мм, получены классы крупности:  $-0,315+0,16$  мм,  $-0,16+0,074$  мм,  $-0,074+0,044$  мм,  $-0,044$  мм. Проведено магнитное фракционирование классов:  $-0,315+0,16$  мм,  $-0,16+0,074$  мм,  $-0,074+0,044$  мм. Результаты минералогического анализа продуктов фракционирования класса  $-0,315+0,16$  мм ситового анализа исходной руды, измельченной до  $-0,315$  мм, показали, что в обломках массивного пирротина присутствуют прожилки пентландита (рис. 4а). В некоторых обломках пирротин ассоциирует с халькопиритом (рис. 4б). В нерудных минералах в виде включений присутствуют пирротин, пентландит и халькопирит, определенные в отраженном свете под микроскопом. Размеры включений: халькопирита-от  $\leq 0,0125$  до  $0,025*0,075$  мм, пирротина-от  $\leq 0,0125*0,025$  до  $0,1*0,14$  мм, сростки пирротин+пентландит-от  $0,0125*0,0375$  до  $0,05*0,0875$  мм), 1 сросток пирротин+ пентландит + халькопирит  $0,025*0,0375$  мм. Некоторые сульфиды образуют сростки с нерудными минералами, их примерно 12-14% на продукт. Пентландит замещен виоларитом (рис. 4в,г).

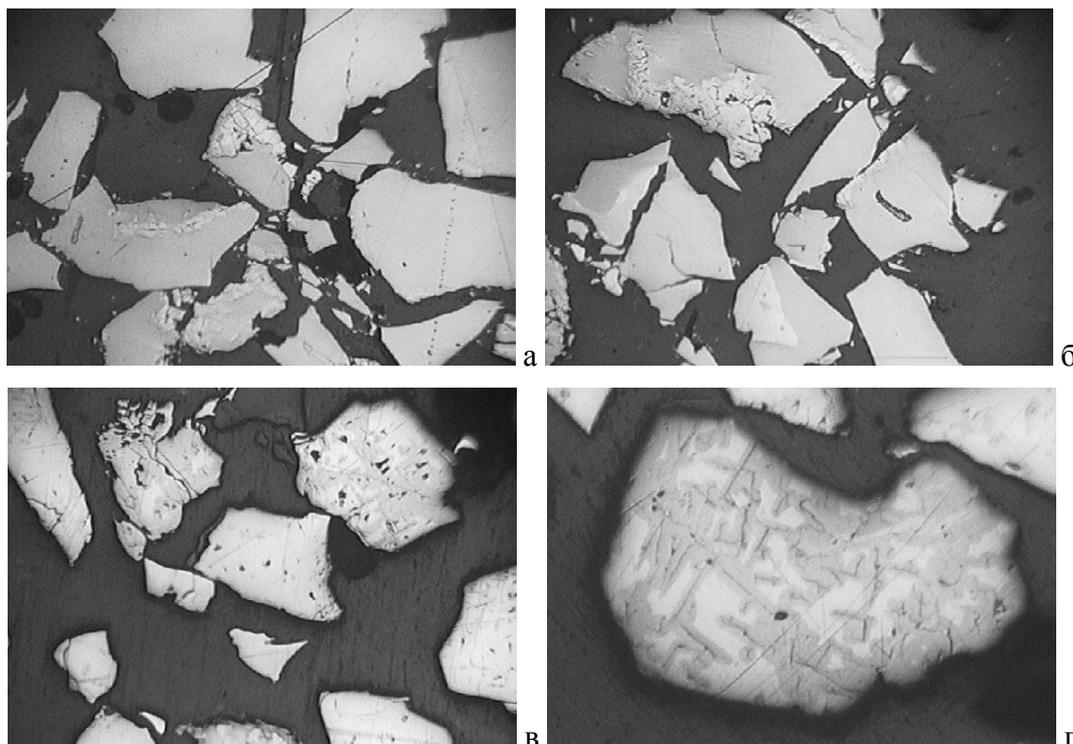
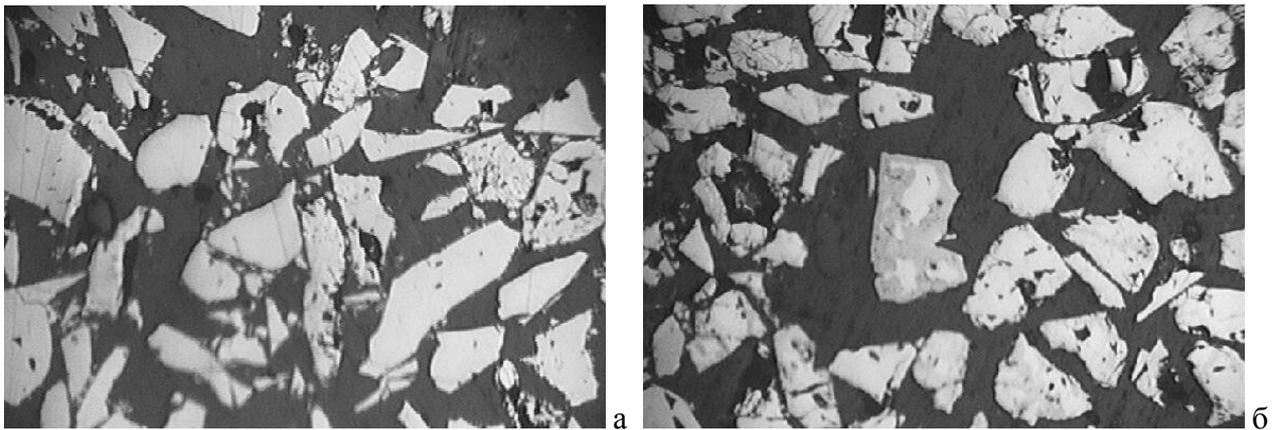
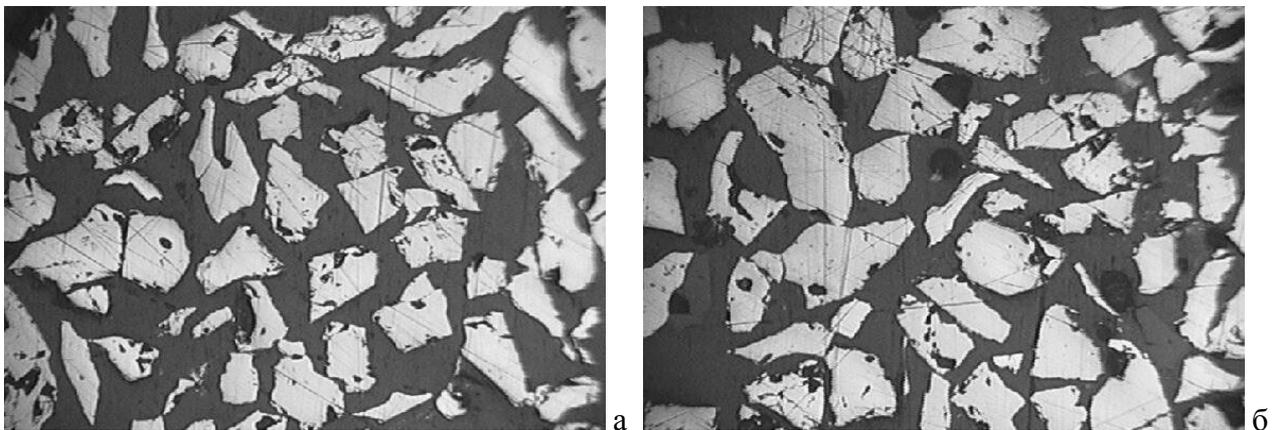


Рис. 4. Магнитная фракция, класс  $-0,315+0,16$  мм; Mgt, вес = 30,81: а - в обломках массивного пирротина прожилки пентландита; б - обломки пирротина с прожилками пентландита, в некоторых обломках пирротин ассоциирует с халькопиритом; Г магнитная фракция  $i=1A$  основ., вес = 1,97: в - пентландит замещается виоларитом; г - виоларит в пентландите (ник. П, увел. 100х, ширина поля съемки 0,9 мм, диаметр поля съемки 1,35 мм)

В результате ситового анализа исходной руды, измельченной до  $-0,16$  мм, получены классы крупности:  $-0,16+0,074$  мм,  $-0,074+0,044$  мм. Проведено магнитное фракционирование классов:  $-0,16+0,074$  мм,  $-0,074+0,044$  мм. Результаты минералогического анализа продуктов фракционирования класса  $-0,16+0,074$  мм ситового анализа исходной руды, измельченной до  $-0,315$  мм, показали, что пентландит в сростках с пирротином тяготеет к периферии пирротиновых зерен, образуя каймы (рис. 5а) и составляет до 10–15% площади сростаний. Замещение пентландита виоларитом составляет от  $n\%$  до 75–90% (рис. 5б). Большая часть зерен пентландита замещена виоларитом, доля которых составляет от 1 до 50–70%. В целом, доля виоларита в сростках составляет 30%. В нерудных минералах в виде включений, в основной массе, присутствует халькопирит, реже – пирротин и пентландит, определенные в отраженном свете под микроскопом. В халькопиритовых зернах встречены 3 зерна-метакристалла (до 0,04–0,06 мм) герсдорфита, одно из которых, в свою очередь, имело каплевидное включение пирротина. Фракция в основном состоит из халькопирита (рис. 6а,б). Сульфиды представлены, главным образом, халькопиритом. Размер сростков и включений халькопирита с кварцем размером от  $<0,0125$  мм до 0,0875 мм. В сростках халькопирит часто корродирует замещаемый нерудный минерал. Встречено изометричное зерно (0,006 мм в поперечнике), в отраженном свете минерал рельефный, высокоотражающий  $\sim 75\%$ , ярко белого цвета, изотропный. *Предположительно отнесен к самородной платине* (рис. 7).



**Рис. 5.** Магнитная фракция, класс  $-0,16+0,074$  мм. а - Mgt. фракция, вес 15,8 гр. Каймы пентландита вокруг пирротина, иногда наблюдается свободный пирротин и пентландит; б - 1 магн. Фр. 1А, осн., вес 0,6 гр. Виоларит в пентландите. Иногда пентландит почти полностью замещается виоларитом (ник. II, увел. 100х, ширина поля съемки 0,9 мм, диаметр поля съемки = 1,35 мм)



**Рис. 6.** Немагнитная фракция, класс  $-0,16+0,074$  мм. Немагн. фр. 10А осн., Вес 0,83 г:  
а - неравномерное соотношение пентландита и халькопирита в искусственном шлифе (брикете);  
б - халькопирит - основной минерал фракции (64%)  
(ник. II, Увел 100х, ширина поля съемки 0,9 мм, диаметр поля съемки = 1,35 мм)

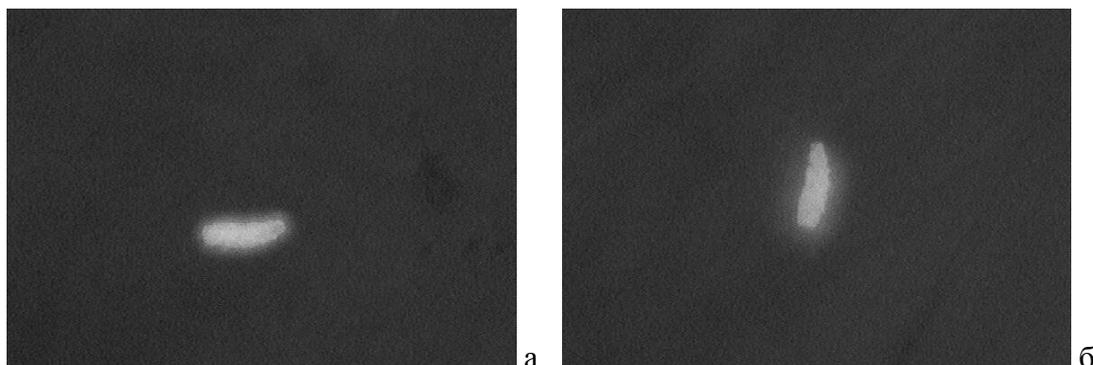


Рис. 7 (а,б). Класс  $-0,16+0,074$ , не электромагнитная фракция. Зерно платины (?) в цементирующем материале. Размер зерна по длинной оси  $0,015$  мм (никколи полускрещенные. Увел.  $520\times$ , ширина поля  $0,09$  мм)

Результаты минералогического анализа продуктов фракционирования класса  $-0,074 +0,044$  мм и ситового анализа исходной руды, измельченной до  $-0,315$  мм, показали характерную остроугольную форму пирротина и их разновеликость. С периферии зерен пирротина часто развиты пламевидные выделения (до  $0,00n \times 0,0n$  мм) пентландита. Включения такого же размера встречаются и в самом пирротине (до 30–35% от общего количества зерен). В кварцевых зернах часто отмечаются многочисленные включения (до  $0,00n \times 0,0n$  мм) преимущественно халькопирита, реже – пирротина и пентландита и их сростков. В сростках с нерудными минералами отмечается чаще халькопирит, реже – пентландит с виоларитом, иногда – пирротин.

Результаты минералогического анализа продуктов фракционирования классов  $-0,16+0,074$  мм и  $-0,074+0,044$  мм и ситового анализа исходной руды, измельченной до  $-0,16$  мм, показали, что пентландит является преобладающим минералом магнитной фракции, практически не замещен виоларитом, раскрыт почти полностью (рис. 8). В неэлектромагнитной фракции наблюдается примерно равное соотношение пентландита и халькопирита (рис. 9). В сростках пирротина и пентландита, частично замещенного виоларитом, пентландит составляет от  $n$  до 10–15%, тяготеет к периферии пирротинных зерен, образуя мельчайшие вроски в пирротине. По некоторым зернам пентландита в виде прерывистой оторочки и мельчайших прожилков развивается ковеллин. В отдельных зернах кварца встречаются вроски пентландита (до  $0,00n - 0,03$  мм) и халькопирита (до  $0,00n - 0,02$  мм). Замещение пентландита виоларитом составляет от 5–30% и более. Аксессуары представлены редкими зернами хромшпинелида с включениями пирротина. В сростках сульфидов с нерудными минералами явно преобладает пентландит с виоларитом, в меньшей мере – пирротин и халькопирит. В сростках халькопирит часто корродирует замещаемый нерудный минерал. В таблице 4 приведены сводные данные по результатам минералогического анализа.

Таблица 4

Минеральный состав исходной пробы и классов крупности руды, %

Минерал	Классы крупности, мм					Исходная руда
	$-0,315$ $+0,16$	$-0,16$ $+0,074$	$-0,074$ $+0,044$	$-0,044$	Зернис-тая часть	
<i>Измельчение до <math>-0,315</math> мм</i>						
Пентландит	5,91	1,73	3,85	48,78	4,3	9,42
Пирротин	32,24	32,48	36,27	15,43	32,99	30,97
Халькопирит	1,61	3,9	8,71	4,18	3,49	3,58
<i>Пентландит в сростках с сульфидами</i>	<i>32,41</i>	<i>28,19</i>	<i>27,24</i>	<i>0,76</i>	<i>30,27</i>	<i>26,77</i>
<i>Пентландит в сростках с нерудными</i>	<i>0,17</i>	<i>0,53</i>	<i>0,58</i>		<i>0,35</i>	<i>0,31</i>
Халькопирит в сростках с нерудными	1,34	5,26	2,95		2,79	2,47
Итого сростков	33,92	33,98	30,77		33,41	29,65
Амфибол	8,14	8,29	14,64		9,28	8,21
Слюды	8,71	8,53	3,49		7,78	6,88
Кварц+п/шпат	8,25	3,8	0,91		5,67	5,02
г/о железа	0,42	0,45	0,81		0,49	0,44
прочие минералы	0,8	6,84	0,56	30,85	2,58	5,83
итого нерудных	26,32	27,91	20,4		25,81	26,38
Всего	100	100	100	100	100	100
<i>Измельчение до <math>-0,16</math> мм</i>						
Пентландит		3,34	9,25	48,11	5,41	11,19
Пирротин		36,03	42,17	15,58	38,18	35,12
Халькопирит		3,59	4,31	4,39	3,84	3,92
<i>Пентландит в сростках с сульфидами</i>		<i>30,86</i>	<i>24,09</i>	<i>0,76</i>	<i>28,5</i>	<i>24,74</i>
<i>Пентландит в сростках с нерудными</i>		<i>0,88</i>	<i>0,39</i>		<i>0,71</i>	<i>0,61</i>
Халькопирит в сростках с нерудными		1,31	0,25		0,94	0,81
Итого сростков		33,05	24,74		30,14	26,16
Амфибол		6,57	7,36		6,85	5,92
Слюды		9,25	5,71		8,01	6,93
Кварц+п/шпат		7,75	4,59		6,64	5,74
Гидроокислы железа		0,15	0,63		0,32	0,27
прочие минералы		0,27	1,24	31,16	0,61	4,75
Итого нерудных		23,99	19,53		22,43	23,61

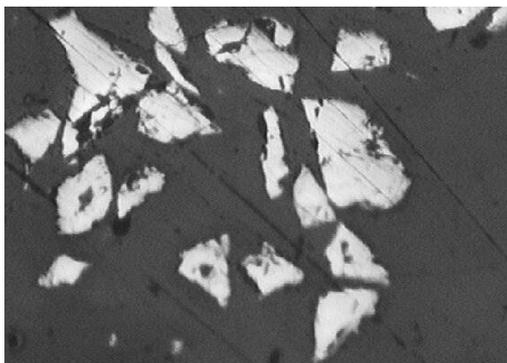


Рис. 8. Класс -0,074+0,044. II электромагнитная фракция, основная. Фракция практически целиком состоит из пентландита. Очень редко наблюдается халькопирит (ник. II. Увел. 108х, ширина поля 0,37 мм)

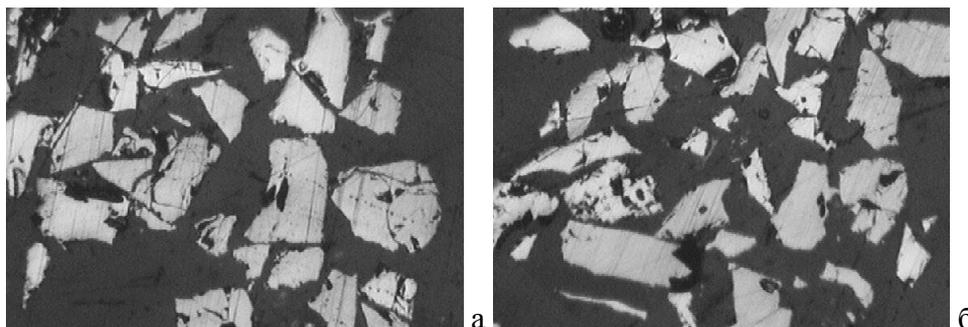


Рис. 9 (а,б). Класс -0,074+0,044. Неэлектромагнитная фракция. Основная. Во фракции наблюдается примерно равное соотношение пентландита и халькопирита (ник. II. Увел. 108х, ширина поля 0,37 мм)

### Прогнозная оценка обогатимости Ni-Cu-Co руды месторождения Шануч

По результатам минералого-технологических исследований была выполнена прогнозная оценка обогатимости Ni-Cu-Co руды месторождения Шануч (табл. 5). Прогнозная схема обогащения дана на рис. 10. Учитывая тонкое взаимное прорастание рудных минералов, исходная руда измельчалась до крупности менее 0,05 мм.



Рис. 10. Прогнозная схема обогащения Ni-Cu-Co руды месторождения Шануч

Прогнозные показатели обогащения исходной Ni-Cu-Co руды месторождения Шануч

Наименование продуктов	Выход, %	Содержание, %		Извлечение, %	
		пентландит	х/пирит	пентландит	х/пирит
Пирротиновый к-т	60	16	1	28,9	20,9
<b>Пентландитовый к-т</b>	<b>23</b>	<b>95</b>	<b>3</b>	<b>66,2</b>	<b>24</b>
Халькопиритовый продукт	1,5	5	95	0,2	49,5
Хвосты	15,5	10	1	4,7	5,6
Исходная руда	100	33,2	2,87	100	100

### Заключение

1. Минеральный состав пробы месторождения Шануч типичен для медно-никелевых месторождений и представлен, главным образом, пентландитом, пирротином, виоларитом и халькопиритом.

2. Минералогический просмотр продуктов ситового анализа пробы, дробленной до  $-2,5$  мм и  $-1,0$  мм, показал, что свободные сульфидные минералы в продуктах фракционирования отсутствуют. Рудные минералы находятся в сростках с нерудными и между собой и раскрываются полностью только при измельчении до  $-0,05$  мм.

3. Рудные минералы составляют 70–80%, представлены неравномерной вкрапленностью ксеноморфных зёрен величиной до 0,8 мм в кварц-полевошпатовой матрице. **Пирротин** образует сплошные массивные выделения. **Пентландит** образует: а) порфирировидные обособления величиной до 0,1 мм в пирротине, реже халькопирите или по границам сростаний этих минералов; б) скопления таких же размеров и прерывистые каймы вдоль сростаний халькопирита + пирротина, пирротина + нерудных минералов; в) пламенивидные и пластинчатые микровключения в пирротине; г) каймы по границам зёрен пирротина. Наиболее развиты формы а) и г). **Халькопирит** образует сростания с пирротинном и пентландитом.

4. При магнитном фракционировании сильно магнитная фракция содержит в пирротине до 8% пентландита в виде пламенивидных прорастаний.

5. Прогнозная оценка обогатимости Ni-Cu-Co руды месторождения Шануч показала, что возможно получить пентландитовый концентрат с выходом 23% от исходной руды и извлечением 66,2%. Основные потери (28,9%) в пирротинном продукте.

## ЗАДАЧИ МИНЕРАЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПО КОРРЕКТИРОВКЕ СХЕМ ФЛОТАЦИИ МЕДНО-ЦИНКОВЫХ И ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ РУД

*Ильслова А.М., Аминев Р.Х.*

ООО «Башмедь», Сибай, Республика Башкортостан

В сложных условиях, когда идет сокращение запасов рудного сырья, на Сибайском горнодобывающем предприятии вынуждены увеличивать объемы добычи медной и медно-цинковой руды с низким содержанием металлов и вовлекать в переработку труднообогатимые полиметаллические руды.

В исследовательской лаборатории Сибайской ОФ были проведены испытания на рудах Сибайского месторождения Камаганского и Рубцовского месторождений.

Медно-цинковые руды Сибайских месторождений представлены как колчеданным, так и вкрапленным типами. Для них характерно преобладание сульфидов железа (пирита, пирротина, марказита). Другие рудообразующие сульфидные минералы представлены халькопиритом, сфалеритом, борнитом, блеклыми рудами, галенитом. Минералы пустой породы представлены серицитом, хлоритом, кварцем, баритом.

Камаганское месторождение приурочено к Восточно-Сибайской рудоносной тектонической зоне. Морфологические, структурные и текстурные особенности руд указывают на очень сложные процессы формирования оруднения. Руды Камаганского месторождения относятся преимущественно к вкрапленному типу. Характерной особенностью являются широкое развитие эмульсионных включений халькопирита и пирита в сфалерите и борните; образование борнит-сфалерит-пиритовых включений; тесная ассоциация первичных сульфидных минералов с пиритом.

Сложные условия образования рудных минералов обусловили развитую трещиноватость пирита, наличие халькопирита и сфалерита между зёрнами пирита, который находится в тесном сростании с ними. Для полного раскрытия этих сложных по структуре и крупности минеральных сростков необходимо очень тонкое измельчение руд до содержания класса  $-0,074$  мм – 100%, в то время как отделение сульфидных

минералов от минералов пустой породы происходит при измельчении руды до 60–70% класса – 0,074 мм. Однако переизмельчение, как и неполное раскрытие минеральных сростков снижает показатели обогащения, идет разубоживание концентратов вредными примесями и потеря металлов.

Неравномерная и сложная вкрапленность минералов обусловила применение трехстадиальной схемы измельчения: крупность измельченной руды перед флотацией составляет 80–86% класса – 0,074мм; обогащение происходит по схеме прямой селективной флотации; подача депрессоров NaHS и ZnSO<sub>4</sub> в мельницы и последовательная операция медной флотации и цинковой; применяем в качестве собирателя ксантогенат бутиловый и вспениватель Т-92. В данной схеме важным является выдержать щелочную среду в измельчении и на операциях флотации.

Руды Рубцовского месторождения относятся к полиметаллическим рудам со сложным вещественным составом. Медно-свинцово-цинковые полиметаллические руды являются наиболее труднообогатимыми с технологической точки зрения. Это объясняется, прежде всего, тем, что они являются комплексными, содержащими помимо свинца и цинка медь и серу. Эти элементы представлены в основном сульфидными минералами, которые обладают не только близкими флотационными свойствами, но и взаимно влияют на флотлируемость. Флотируются они одними и теми же собирателями, многие применяемые реагенты действуют на них одинаково.

Кроме основных сульфидных минералов – галенита, сфалерита, халькопирита и пирита, в руде присутствуют вторичные минералы меди – халькозин, ковеллин, а также сульфиды железа – марматиты, способные изменять технологию обогащения всей руды. В зонах окисления присутствуют окисленные минералы меди, свинца и цинка – малахит, азурит, церуссит, англезит, смитсонит, каламин, а также различные оксиды железа, которые делают эти руды особоупорными при обогащении.

В рудах, помимо основных металлов, присутствуют в незначительных количествах другие ценные компоненты (сера, кадмий, золото, серебро, индий, теллур, галлий, висмут, сурьма, ртуть, кобальт, барий, селен). Серебро и висмут в рудах связаны в основном с галенитом, золото находится в виде тонкой примеси в халькопирите. Кадмий находится преимущественно в сфалерите.

Полиметаллические руды Рубцовского месторождения относятся к колчеданным, отличающимся высоким содержанием пирита и реже пирротина. Руды характеризуются непостоянством химического и минерального состава. Соотношение меди, цинка и свинца чрезвычайно непостоянно.

Рудная зона Рубцовского месторождения включает в себя полиметаллическое оруднение и околорудные метасоматиты. Развита зона окисления, имеющая зональное строение. Верхняя часть зоны представлена охрой, в которой свинец представлен церусситом и гетитом. Ниже наблюдается зона цементации с высоким содержанием меди в виде халькозина, ковеллина, халькопирита, а также пирита (порядка 40-50%), который замещается халькопиритом и далее вторичными сульфидами меди. Галенит и значительная часть сфалерита не изменены. Далее зона цементации постепенно переходит в первичные руды.

Можно выделить 4 природных типа руд: сплошные, вкрапленные, сажистые, охристые церуссит-гетитовые руды зоны окисления. Минералы пустой породы в полиметаллических рудах представлены: кварцем, кальцитом и доломитом, также присутствуют барит, флюорит, апатит, мусковит, полевые шпаты. Эти минералы интенсивно изменены хлоритизацией, серицизацией и окварцеванием. Текстура руд также чрезвычайно разнообразна – от массивной, прожилковой и прожилково-вкрапленной до брекчиевидной. Структура мелкокристаллическая с неравномерной вкрапленностью, иногда доходящей до эмульсионной.

Для полного раскрытия минеральных сростков, присутствующих в виде эмульсионных включений халькопирита в сфалерите, с трудно раскрываемыми включениями халькопирита и галенита, тонкими субграфическими срастаниями сульфидов, необходимо очень тонкое измельчение руд до содержания класса – 0,074 мм – 100%. В тоже время переизмельчение ведет к переошламование пульпы и потерям свинца в продуктах. Грубое измельчение ведет к потерям цинка с отвальными хвостами.

Технологические схемы обогащения полиметаллических руд можно классифицировать на три разновидности: прямой селективной, коллективно-селективной флотации, частично коллективно-селективной флотации [1]. В нашем случае схема прямой селективной флотации не применяется, т.к. селективная флотация близких по флотационным свойствам сульфидов меди, цинка и свинца крайне затруднительна. Проведенные опыты в лаборатории подтвердили это. Были отмечены сложное разделение компонентов и потери металлов в концентратах.

Получаемые по схеме коллективно-селективной и частично коллективно-селективной флотации медно-свинцовые концентраты, содержащие сульфиды меди и свинца, подвергаются разделению с подавлением свинцовых минералов депрессорами тиосульфатом натрия и железным купоросом, т.е. по бесциановой технологии. Сложным в коллективно-селективных схемах является обязательное применение операции десорбции собирателя с поверхности сульфидов, перешедших в коллективный концентрат.

Так как природно-активированный сфалерит сфлотировался с медью и свинцом, то возникает необходимость в извлечении его из свинцового продукта, вводится операция обесцинкования. Труднофлотлируемый сфалерит (с примесью марматита) обогащается по традиционной схеме с активацией медным купоросом в сильнощелочной среде.

Сложным в предложенных схемах является то, что необходимо точно выдерживать режим технологии в фабричных условиях, т.к. малейшие колебания ведут к нарушению процесса и потерям ценных компонентов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Полькин С.И., Адамов Э.В.* Обогащение руд цветных металлов. – М.: Недра, 1983.

## **ОЦЕНКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РЕДКОМЕТАЛЬНЫХ РОССЫПЕЙ МЕТОДАМИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ НА ПРИМЕРЕ ТИТАНО-ЦИРКОНИЕВЫХ ПЕСКОВ СЕМЕНОВСКОЙ ПОИСКОВО-РАЗВЕДОЧНОЙ ПЛОЩАДИ**

*Левченко М.Л.<sup>1</sup>, Григорьева А.В.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> ФГУП «ИМГРЭ», г. Москва; <sup>2</sup> ИГЕМ РАН, г. Москва

Титан и цирконий относятся к одним из самых дефицитных в России видов твердых полезных ископаемых. Их потребление имеет значительный потенциал роста, поскольку многие эффективные области их применения активно развивающиеся за рубежом, в России еще не освоены, и она отстает от промышленно развитых стран по объему использования этих видов минерального сырья в несколько раз.

Потребности России в титановом и циркониевом сырье удовлетворяются за счет собственного производства не более, чем на 2–3%, и обеспечиваются за счет импорта на сумму около 100 млн.долл. ежегодно.

Титан и цирконий относятся к стратегическим видам полезных ископаемых, и развитие их сырьевой базы для самообеспечения России остро необходимо.

Россыпи являются наиболее дешевым источником сырья, и в мире служат основным промышленным источником титановых минералов и циркона. В России имеются россыпные титан-циркониевые месторождения, разведанные запасы которых способны не только обеспечить текущие потребности страны, но и выйти на мировой рынок титанового и циркониевого сырья. Однако их экономическая эффективность остается низкой и является основным препятствием для их освоения.

Существует два пути решения задачи по обеспечению страны титан-циркониевым сырьем: 1 – совершенствование технологических схем обогащения имеющихся объектов, 2 – разведка и освоение новых, более эффективных в экономическом отношении месторождений.

На основании результатов комплекса минералого-технологических исследований, в первую очередь, гравитационно-магнитного и минералогического анализов, прогнозируются предельно достижимые технологические показатели (номенклатура и качество концентратов, их выход, извлечение ценных компонентов, неизбежные потери в хвостах). При этом прогнозные показатели обосновываются фактическим материалом, отражающим особенности вещественного состава и технологических свойств изучаемого минерального сырья.

Самостоятельную ценность представляет прогнозная оценка технологических свойств песков на ранних стадиях геологоразведочных работ, когда зачастую не специалист-технолог, а геолог принимает решение о целесообразности их продолжения.

Одним из новых разведываемых объектов является Семеновская площадь, изучаемая на стадии поисково-разведочных работ. Семеновский участок прибрежно-морских (озёрных) титан-циркониевых россыпей в кайнозойских отложениях расположен в Заводоуковском районе южной части Тюменской области по правобережью р. Ук.

В стратиграфическом отношении наиболее древними породами в пределах участка являются осадки новомихайловской свиты Р<sub>3</sub>пт нижнего олигоцена. Представлены они преимущественно коричневатыми тонкослоистыми слюдястыми алевроглинами с редкими прослоями тонкозернистых песков (проба Т-1) и серых алевритов (проба Т-2).

При изучении гранулярного состава исходных проб (рис. 1) выяснилось, что

- проба Т-1 представлена тонкозернистым материалом: чуть более 37% распределилось в класс –0,2+0,1 мм, немного больше 25% – в класс –0,1+0,044 мм, а в класс –0,044 мм – около 30%,
- проба Т-2 представлена, в основном, материалом менее 0,044 мм – около 68% и 25–27% – класс –0,1+0,044 мм.

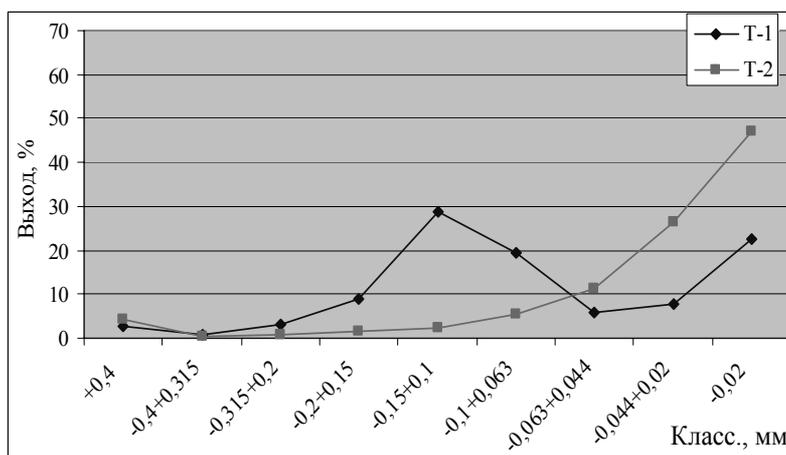


Рис. 1. Гранулярные характеристики исходных проб

Анализ распределения оксидов титана и циркония по классам крупности исходных проб показал, что:

- в пробе Т-1 54,33%  $TiO_2$  и 34,31%  $ZrO_2$  сконцентрировано в классе  $-0,15 + 0,044$  мм, а в класс менее 0,044 мм распределилось 43,11%  $TiO_2$  и 58,92%  $ZrO_2$ , при этом в классе  $-0,02$  мм эти цифры составляют 28,04% и 38,79% соответственно;

- в пробе Т-2 в класс менее 0,044 мм распределилось 76,67%  $TiO_2$  и 98,9%  $ZrO_2$ , при этом в классе  $-0,02$  мм эти цифры составляют 49,12% и 54,64% соответственно, а в классе  $-0,15 + 0,044$  мм сконцентрировано 18%  $TiO_2$  и всего 0,5%  $ZrO_2$ .

Если по содержанию оксида титана еще можно выделить продуктивный класс, то очень низкие содержания оксида циркония не позволяют это сделать, т.к. содержание  $ZrO_2$  в пробе в 3 раза ниже, чем в принятой для аналога пробе ОР Ордынского месторождения.

В результате минералогического анализа всех проб выявлены следующие особенности исследуемого титано-циркониевого рудопроявления:

- минералогическим анализом выявлено более 25 минералов, из которых наиболее ценными являются ильменит, рутил, циркон, лейкоксен (табл. 1);

- в пробах содержатся лимонит и пирит – спутники золота и серебра («железная шляпа»);

- ценные минералы обладают весьма малыми размерами (менее 100 мкм, редко 150–200 мкм), при этом, чем тоньше основной минерал пробы, тем мельче эти минералы (рис.2);

- все минералы представлены неправильными обломками сравнительно слабо окатанными и редко кристаллами;

- в состав тяжелой фракции входят также гранат, эпидот, минералы групп пироксенов и амфиболов, ставролит, турмалин, минералы группы хромшпинелидов, гидроксиды железа, минералы группы слюд (в основном, мусковит и серицит) и др. Присутствие в пробе таких минералов, как свинец, церуссит, сфалерит указывает на близость свинцово-цинкового оруденения. Кроме того, в пробе обнаружено золото и серебро, а также редкая благородная шпинель светло-голубого цвета.

Таблица 1

Содержание рудных минералов в исходных пробах

Минерал	Проба Т – 1		Проба Т -2	
	на зернист. часть	на исходн. пробу	на зернист. часть	на исходн. пробу
<b>Ильменит</b>	<b>0,267</b>	<b>1,180</b>	<b>0,016</b>	<b>2,056</b>
<b>Лейкоксен</b>	<b>0,010</b>	<b>0,010</b>	<b>Зн</b>	<b>зн</b>
<b>Рутил</b>	<b>0,012</b>	<b>0,042</b>	<b>0,002</b>	<b>0,070</b>
<b>Циркон</b>	<b>0,028</b>	<b>0,150</b>	<b>0,003</b>	<b>0,207</b>
Сфен	0,005	0,005	Зн	зн
Анализ	0,001	0,001	Зн	зн
Монацит	0,001	0,001		
Хромшпинелиды	0,009	0,009		
Глаукоцит измен.	1,136	4,786	3,013	13,201
Фосфат	0,441	0,441	0,152	0,152

Ильменит – наиболее распространенный рудный минерал исследуемых проб. Представлен он неправильными угловатыми, полуугловато-полуокатанными и окатанными зернами, редко кристаллами. Последние представлены комбинациями трехгранной призмы с трехгранными пирамидами на концах призмы. Изредка встречаются их двойники. Размеры зерен ильменита варьируют в широких пределах. В пробе

глинистого и алевритового состава они представлены мельчайшими угловатыми обломками, совершенно не окатанными, размером 20 мкм и меньше. В песчано-алевролитистых пробах он полуокатан, размер его зерен достигает 120 мкм, а в песчаных – окатанные его зерна достигают размеров 250 мкм (рис. 3). Часто ильменит замещается лейкоксенном, причем замещению предпочтительнее поддаются центральные части зерен.

Рутил представлен слабоокатанными мелкими (20–40 мкм) зернами, полуокатанными и окатанными индивидами размером 50–150 мкм, редко хорошо образованными кристаллами призматического облика, размером 100–120 мкм (рис. 4). Все разновидности прозрачны характерного красновато-коричневого цвета, а более крупные (100–150 мкм) просвечивают в краях темно-красным цветом. Встречаются редкие коленчатые двойники размером до 300 мкм, которые в местах сочленения темные до черных и непрозрачные, отдельные индивиды к вершинам начинают просвечивать и приобретают темный красноватый оттенок. Также, как ильменит, рутил замещается лейкоксенном, но в отличие от него, лейкоксенизации в первую очередь подвергаются краевые части рутила.

Лейкоксен по распространенности не уступает рутилу, но если учесть, что он замещает внутренние части ильменита, то часть последнего следует относить к лейкоксену.

Циркон по распространенности уступает ильмениту, но содержание его в пробах в 2-3 выше, чем рутила и лейкоксена. Он представлен слабо окатанными изометричными зернами размером 30–100 мкм, сглаженными кристаллическими индивидами размером до 150 мкм и кристаллами призматического облика с пирамидальными вершинами размером 20–50 мкм (рис.5). Встречены также пирамидальные кристаллы малакона размером до 300 мкм. Все разновидности, за исключением малакона, прозрачные, обладают алмазным блеском, бесцветные или слегка розовато-малиновые. В проходящем свете микроскопа в кристаллических индивидах иногда наблюдается ярко выраженная зональность, параллельная их граням, а также серовато-черные включения размером доли – первые микрометры. В отраженном свете микроскопа циркон темно-серый, а при включенном анализаторе – прозрачно-просвечивающий с ясно выраженной зональностью, присутствием включений, от которых отходят радиальные трещины мощностью доли – первые микрометры.

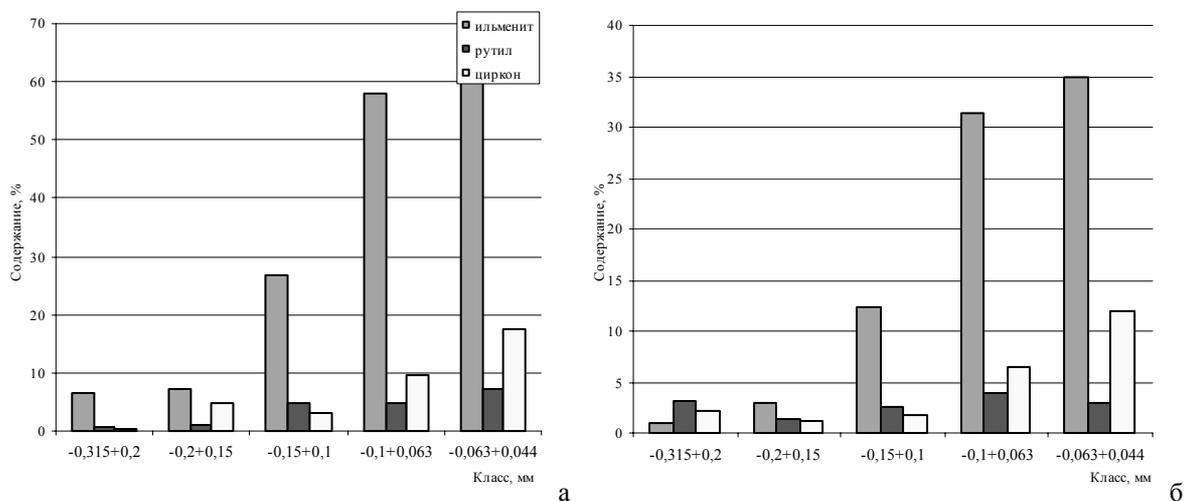


Рис. 2. Содержание рудных минералов в тяжелой фракции классов крупности технологических проб: а – проба Т-1, б - проба Т-2

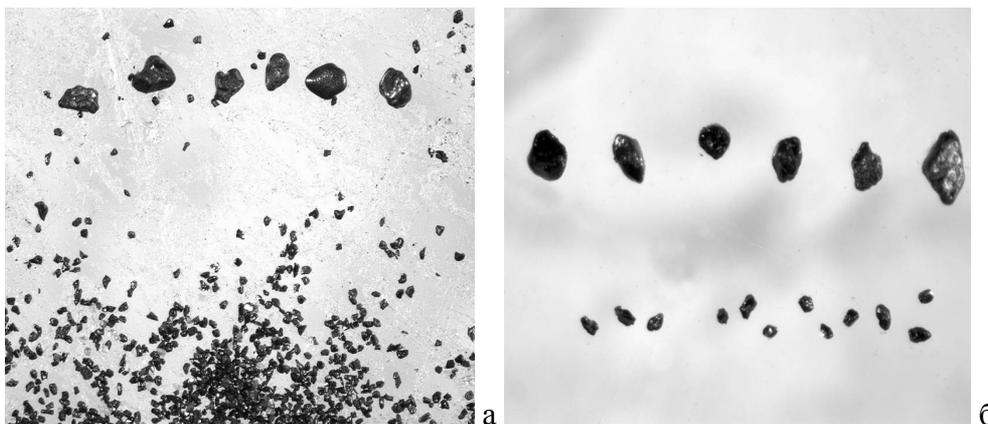
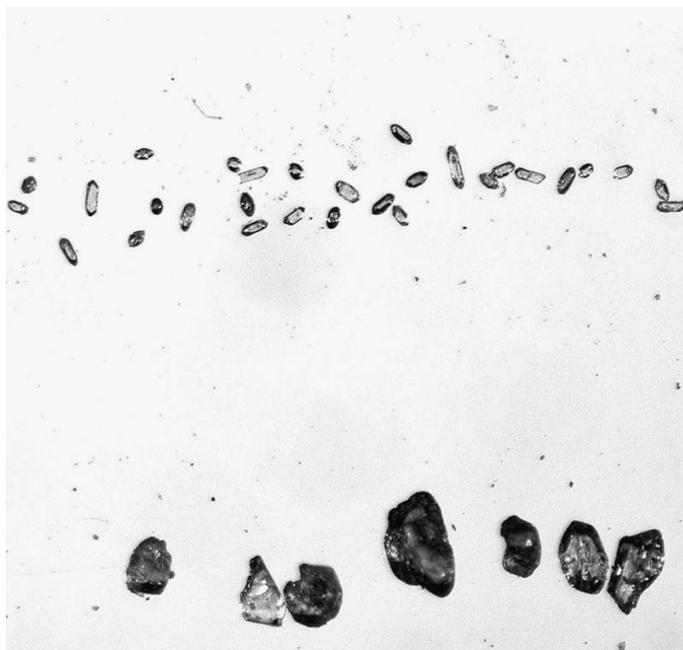


Рис. 3. Зерна ильменита. Верхний ряд – класс -0,315+0,2 мм, нижний – -0,063 +0,044 мм, а - проба Т-1, б – проба Т-2



**Рис. 4. Зерна рутила (проба Т-1).**  
Верхний ряд – класс  $-0,315+0,2$  мм, нижний –  $-0,1+0,063$  мм



**Рис. 5. Зерна циркона (проба Т-1).**  
Верхний ряд – класс  $-0,063 +0,044$  мм, нижний –  $-0,315+0,2$  мм

По результатам микронзондового анализа ильменита проведен расчет степени его измененности. На рис. 6 показано, что степень измененности ильменита Семеновского участка (59,46%) отличается от предполагаемого аналога – Ордынского месторождения, где ильменит изменен минимально, и более близка к степени измененности ильменита Центрального месторождения (47,94%) при снижении содержания железа и увеличении содержания оксида титана.

Анализ минерального состава исходных песков пробы Т-1 и распределения  $TiO_2$  и  $ZrO_2$  по классам крупности песков показал, что с классами крупности более 0,044 мм связано 41,08%  $ZrO_2$  от исходных песков. Теоретические потери с необогатяемыми ( $-44$  мкм) классами крупности составляют 58,92%. Около 14%  $ZrO_2$  может быть доизвлечено из кл.-0,044 мм. Таким образом, 45%  $ZrO_2$  можно отнести к неизбежным, обусловленным генетическими особенностями минералов месторождения, технологическим потерям при обогащении песков. При общем содержании в пробе циркона 0,15% в классах крупности более 44 мкм его всего 18,66% от общего количества.

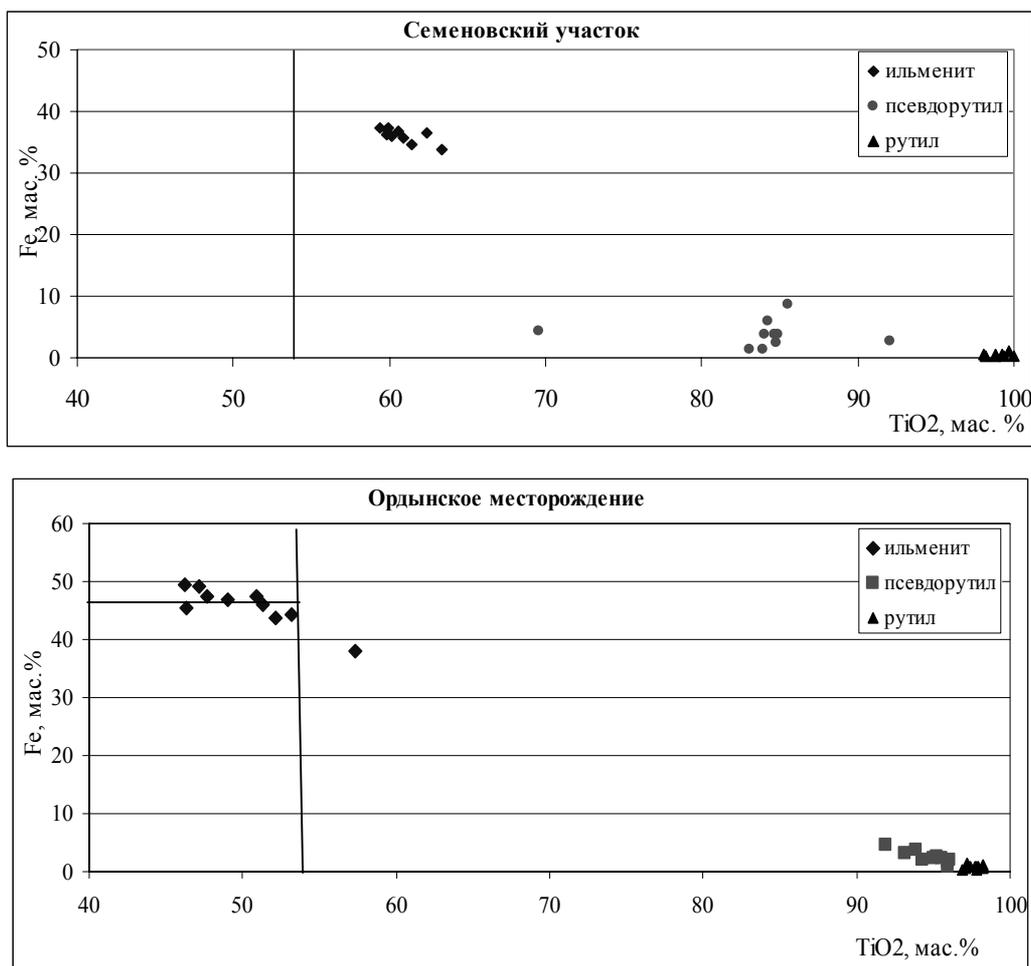


Рис. 6. Степень измененности ильменита Семеновского участка и предполагаемого аналога – Ордынского месторождения

Потери  $TiO_2$  с необогатяемыми ( $- 44 \text{ мкм}$ ) классами крупности составляют 43,11%. Около 10%  $TiO_2$  может быть доизвлечено из кл.-0,044 мм. Неизбежные технологические потери, связанные с необогатяемыми классами крупности, составят около 33%. При общем содержании в пробе титансодержащих минералов 1,232% в классах крупности более 44 мкм его всего 23,46% от общего количества.

Для пробы Т-2 эти показатели следующие:

- с классами крупности более 0,044 мм связано только 1,1%  $ZrO_2$  от исходных песков, с необогатяемыми ( $- 44 \text{ мкм}$ ) классами крупности 98,9%. Около 20%  $ZrO_2$  может быть доизвлечено из кл.-0,044 мм при получении коллективного концентрата методом гравитации. Таким образом, 78%  $ZrO_2$  можно отнести к неизбежным, обусловленным генетическими особенностями минералов месторождения, технологическим потерям при обогащении песков. При общем содержании в пробе циркона 0,207% в классах крупности более 44 мкм его всего 1,8% от общего количества;

- потери  $TiO_2$  необогатяемыми ( $- 44 \text{ мкм}$ ) классами крупности составляют 76,67%. Около 15%  $TiO_2$  может быть доизвлечено из кл.-0,044 мм. Неизбежные технологические потери, связанные с необогатяемыми классами крупности, составят около 60%. При общем содержании в пробе титансодержащих минералов 2,126% в классах крупности более 44 мкм его всего 0,8% от общего количества.

Для обеих проб был выполнен гравитационно-магнитный анализ классов крупности с минералогическим анализом продуктов фракционирования, результаты которого были использованы для прогнозной оценки обогатимости песков пробы Т-1 по основным минералам и элементам (табл. 2), где не учтено возможное доизвлечение рудных минералов из кл.-0,044 мм. Оценка проводилась по варианту технологической схемы с выделением черного концентрата максимально возможного качества из материала классов более 0,044 мм.

Установлено, что титановые минералы могут быть выделены на 38,93%, а циркон на 19,17% от исходных песков в черновой концентрат, имеющий выход около 0,434% от исходных песков и содержащий 59,9% суммы титановых минералов и 6,18% циркона. Содержание  $TiO_2$  в черновом концентрате составит около 40%, а  $ZrO_2$  около 4,0% при извлечении 41,76% и 23,8% от исходных песков соответственно. Основные потери рудных минералов в хвостах гравитации и шламах будут связаны с их тонкозернистой частью.

В таблице 3 приведена оперативная оценка технологических свойств исследуемых титано-циркониевых россыпей в сравнении с эталонным объектом (в данном случае – Ордынским месторождением).

Таблица 2

Прогнозные технологические показатели обогащения пробы исходных песков технологической пробы Т-1 на стадии получения коллективного концентрата

Продукты	Выход от исх. песков, %	Содержание, %				Извлечение, %			
		Тит. мин.	TiO <sub>2</sub>	циркон	ZrO <sub>2</sub>	Тит. мин.	TiO <sub>2</sub>	циркон	ZrO <sub>2</sub>
Прогнозные показатели обогащения пробы Т-1 (вариант с получением концентрата высокого качества)									
<b>Черновой к-т, в т. ч.</b>	<b>0,434</b>	<b>59,9</b>	<b>40,78</b>	<b>6,18</b>	<b>4,08</b>	<b>38,93</b>	<b>41,76</b>	<b>19,17</b>	<b>23,80</b>
Класс +0,4 мм	0,01	0,1	0,01	0,001	0,001	0,00	0,00	0,00	0,00
Класс -0,4 + 0,315 мм	0,004	0,1	0,01	0,001	0,001	0,00	0,00	0,00	0,00
Класс -0,315+0,2 мм	0,01	12,2	8,39	0,2	0,1	0,18	0,20	0,01	0,01
Класс -0,2+0,15 мм	0,02	39,7	27,3	4,8	3,1	1,19	1,27	0,69	0,83
Класс -0,15+0,1 мм	0,15	57,24	39,36	4,1	2,7	12,85	13,78	4,39	5,44
Класс -0,1+0,063 мм	0,22	68,17	46,9	8,48	5,68	22,45	24,08	13,33	16,55
Класс -0,063+0,044 мм	0,02	75,5	51,92	5,23	3,61	2,26	2,42	0,75	0,97
Хвосты гравитации	<b>69,58</b>	0,18	0,1	0,115	0,02	<b>18,75</b>	<b>16,24</b>	<b>54,69</b>	<b>56,07</b>
Шламы	<b>29,986</b>	0,943	0,6	0,122	0,0725	<b>42,32</b>	<b>42,00</b>	<b>26,14</b>	<b>20,14</b>
Исходные пески	100,00	1,232	0,73	0,15	0,053	100,00	100,00	100,00	100,00
Прогнозные показатели обогащения пробы ОР (вариант – максимально возможное качество)									
<b>Черновой к-т, в т. ч.</b>	<b>3,16</b>	<b>59,67</b>	<b>35,56</b>	<b>10,38</b>	<b>6,61</b>	<b>91,54</b>	<b>92,0</b>	<b>91,09</b>	<b>90,78</b>
Класс +0,14	0,23	14,53	8,66	0,05	0,03	1,62	1,63	0,03	0,03
Класс -0,14+0,1	0,95	44,74	26,66	6,58	3,34	20,63	20,73	17,36	13,79
Класс -0,1+0,074	0,91	69,21	41,25	10,73	7,16	30,57	30,73	27,12	28,33
Класс -0,074+0,044	0,63	68,22	40,66	16,21	10,81	20,86	20,97	28,37	29,61
Класс -0,044+0,02	0,44	83,55	49,80	14,90	9,94	17,86	17,94	18,21	19,02
Хвосты гравитации	96,84	0,18	0,11	0,033	0,022	8,46	8,0	8,91	9,22
Исходные пески	100,00	2,06	1,20	0,36	0,23	100,00	100,00	100,00	100,00

Таблица 3

Оперативная оценка технологических свойств исследуемых титано-циркониевых россыпей

Фактор вещественного состава	Пределы значений	Значимость критерия	Эталонный объект	Оцениваемый объект (стадия ПОР)	
				Ордынское м-ние	Семеновский уч-к
<b>Химический состав рудных песков</b>				Проба Т-1	Проба Т-2
Содержание TiO <sub>2</sub> / ZrO <sub>2</sub>	Σ н/м 1,5	+++	1,22 / 0,26	0,73 / 0,053	1,28 / 0,074
Содержание Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	н/б 0,1/0,8	++	0,031 / 0,05	0,041 / 0,043	0,026 / 0,045
<b>Гранулярный состав рудных песков и РМ*</b>					
Продуктивный класс песков (более 80% РМ)	> 0,044мм	++	0,1-0,044	нет	0,063–0,01
глинистость, %	3–5	+++	17,48	30,42	67,92
Степень сортированности (количество классов крупности, концентрирующих более 80% ПК**)	3	+	3	3	3
Доля ПК в крупных непродуктивных классах, % TiO <sub>2</sub> / ZrO <sub>2</sub>	1,5 / 0,5	+	1,27 / 0,3	2,57	6,76
Доля ПК в классе -0,044 мм, % TiO <sub>2</sub> / ZrO <sub>2</sub>	5,0/5,0	+++	9,81 / 48,56	43,11 / 58,92	76,67 / 98,9
Доля зерен с удлинением более 2	н/б 30	+	10	20	20
<b>Минеральный состав рудных песков</b>					
Содержание «условного ильменита», кг/м <sup>3</sup>	80	+++	79,6	43,8	67,02
Доля ПК, распределенных в рудные минералы, % TiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub>	н/м 80/90	++	83,98/ 91,6	79 / 88	79 / 88
Доля хромшпинелидов, %	н/б 0,1	++	0,004	0,009	–
Доля фосфатов, %	н/б 0,1	++	0,18	0,441	0,152
Доля радиоактивных минералов, %: монацита // метамиктного циркона	н/б 0,1// н/б 0,1	++ ++	- 0,01	0,001 зн	- зн
<b>Особенности свойств минералов</b>					
Содержание TiO <sub>2</sub> в ильмените / рутиле, %	52/94	+++	50,14 / 97,64	60,77 / 98,95	60,77 / 98,95
Содержание ZrO <sub>2</sub> в цирконе, %	60	+++	65,78	65,78	65,78
Степень измененности ильменита		+++	0	59,46	59,46
Доля зерен РМ с микровключениями	н/б 20	++	–	–	–
Содержание лимитируемых примесей в концентратах	Регламентируется стандартами	++			
<b>Извлечение в концентраты, % TiO<sub>2</sub> / ZrO<sub>2</sub></b>	н/м 86	+++	86,0 / 88,13	30,62 / –	- / -

## **Заключение**

Выполненный сравнительный анализ исследованных титан-циркониевых россыпей позволяет с большей полнотой обосновать общие закономерности взаимосвязи особенностей минерального состава руд с их технологическими параметрами. Установление этих закономерностей позволяет, в свою очередь, прогнозировать технологические показатели обогащения рудных песков и сделать вывод уже на ранних стадиях изучения об их промышленной значимости и принятия решения о целесообразности продолжения геологоразведочных работ.

Проведенные минералого-технологические исследования на Семеновской поисково-разведочной площади Заводоуковского района Тюменской области на материале двух малообъемных проб с применением комплекса минералого-аналитических методов и методик и прогноз технологических свойств с использованием разработанных критериев показали, что в изучаемых песках основная масса рудных минералов имеет крупность менее 0,044 мм (с преобладанием крупности 0,02 мм). Материал проб трудно обогатим (проба Т-1) либо не обогатим (проба Т-2). Дальнейшее продолжение геологоразведочных работ с целью промышленного освоения представленной площади экономически нецелесообразно.

## **ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ ПЛАТИНОИДОВ В ИНТРУЗИВАХ КАРИКЪЯВРСКОЙ ГРУППЫ, КОЛЬСКИЙ ПОЛУОСТРОВ**

*Войтеховский Ю.Л.*

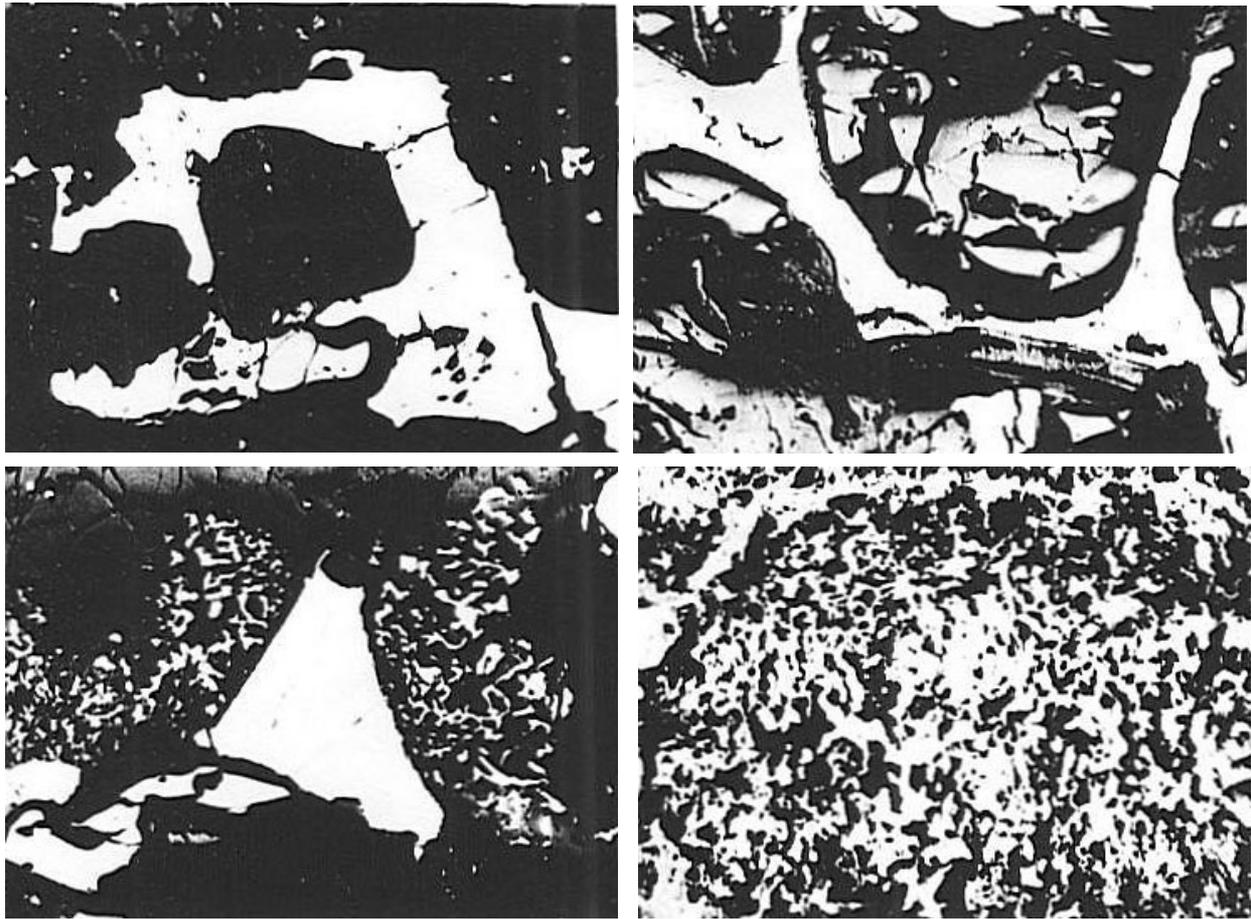
Геологический институт Кольского НЦ РАН, г. Апатиты

Среди геологических объектов, предлагаемых к лицензированию Территориальным агентством по недропользованию по Мурманской области, числится и месторождение Карикъявр. Вместе с рядом других близко расположенных и формационно родственных объектов оно содержит резерв медно-никелевых руд для комбината “Печенганикель”. Но в связи со смещением акцентов на рынке цветных и благородных металлов Карикъявр все более обращает на себя внимание как носитель специфической минерализации ЭПГ. Ее краткой характеристике и посвящена эта статья.

Месторождение Карикъявр расположено в северо-западной части Кольского п-ова в северо-восточном гнейсовом обрамлении Печенгской структуры. Оно приурочено к массиву линзовидной (2 × 0.6 км) в плане и клиновидной в разрезе формы, разбитому на несколько блоков крутопадающими разломами. Главная черта внутреннего строения – хорошо проявленная дифференциация на (снизу вверх) перидотитовую (гарцбургиты, плагиолерцолиты, плагиооливиниты, нормальная мощность ~ 25 м), пироксенитовую (плагиопироксениты, ~ 5 м) и габброидную (внизу – габбронориты, выше – габбро, полная мощность неизвестна, 90% объема массива) зоны. Все породы претерпели региональный метаморфизм амфиболитовой фации и наложенные гидротермальные преобразования в зонах тектонических нарушений.

Руды вкрапленного и прожилково-вкрапленного типов приурочены в основном к низам перидотитовой части разреза и сосредоточены в двух рудных телах и нескольких линзах. Лишь одна линза прожилковых руд находится в подстилающих гнейсах. Син- и эпигенетические (метаморфически переотложенные) руды пространственно совмещены, но первичный облик руд в некоторых блоках фиксируется отчетливо (рис. 1). Сложен этот тип руд первой генерацией пирротина, пентландита и халькопирита, троилитом и кубанитом (рис. 2), а также аксессуарными хромшпинелидом, ильменитом и первой генерацией (титансодержащего) магнетита (рис. 3). Характерны структуры распада кубанита в халькопирите, ильменита в магнетите и хромшпинелиде, пламенеvidные вросстки пентландита в пирротине.

Эпигенетическое оруденение более всего проявлено в зонах дробления, где ассоциирует с метаморфическими силикатами: актинолитом, куммингтонитом, антофиллитом, слюдами, хлоритами и карбонатами. В чистом виде оно представлено в единственной рудной линзе в подстилающих гнейсах. Рудные минералы представлены вторыми генерациями пирротина, пентландита, халькопирита и магнетита (рис. 4), а также второстепенными (по объему) пиритом, никелистым кобальтином (рис. 5), маккинавитом, сфалеритом, аргентопентландитом, молибденитом, маухеритом, маккинавитом, титанитом и весьма редкими минералами благородных металлов (см. далее). Наиболее яркими отличительными чертами являются повышенная медистость эпигенетических руд по сравнению с сингенетическими, отсутствие кубанита и меньшее содержание оксидов в них. Объемное соотношение главных рудных минералов в них следующее (пирротин : пентландит : халькопирит : кубанит : оксиды): в сингенетических рудах 34:25:13:10:15, в эпигенетических рудах 44:12:40:0:2. При том, что пирротин везде является главным рудным минералом, сингенетические руды содержат (в рудной массе) в два раза больше пентландита и в три раза меньше халькопирита.



**Рис. 1. Первично-магматические структуры сульфидной вкрапленности: Вверху – сидеронитовая, внизу: слева – червеобразные вроски пирротина в краевых зонах оливина, справа – эвтектоидные срастания оливина, пирротина и магнетита. Светлое – рудные минералы, черное – силикаты. Аншлифы, размер кадра ~ 0.5 мм**

Минералы-концентраты ЭПГ изучались В.В. Дистлером и др. [1-3]. Установлено, что собственные минералы ЭПГ представлены сульфоарсенидами, диарсенидами, арсенотеллуридами, теллуридами и теллуrowисмутитами. Из преобладающих сульфоарсенидов установлены осарсит, холлингвортит, ирарсит и ранее неизвестная в природе минеральная фаза  $(\text{Fe}_{0.62}\text{Pt}_{0.33})_{0.95}(\text{As}_{0.58}\text{S}_{1.47})_{2.05}$ . Из диарсенидов найдены сперрилит и ранее неизвестная минеральная фаза  $(\text{Os}_{0.70}\text{Ru}_{0.27}\text{Ir}_{0.02})_{0.99}\text{As}_{2.02}$ . В классе арсенотеллуридов обнаружены новые фазы  $(\text{Ru}_{0.95}\text{Fe}_{0.04}\text{Os}_{0.01}\text{Ir}_{0.01})_{1.01}(\text{As}_{0.95}\text{S}_{0.03})_{0.98}\text{Te}_{1.01}$  и  $(\text{Ru}_{0.69}\text{Os}_{0.29}\text{Rh}_{0.05}\text{Ir}_{0.01})_{1.04}(\text{As}_{0.96}\text{S}_{0.04})_{1.00}(\text{As}_{0.39}\text{Te}_{0.57})_{0.96}$ . Теллуриды и теллуrowисмутиты представлены меренскиитом и майчнеритом. Но самой неожиданной находкой стали сульфоарсениды Fe, Ni и Co (по соотношению этих катионов их следует относить к Ni-кобальтинам), содержащие ЭПГ до 20% от суммы металлов. Содержания отдельных элементов достигают (вес.%): Rh – 10.50, Os – 9.35, Ir – 5.76, Ru – 3.29, Pt – 0.91, Pd не установлен. Чрезвычайно высокие содержания ЭПГ вообще, тяжелых ЭПГ – в особенности, преобладание Rh, Os, Ir и Ru над Pt и Pd и, наконец, столь широкий изоморфизм ЭПГ с Fe, Ni и Co установлен в этой группе минералов впервые.

Ю.Н. Нерадовским и др. [4] установлены редкие для медно-никелевых месторождений: самородный висмут  $(\text{Bi}_{0.980}\text{Pt}_{0.016}\text{Fe}_{0.004})_{1.000}$  и электрум (Au:Ag = 2:1), а также паркерит  $(\text{Ni}_{3.01}\text{Fe}_{0.04}\text{Pt}_{0.02})_{3.07}\text{Bi}_{2.04}\text{S}_{1.88}$  и фрудит  $(\text{Pd}_{0.94}\text{Fe}_{0.12}\text{Pt}_{0.03})_{1.09}(\text{Bi}_{1.87}\text{S}_{0.03})_{1.90}$ . Дополнительно к названным минеральным фазам автором впервые для карикьявской группы объектов диагностированы содержащие ЭПГ маухериты, развивающиеся по сингенетическим халькопириту и пирротину в виде неправильных зерен в ассоциации с зигенитом, Ni-пиритом и Ni-кобальтином (вес.%): # 1 (Карикьявр) Ni – 49.257, Co – 1.150, Fe – 0.736, Cu – 0.250, Ag – 0.126, Rh – 0.056, Pd – 0.044, Pt – 0.042, As – 47.553, S – 0.087; # 2 (Карикьявр) Ni – 48.006, Co – 1.957, Fe – 1.581, Rh – 0.133, Pd – 0.082, As – 47.541, S – 0.202; # 3 (Сакен) Ni – 49.965, Fe – 0.788, Co – 0.785, Cu – 0.166, Ag – 0.083, Rh – 0.072, Pt – 0.028, Ru – 0.024, As – 47.418, S – 0.116; # 4 (Сакен) Ni – 51.187, Co – 0.813, Fe – 0.322, As – 48.149, S – 0.141 (микронзондовый анализ на MS-46 Cameca). Содержания ЭПГ на уровне 0.03-0.50 вес.% известны лишь для маухеритов рудника Пайп и месторождений Садбери в Канаде [5].

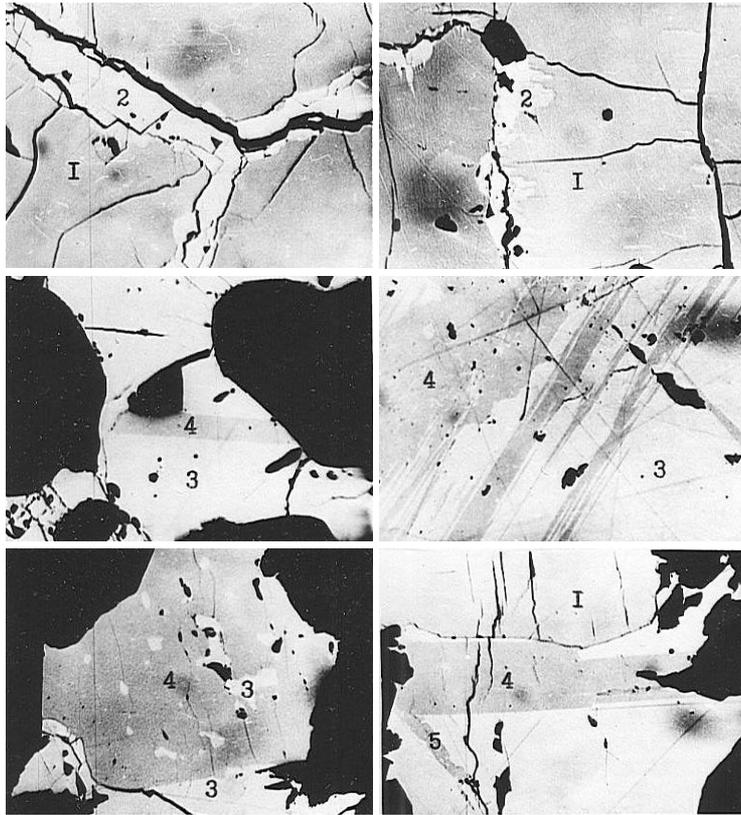


Рис. 2. Взаимоотношения главных сингенетических сульфидов: 1 – пирротин, 2 – пентландит, 3 – халькопирит, 4 – кубанит, 5 – маккинавит, черное – силикаты. Аншлифы, размер кадра ~ 0.5 мм

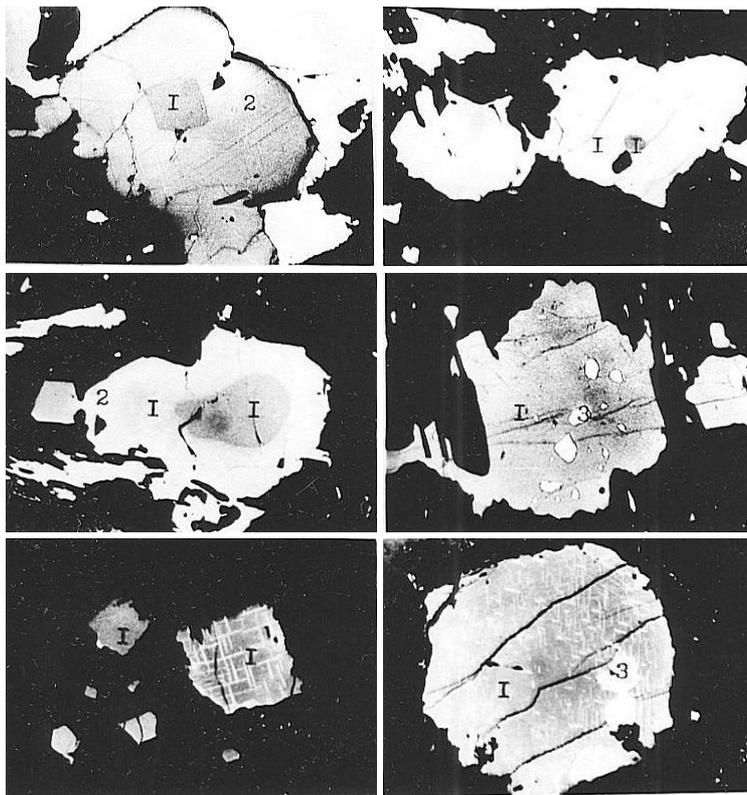


Рис. 3. Взаимоотношения сингенетических сульфидов и оксидов: 1 – хромшпинелид, 2 – титаномагнетит, 3 – сульфиды; пластинки в хромшпинелиде и титаномагнетите – ильменит, черное – силикаты. Аншлифы, размер кадра ~ 0.5 мм

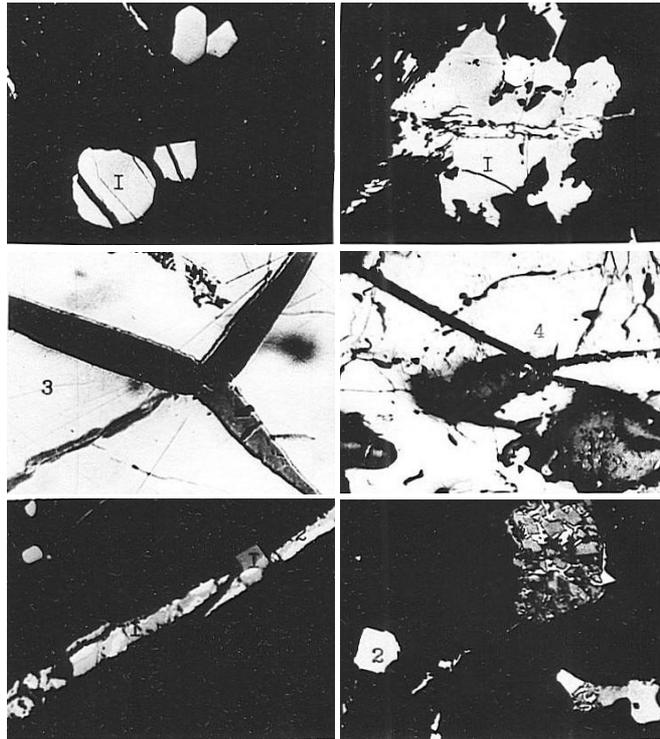


Рис. 4. Взаимоотношения эпигенетических сульфидов и оксидов: 1 – магнетит, 2 – пирротин, 3 – халькопирит, 4 – пентландит, черное – силикаты. Аншлифы, размер кадра ~ 0.5 мм

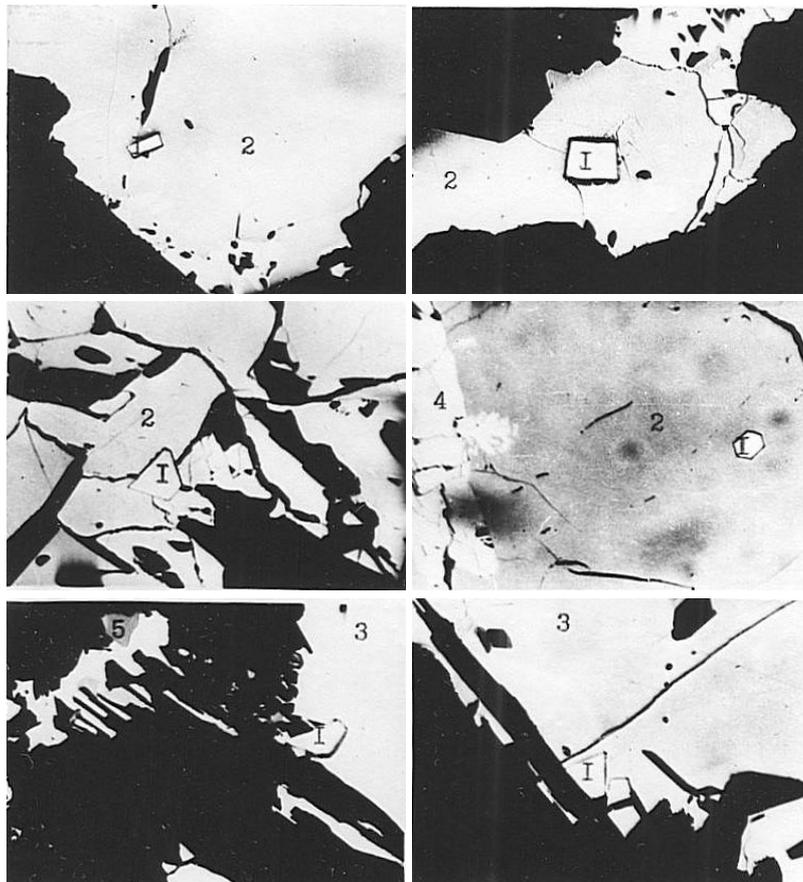


Рис. 5. Взаимоотношения Ni- кобальтина с главными сульфидами: 1 – Ni-кобальтин, 2 – пирротин, 3 – халькопирит, 4 – пентландит, 5 – сфалерит, черное – силикаты. Аншлифы, размер кадра ~ 0.5 мм

Все перечисленные минералы – носители ЭПГ чрезвычайно мелкие – от единиц до первых сотен микрон – и доступны лишь для микрозондового анализа. Относительно Ni-кобальтинов высказано подтвержденное автором наблюдение [1-3], что наибольшие содержания ЭПГ приурочены к центральным частям крупных идиоморфных кристаллов. Автором установлено также, что содержания ЭПГ в Ni-кобальтинах из рудной линзы в подстилающих гнейсах обычно низкие. Это указывает на незначительный перенос ЭПГ при метаморфизме. Все эти наблюдения следует иметь в виду при дальнейшем технологическом изучении руд Карикъявра.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Дистлер В.В., Лапутина И.П. Сульфоарсениды никеля и кобальта, содержащие платиновые металлы // Докл. АН СССР. 1979. Т. 248. № 3. С. 718–721.
2. Дистлер В.В., Лапутина И.П. Необычная ассоциация минералов платиновых металлов из расслоенного габбро-норит-лерцолитового массива на Кольском полуострове // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1981. № 2. С. 103–115.
3. Дистлер В.В., Генкин А.Д., Гладышев А.Д., Филимонова А.А. Новые данные о генезисе медно-никелевого и платинового оруденения // Проблемы петрологии, минералогии и рудогенеза. М.: Наука, 1983. С. 43–46.
4. Нерадовский Ю.Н., Кузнецова А.С., Пахомовский Я.А. О самородном висмуте и других минералах в медно-никелевом рудопроявлении Карикъявр (Кольский полуостров) // Зап. ВМО. 1982. № 5. С. 552–556.
5. Cabri L.J., Laflamme J.H.G. Mineralogy and distribution of PGE in mill products from Sudbury // Proc. 2<sup>nd</sup> Int. Congress on Applied Mineralogy. - Los Angeles, Febr. 22-25, 1984. P. 911–922.

## МНОГОФАКТОРНАЯ ОЦЕНКА ТЕХНОЛОГИЧНОСТИ КВАРЦЕВОГО СЫРЬЯ ПО СФЕРАМ ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬЮ (ФРАГМЕНТ)

*Морохов В.А.*

ФГУП «ВНИИСИМС», г. Александров Владимирской обл.

В порядке констатации известных специалистам сложившихся реалий приведём основные из них, в той или иной мере определяющих оценку состояния сырьевой базы высококремнеземистого, преимущественно кварцевого, сырья РФ [2, 5].

Запасы кварцев и кварцитов, учтённых Государственным балансом РФ, были разведаны в течение последнего 30 – 40 - летнего периода. В последующие годы на большинстве эксплуатируемых объектов в процессе понижения очистных работ произошли закономерные, свойственные практически всем месторождениям твёрдых полезных ископаемых, изменения качественных характеристик сырья (фазового состава минералов, физико-механических и петрофизических свойств, концентраций элементов-примесей и т.д.), определяющих в своей совокупности его технологичность. Отметим также, что на протяжении этого же периода «с нарастающим итогом» происходило изменение требований потребителей к качеству производимых горнорудными предприятиями продуктов-концентратов, их стоимостных характеристик, как правило в сторону удорожания, динамики добычи и потребления, усложнения технологий обогащательного передела, увеличения ассортимента, потребностей промышленности по стране в целом и по отдельным регионам. Научно-технический прогресс расширяет и увеличивает запросы различных отраслей промышленности в изделиях из высококремнеземистого сырья, тем самым пополняя список объектов деятельности вовлечением в сферу освоения его «нетрадиционных» разновидностей [10, 12, 13].

Сырьевые объекты отличаются генезисом, текстурными и структурными особенностями полезного ископаемого, его примесным составом, ассоциативной приуроченностью к другим минеральным группам и пр. Дифференциация по совокупности типоморфных признаков определяет не только генетическую принадлежность полезного ископаемого, но также его поликомпонентность и технологичность. По сути каждая разновидность высококремнеземистого сырья – горный хрусталь, жильный и гранулированный кварц, кварциты, кварцевые песчаники, мономинеральные кварцевые и полимиктовые пески, кварцсодержащие руды некоторых металлов и пр. – является природным технологическим типом. Заметим, что строгие качественные ограничения к «исходному» природному сырью, т.е. полезному ископаемому (кремнезёму), отсутствуют. Исключением из всего списка является горный хрусталь, участки кристаллов которого, лишённые трещин, свиелей, включений, двойников и пр., прошедшие механическое обогащение, рассматриваются в качестве промежуточных промышленных продуктов для пьезо- и оптических изделий [4, 6].

Для всех прочих основным доминирующим параметром является минеральный состав, где основной полезный компонент – кремнезём – в различных формах проявления. Очевидно не очень строго, на понятийном уровне, исходя из конкретно сложившихся определений, под аналогами полезных компонентов, извлекаемых из

полезного ископаемого (кристаллосырья, кварцевого сырья и пр.) всех генетических разновидностей, следует понимать промпродукты (концентраты) определённых фракций (монообласть, кусок, крошка, крупка, мука), содержащие допустимые предельные концентрации лимитируемых минеральных и элементов-примесей, газо-жидких и твёрдых включений, стандартизированных ГОСТами, ОСТАми, ТУ и СТП добывающих и потребляющих предприятий. Кроме этого, в качестве потенциального полезного компонента следует рассматривать кремний – элемент IV группы табл. Д.И. Менделеева.

Размерность фракций концентратов, качественные характеристики промпродуктов, а также их использование промышленностью (утилизация) определены эмпирическим путём на основании опытных плавок, конструкторских и технологических особенностей плавочных процессов, соответствия ТУ при гидротермальном синтезе. В связи с последними замечаниями понятия «полезное ископаемое, полезные компоненты» для высококремнеземистого сырья не являются строго однозначными типа «для варки, для плавки, для оптического стекловарения и т.д.». Они лишь означают последующий этап «утилизационного передела» и меняются в зависимости от потребностей промышленности, развития техники добычи, создания ресурсосберегающих технологий. Но в большинстве своём прослеживается так называемая «монокомпонентная» ориентация на производство кварцевой крупки, обязанная своим появлением требованиям промышленности в «особо чистом» кварцевом концентрате, потребности в котором растут ежегодно с нарастающим итогом, равно как и цены [14]. Следует отметить, что стоимость крупки сверхглубокого обогащения (J6 - J8 по международной классификации) сопоставима с ценой редкометальных, в частности Ta – Nb, концентратов. Поэтому понятием возникший бум на ряде кварцедобывающих предприятий с переходом на «монокомпонентное извлечение» крупки при сохранении, по сути, прежнего уровня технической оснащённости и схем обогатительного передела.

В порядке констатации необходимо отметить, что в последние 1.5 – 2 десятилетия значительные партии концентратов, поставляемые заводам-потребителям, по целому ряду свойств не отвечают существующим ГОСТам и ОСТАм. Более того, это становится правилом. Для приведения этих продуктов в соответствие со стандартами предприятий (СТП) практически на каждом из них созданы доводочные обогатительные линии, работающие по более сложным и глубоким, чем у поставщиков сырья, схемам [20, 22]. Эти схемы, со временем ужесточаются, поскольку не рассчитаны на постоянно меняющиеся свойства промпродуктов [13, 15, 16].

В связи с ужесточением требований промышленности, в частности регламента качества к концентратам для плавки по химическим и физическим свойствам, содержаниям элементов-примесей (ЭП), а, соответственно, падением стоимости поставляемых сырьевых продуктов и росте их себестоимости при переделе, запасы отдельных объектов из разряда активных перешли в категорию недостаточно изученных [24]. Вместе с тем ассортимент изделий, при выпуске которых происходит утилизация кварцевой крупки, возрос к настоящему времени до нескольких сотен наименований [14]. Эта тенденция роста, особенно в наукоёмких производствах, продолжает увеличиваться. Таким образом, в «кварцевой отрасли» возникли и продолжают появляться проблемы, обязанные своим возникновением как геологическим (нет технологической типизации сырья, недостаточно изучены вопросы изменчивости качества сырья в недрах, не реализована в большинстве случаев селекция запасов по совокупности свойств и т.д.), так и технологическим факторам. К последним следует отнести отсутствие рациональных схем обогащения и очистки. В качестве основного негативного итога влияния этих двух факторов является исключительно нерациональное отношение к природным ресурсам [17, 18]. По исследованиям и оценкам Г.И. Крыловой (2000г.) при переделе сырья в крупку суммарные потери составляют 80–90% (табл. 1). Суммируя вышесказанное по поводу «проблем» можно утверждать, что они обязаны своим возникновением нарушению принципов и условий фиксированной по времени стандартизации сырья начиная от разведки и заканчивая эксплуатацией месторождений. Сопровождающим стандартизацию этапом работ является унификация, т.е. введение единообразия (с определёнными допусками) как на совокупность параметров, характеризующих тип, вид сырья, так и на их величину, исходя из понятий эквивалентности измеряемых свойств в кластере, классе, таксоне. Под стандартизацией в данном случае следует понимать правила установления наиболее эффективного обеспечения единообразия [15].

Например, требования стандартов к сырьевым продуктам плавочного назначения весьма жёсткие как по содержанию минеральных и элементных примесей, так и его газо-жидким или водным компонентам. Для наиболее чистых из них и наиболее дефицитных разностей содержания суммы элементов-примесей (ЭП) не должны превышать 20 – 30 x 10 – 4% (ppm), минеральных – менее n x 10 – 3%, газонасыщенности – менее 40 – 80 ppm. По совокупности численных значений приводимых параметров подобные кварцы пригодны к использованию как в качестве «варочного» сырьевого продукта, так и в качестве шихты для гидротермального синтеза [11]. Однако, указанное признаковое пространство произвольно сужено технологическими ограничениями, поскольку для шихтового кварца важны параметры петрофизических и физико-механических свойств сырья, т.к. их уровень определяет растворимость в гидротерме и, как следствие, плавочные свойства кварца.

Таблица 1

Потери кварцевого сырья для плавки при операциях добычи и передела (по Г.И. Крыловой)

Номенклатура потерь	Оценки уровней потерь, %			Причины потерь	
	По РФ: х/пределы		По технологии США для «J»	Генетические	Технические
	Фактические	Реально возможные			
1	2	3	4	5	6
Потери при добыче:					
Отработка приконтактных зон (0.2 – 0.3 м мощностью)	$\frac{4}{2 - 9.4}$	2 – 3	нет данных	++	+*
Переизмельчение в процессе БВР Просыпания при добыче и транспортировке	$\frac{15}{8 - 20}$	<10	- « -	+	++
	2 - 3	1 – 1.5	- « -		++
Потери при переделе:					
Дробление и грохочение: сухое:	$\frac{>60}{50 - 93}$	<40	9.5 (по кускам 2.5 см)	+	++
	22 – 30	<25		+	++
мокрое:					
Термодробление	$\frac{15}{5 - 26}$	5 – 7	**	+	++
Электрогидравлическое импульсное	до 41	?7 – 8	-	+	+
кускового материала:	$\frac{70}{45 - 95}$	<45	-	++	
Классификация: рассев крупки на рабочие фракции	до 30	20 – 25	>20	+	+
Сепарация крупки: фото «сортексная»	$\frac{35}{20 - 85}$	<15 – 20	-	+	++
магнитная	$\frac{5}{1 - 8}$	<5	20 – 25	+	++
электростатическая	$\frac{>5}{3 - 10}$	<5	-?	+	++
лазерная	2 – 10	<2 ?	-	+	+
Флотация крупки Ø 0.1 – 0.4 мм	$\frac{35}{20 - 50}$	<20	до 50	+	+
1	2	3	4	5	6
Химическая или кислотная обработка и очистка крупки	5 – 12.5	<5	+	++	++
Общие фактические потери:					
27 – 37 операций: гранулированный жильный кварц	80 – 95	>80	-	++	+
12 – 19 операций: крупнозернистый жильный кварц	82 – 85	60 – 70	>80 – 98	+	++
8 – 12 операций: горный хрусталь /синтезиро- ванные кристаллы/	30 – 40 42 – 67	<30/40	?	+/?	+/?

Примечание: \* - существенная (+) и основная (++) доли потерь; \*\* - операции не применяются (-).

Очевидно, что для оценок качества сырья и определения сферы его использования важно знать не только валовые составы полезного ископаемого, но также форму вхождения элементов-примесей (ЭП). Примеси из минеральных фаз или реликтовых включений минералообразующих сред (упрощённо – ГЖВ) могут быть отнесены к неструктурным. Относительно успешно они выводятся из подвергнутого обогатительному переделу сырья. Экстракция элементов-примесей при обогащении, как правило, затруднена, более того при дальнейшем плавочном переделе они унаследуются стёклами или монокристаллами в процессе гидротермального синтеза [24, 27].

Из перечня технологических процессов горного производства, определяемого комплексом физических свойств полезного ископаемого, наибольший интерес, применительно к месторождениям высококремнеземистого сырья и поставленным задачам исследований, представляют процессы разрушения, т.е. дробления и измельчения. Систематизированные замеры физических свойств и вещественного состава (объекта труда, полезного ископаемого) определяют как режимы внешнего воздействия, так и ожидаемые результаты. Так, например, основной результат, получаемый на стадиях дробления и измельчения – экстрагирование зёрен кварца и, частично, включений с их последующей сепарацией и фракционированием концентратов. Здесь очевидна связь итоговой составляющей этого процесса: «чистота» получаемого концентрата зависит от размерности фракции. Она (размерность) должна быть, с одной стороны, оптимальной для последующего утилизационного, т.е. плавочного, передела, а с другой способствовать максимально возможному «уносу» кристаллизационной воды и ЭП.

Природа направленного избирательного разрушения кремнезёма транскристаллитная (внутри зёрен) и интеркристаллитная (межзерновая). Интенсивность его проявления зависит как от внешних факторов воздействия, так и прочностных особенностей сырья. Под последними следует понимать совокупность уровней дефектности кристаллической решётки отдельных зёрен и их агрегатов, а также концентраций, формы, вида включений, т.е. от степени «гетерогенности» отдельных структурных элементов полезного ископаемого [28, 29].

Одним из теоретических обоснований определения последствий воздействия процесса дробления (измельчения) на минеральное сырьё является так называемый эффект Ребиндера (РЭ) [23]. Доказанная экспериментально суть его – адсорбционное понижение прочности минерального сырья и поверхностей индивидуумов (кусков, зёрен, крошки) по стадиям измельчения, облегчающего их деформацию и разрушение (в т.ч. переизмельчение!) вследствие обратимого физико-химического воздействия среды. Его негативное последствие – увеличение доли потерь от переизмельчения. Очевидно, что наиболее интенсивно РЭ проявляется при переработке молочно-белого кварца, о чём можно судить по оценкам сырьевых потерь, достигающих 40–60% (табл.1). В качестве одного из способов их снижения можно рассматривать изменение «физики» процесса, например переход от дробления раздавливанием на истирание. Технически (и технологически) это может быть реализовано заменой щековых дробилок с одной подвижной щекой на дробилки с двумя подвижными щеками, а также, возможно, на конусные или валковые.

Одной из используемых на практике характеристик сопротивляемости горных пород (и минералов) технологическому разрушению как известно, является коэффициент крепости  $f$  по шкале проф. Протодьяконова. В первом приближении он пропорционален пределу прочности породы при сжатии ( $\sigma_{сж}$ ). В простейшем случае его величина может быть определена эмпирически по значению  $\sigma_{сж}$ . [19]. Как уже упоминалось выше, основные потери кварцевого сырья связаны с процессами дробления при производстве крупки. Но, по сути, никем из исследователей не приведена классификация сырья различных генетических типов по твёрдости и дробимости. Подобные классификации существуют для руд металлов. Например, по дробимости минеральное сырьё (руда) классифицируется на пять классов: от высшей степени труднодробимого до легкодробимого. Классификация по твёрдости насчитывает девять градаций [19, 23]. Очевидно, что показатели твёрдости и, соответственно, дробимости кварцевого сырья, определяются интенсивностью газонасыщенности, водонасыщенности и примесным составом в виде газовойжидких, твёрдых неструктурных и структурных включений [22]. И.Л. Комовым и М.И. Самойловичем установлены различия в твёрдости кристаллов кварцев, принадлежащих различным генетическим типам [9]. Ими приводится зависимость между температурой образования кварцев и их твёрдостью: наибольшей твёрдостью обладают низкотемпературные кварцы. Последние характеризуются и относительно меньшим примесным составом. Между содержанием элементов-примесей (ЭП) в кристаллическом кварце и твёрдостью также существует определённая связь: при увеличении содержания алюминия (и, соответственно, компенсирующих ионов натрия, лития, водорода) прочностные свойства кристаллов уменьшаются [9]. Мы отнюдь не склонны автоматически переносить приведённые выше авторские оценки зависимостей параметров, свойственных кристаллическому кварцу, на его жильные разновидности, но не исключаем возможных тенденций их существования на эвристическом уровне. Последние замечания приводят к выводу о том, что система признаков пространства, которой обычно оперируют при описании объекта деятельности в «кварцевой отрасли» специфически ограничена. Она, эта система, определяется прежде всего собственно содержанием  $\text{SiO}_2$ , дифференцированными уровнями концентраций элементов-примесей (ЭП) и их суммой ( $\Sigma$  ЭП), а также «природой» (структурные – неструктурные), «структурой» ПИ (стекло, гранулы), показателями газонасыщенности (ГН) или, иначе, содержанием высокотемпературной воды, коэффициентом светопропускания (КСП), оценивающим уровень замутнённости кварцев в зависимости от концентраций ГЖВ. При этом следует подчеркнуть, что связь между отдельными показателями качественных характеристик сырья и качеством производимых продуктов (концентратов) достаточно условна.

Располагая списком более двухсот публикаций, посвящённых геологии месторождений кварцевого сырья и технологии его обогатительного передела, отметим, что, в большинстве своём, эти работы формируют две подсистемы признаков пространства (кварц, кварцевое сырьё, высококремнеземистое сырьё,

кварциты и т.д.) – геохимическую и минералогическую [11]. Вместе с ними, исходя из основной целевой функции, означенной в названии статьи, система «руда», «полезное ископаемое» обязательно должна включать в качестве дополнения подсистемы петрофизики и горного производства [геол. сл.]. Несмотря на кажущуюся исключительную разнородность процессов и описывающих их параметров, формирующих признаковое пространство в целом, эта система должна рассматриваться в качестве интегральной функции, образующей объекты «руда», «полезное ископаемое». Наиболее целесообразно формирование этой системы следует рассмотреть как единый процесс качественного изменения во времени на материале ограниченной выборки индивидуумов (кусков) полезного ископаемого, объединённых в эквивалентную группу условиями эксперимента. В частности, комплекса физико-химического и физико-механического направленного («активного» по В.И. Ревнивцеву) воздействия на минерал (кварц). В реализации эксперимента принимали участие Г.И. Крылова, С.Д. Шмелёв, О.Л. Журавлёва, Н.Г. Порохня, О.В. Савина.

Последовательность выполняемых операций определяется следующим образом:

1. Из трёх партий шихты (жильный кварц мест. Желанного), предназначенных для осуществления перекристаллизации в условиях промышленного производства (гидротермального синтеза) на ростовом оборудовании ВНИИСИМС, были случайным (в статистическом смысле) образом отобраны 18 кусков с размерами по максимальному измерению 50–60 мм.

2. От этих кусков были отобраны сколы, материал которых подвергся измельчению и исследованию в химико-аналитической лаборатории ВНИИСИМС по стандартной схеме определения элементов-примесей. Оценки результатов химических анализов ранее проведённых этой лабораторией фактически подтвердили аналогию соответствия партий шихты 2-му и 3-му сортам ТУ 41 - 07 - 014 - 86 (12 кусков по  $\Sigma$  ЭП отнесены ко 2-му, 3 куску – к 3-му). Заметим, что по принадлежности ко 2-му сорту ТУ оказалась также шихта бразильских месторождений, которая была использована ранее в проведении промышленных циклов, но при стандартизированных параметрах синтеза её растворимость оказалась практически нулевой.

3. После завершения ростовых циклов и съёма продукции из корзин с остатками шихты были отобраны три куски из партий, прошедших весь цикл «гидротермального воздействия», но, тем не менее, визуально не затронутых процессами растворения. Вместе с 4-мя кусками бразильского кварца эти три, при очень близких значениях  $\Sigma$  ЭП, позволяют их включить в исследуемую выборку и формально рассматривать (по этому показателю) в качестве однородной, т.е. эквивалентной.

4. Из опилов синтезированных кристаллов кварца, прошедших разбраковку, были отобраны шесть кусков примерно той же размерности, что и куски шихты жильного кварца. По  $\Sigma$  ЭП эти образцы кристаллического кварца соответствовали 1-му сорту ТУ, отличаясь несколько (в единицах ppm) повышенными содержаниями щелочных ЭП (K, Na, Ca, Li). Формально, как состоящие практически нацело из SiO<sub>2</sub> и имеющие достаточно относительно близкие значения  $\Sigma$  ЭП, а именно в 5–7 раз ниже, чем в шихте (в ppm), их можно рассматривать в исследуемой выборке, как принадлежащие отдельному кластеру.

5. Из объединённой выборки в 34 куска были выпилены пластины, которые подверглись определению петрофизических и физико-механических свойств. Определения были выполнены на кафедре полезных ископаемых рудно-петрографической лаборатории МГУ по методике В.И. Старостина [25, 26] и при его консультационной поддержке. Упругие и акустические характеристики измерялись на установке УЗИС – ЛЭТИ (ультразвуковой измеритель скорости) с последующей обработкой результатов на ВЦ МГУ по стандартным программам. Физико-механические свойства, в частности коэффициент крепости по Протодьяконову  $f$ , определялся путём точечных воздействий и замеров  $\sigma_{сж}$  на дефектометре в лаборатории физических исследований ВНИИСИМС [19].

Таким образом, признаковое пространство было пополнено параметрами, характеризующими упругие свойства кварцев (коэффициент Пуассона, модуль Юнга, модуль сдвига, модуль всестороннего сжатия, акустическая жёсткость, температура Дебая, плотность) и их сопротивляемость технологическому разрушению (коэффициент крепости  $f$  и категория крепости по Протодьяконову) [19]. Между параметрами, принадлежащими различным подсистемам признакового пространства, как уже упоминалось выше, существует значимая корреляционная связь. Её, очевидно, следует рассматривать как оценку отношений между этими подсистемами на уровне строения дискретных замеров, т.е., в нашем случае, кусков. Это достаточно глубокий уровень детализации системы, определённый технологией расчленения структуры объекта (рудного тела месторождения) до получения аналога полезного компонента (куска).

Под решением задачи классификации кварцев на технологические типы следует понимать установление правил отнесения индивидуумов (кусков) к одной или нескольким группам (типам, категориям) на основании некоторого числа характеристик и построения описания этих групп. Способ решения задачи классификации, как методически оправданный, состоит из нескольких этапов не только с точки зрения формальной их организации, но и с позиций «внутренней», генетической логики:

- отбора из множества признаков, используемых для описания объекта, одного, который должен быть положен в основание классификации (см., например, типизацию кварцев по типоморфным особенностям,  $\Sigma$  ЭП, и т.д.),

- разбиение множества объектов (кусков) на группы в соответствии со значениями данного признака и определением среднего результирующего значения или моды в каждой группе,
- объединение или разбиение групп объектов на подклассы по второму признаку и т.д. в соответствии с градациями первого признака [7].

Отметим основной принцип любой классификации, состоящий из двух положений: а) в один класс объединяются объекты, сходные между собой в некотором смысле; б) степень, уровень сходства между объектами, принадлежащими к одному классу должна быть больше, чем степень сходства у таковых, относимых к разным классам. Понятно, что оптимальность группировки в соответствии с указанным принципом должна быть обеспечена наибольшей однородностью внутри кластеров и сохранять наибольшее различие между ними.

Описанные приёмы относятся к так называемым кластер-процедурам. В алгоритмах кластер-анализа совместно с задачей оптимизации разбиения реализуется идея образования классов по принципу выделения сгущений-участков с наибольшей концентрацией точек в рассматриваемом пространстве (см. рис. 1,2). Под кластерами, таким образом, понимаются группы близко расположенных, тесно связанных друг с другом элементов по значениям комплексов признаков. Введение подобного формального определения сходства (близости) между объектами-элементами множества  $U$ , т.е. кусками кварца, составляющими исследуемую выборку, соответствует заданию в нём некоторой топологии. В связи с последним сформированное признаковое пространство превращается в топологическое.

Для понимания утверждения логичности реализации последующих процедур введём несколько понятий и обозначений. Так множество всех кусков кварца – носителей информации,  $U = \{u_j\}$ , будем считать конечным с объёмом  $N$ . Каждый кусок  $u_j \in U$  обладает числом степеней свободы  $m$ , равным числу признаков, с помощью которых его можно описать. Таким образом этот каждый «кусок»  $u_j$  как элемент множества  $N$ , может быть описан с помощью  $m$ -мерной случайной дискретной величины  $x_j = (x(1), x(2), \dots, x(m))_j$ , при этом под  $x_j(k \in m)$  понимается результат измерения  $k$ -го признака на  $j$ -м куске. Каждый признак  $x_i(k)$  может иметь  $l(k)$  градаций, где под градацией следует понимать  $i$ -й интервал по делящему признаку, внутри которого результирующие значения признаков будем считать эквивалентными (отношение эквивалентности – бинарное отношение, которое рефлексивно, симметрично и транзитивно).

Исходя из ограниченности исследуемой выборки и достаточно высоком уровне изменчивости всех задействованных для её описания параметров, в качестве основного классификационного признака использована температура Дебая ( $\Theta$ ). Объективность выбора объясняется наименьшим уровнем её изменчивости среди всех прочих («геохимических», петрофизических, физико-механических). Это некоторая константа вещества, характеризующая связь между его теплоёмкостью и коэффициентом упругости. Используется в качестве параметра устойчивости структуры [26]. Отклонение расчётных значений температур Дебая от стандартизированных является свидетельством изменённости структуры образца данной литологической или минеральной разновидности (например, фазовому переходу), что, в свою очередь, претендует на генетическую принадлежность этого делящего признака.

Важную роль в реализации процедур играет определение кластера. Назовём точку  $A$  – центр сферы радиуса  $r$  – точкой сгущения типа  $(r, k)$ , если в данную сферу попадает не менее чем  $k$  ( $k > 0$ ) точек. В связи с тем, что сформированное признаковое пространство является пространством с «плохой» структурой, необходимо логическое осмысление процедуры выбора  $r$ . Выше приводилась схема отбора образцов (кусков). Это исключительно «дискретная» процедура, равно как дискретными следует считать замеры всех признаков. На основании последнего, а также в связи с природной изменчивостью в распределении признаков, значительная их часть (а для исследуемой выборки практически все) образует так называемые «размытые» множества (наглядно это видно на рис. 1 и 2), затрудняющие процедуру классификации. Как видно распределение точек в пространстве, определённом парой признаков (температурой Дебая и модулем Юнга, температурой Дебая и удельным волновым сопротивлением) неравномерно по плотности. В алгоритме кластер-анализа, работающего «человекоподобным» образом, находятся более плотные кластеры типа  $(r$  и  $k)$ . Наиболее удобной и оправданной для подобных построений мерой сходства является Евклидово расстояние ( $d_{ij}^2$ ):

$$d_{ij}^2 = \sum_{k=1}^m |x_i(k) - x_j(k)|^2,$$

где  $x_i$ ,  $x_j$  в данном случае могут рассматриваться в качестве координат объектов (признаков), центрированных относительно их средних значений в выделенных совокупностях. В качестве критерия эффективности разбиения процедур кластер-анализа был использован функционал  $I(g)$  [7]. Оптимальным, в смысле разбиения, является приводимый ниже вариант, соответствующий интервалам группирования по основному делящему признаку.

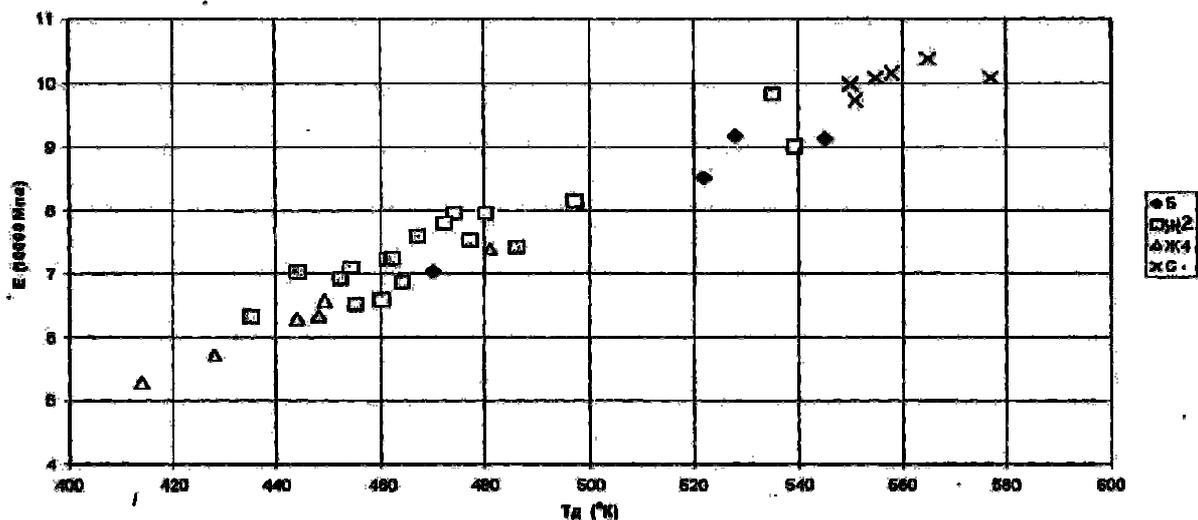


Рис. 1. Точечный график корреляционной зависимости между значениями модуля Юнга (ордината) и температурой Дебая (абсцисса) Б - бразильский кварц; Ж2 - кварц м. Желанное марки КЖ-2; Ж4 - кварц м. Желанное, не соответствующий марке КЖ-3; С - синтетический кварц

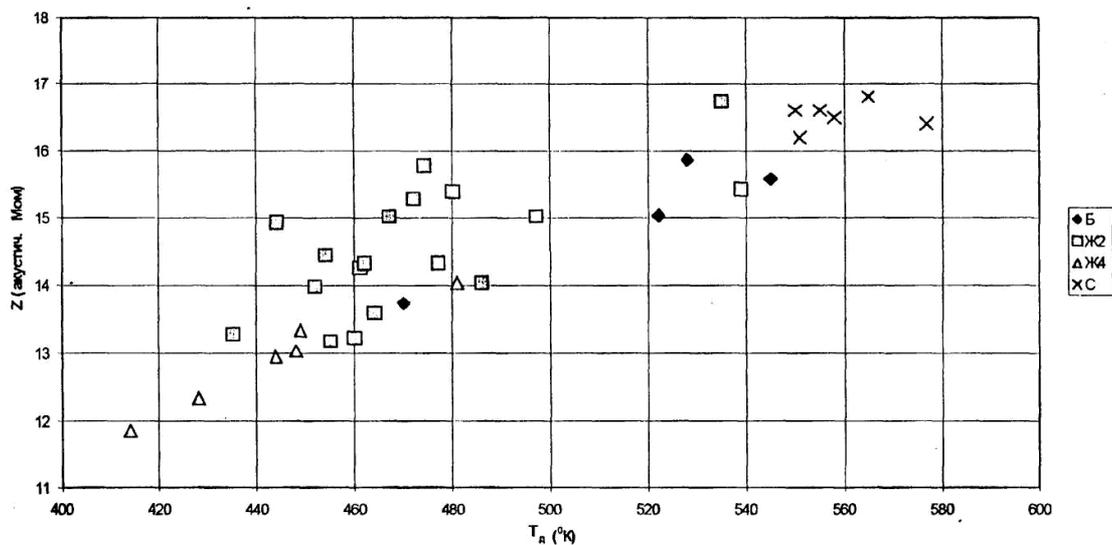


Рис. 2. Точечный график корреляционной зависимости между значениями удельного волнового сопротивления (ордината) и температурой Дебая (абсцисса). Условные обозначения: см. рис.1.

Приводимое в табл. 2 описание типов кварца в куске по совокупности элементов структуры признакового пространства (столбец 10), с соответствующими потенциальными оценками технологичности, следует рассматривать лишь в качестве одного из возможных вариантов геолого-технологической классификации на означенном элементном уровне. Включение в исследуемую выборку кусков из опилов кристаллического кварца имеет под собой следующую аргументацию. Исходным сырьевым материалом (шихтой) для его получения является жильный кварц месторождения Желанное, определённая (значительная) доля (объёмная, весовая) которого при заданных стандартных условиях гидротермального синтеза (РТ) растворяется и переотлагается на затравках.

Процесс реализуемого в автоклаве массопереноса  $\text{SiO}_2$  сопровождается новообразованиями не только в структуре сырьевого продукта с частичной низкотемпературной кристобалитизацией [1], но и значимым (в 5–10 раз) уменьшением концентраций элементов-примесей. Следовательно, гидротермальный синтез может рассматриваться в качестве одной из операций обогащительного передела, по своей природе очень близкой отдельным технологиям гидрометаллургии.

Утилизация отходов производства гидротермального синтеза (опилов, брака) при стандартизированных параметрах процесса оказывается неэффективной из-за ограниченной растворимости перикристаллизованного материала (по сравнению с шихтой жильного кварца). Это является одним из доказательств

«упорности», т.е. повышенной сопротивляемости на внешнее воздействие. Примесный состав ИКК значительно ниже (в 4–5 раз по  $\Sigma$  щелочных ЭП и в 2–3 раза по содержанию Al) по сравнению с жильным кварцем. Очень близки по совокупности значений основных показателей (по  $\Sigma$  ЭП, петрофизическим и физико-механическим свойствам) к синтезированному бразильский кварц и не затронутые растворением разновидностями жильного кварца месторождения Желанного. Незначительные отличия по примесному составу в этой группе имеет бразильский кварц в связи с несколько (1.2–1.5 раза) повышенным содержанием Al. Дальнейшая оценка технологических особенностей кварца типа А была продолжена исходя из предположений о его возможной принадлежности к использованию в виде другого аналога полезного компонента – крупки. С этой целью две группы отходов (опилов) весом 300 и 400 кг были подвергнуты дальнейшему обогащению, включавшем термодробление, измельчение, классификацию, сепарацию и пр., на одном из заводов г. Гусь Хрустального до получения фракции 0.1–0.4 мм. Химический анализ первой партии крупки показал сравнительно повышенное содержание суммы щелочных ЭП (до 60 ppm). В связи с этим было принято решение изменить тонину измельчения второй партии до фракции 0.1–0.28 (0.25) мм. Содержания суммы щелочных ЭП в этой партии крупки составило 0,4 - 4 ppm, алюминия – 2 ppm. Выход крупки по обеим партиям достигал 80–85%, что, в свою очередь, являлось косвенным доказательством высокого уровня однородности материала по совокупности признаков. По  $\Sigma$  ЭП эта крупка соответствует маркам J5 – J6.

Таблица 2

Вариант геолого-технологической типизации кварцевого концентрата (в куске), используемого в качестве шихты для гидротермального синтеза

Тип шихты	Параметры								Качественная характеристика и оценка технологичности
	примесный состав, $n \cdot 10^{-4}\%$			петрофизические и физико-механические свойства					
	Сумма ЭП пределы среднее	В том числе сод. Al пределы среднее	В т. ч., Эсод. щелочей (K, Na, Ca, Li) пределы среднее	Темп. Дебая, градус пределы среднее	Акусти- ческая жест- кость пределы среднее	Модуль Юнга пределы среднее	Кате- гория крепос- ти по Прото- дья- конову	Козф. крепости по Прото- дья- конову, $f$	
А	<u>55–100</u> (70)	<u>6–36</u> (17)	<u>40–60</u> 50	<u>520–550</u> (535)	<u>15–17</u> (16)	<u>8.5–10</u> (9.2)	I – II	19–17	Шихта кварцевая в куске по шкале проф. Протодьяконова в высшей степени жёсткая, упорная, с близкими к ТУ показателями концентраций элементов-примесей, в частности суммы щелочей и алюминия, с крайне ограниченной растворимостью при $P < 1000$ атм, нетехнологичная для гидротермального синтеза, но пригодная для перевода в крупку и последующего – в стекло повышенной термостойкости.
Б	<u>40–80</u> (50)	<u>8–50</u> (19.5)	<u>30–40</u> (35)	<u>440–500</u> (470)	<u>13–15.5</u> (14)	<u>6.5–8.2</u> (7.2)	II	15–12	Шихта кварцевая в куске по шкале проф. Протодьяконова жёсткая, с относительно пониженными содержаниями элементов-примесей, но с несколько повышенным содержанием алюминия, технологичная для гидротермального синтеза кварца в условиях стандартизированных значений $P, V, T$ , соответствующих типу сосуда.
В	<u>30–60</u> (40)	<u>17–30</u> (23)	<u>20–30</u> (25)	<u>415–435</u> (425)	<u>12 – 13.5</u> (12.5)	<u>5.3 – 6.3</u> (5.8)	II – III	12 – 10	Шихта кварцевая в куске, по шкале проф. Протодьяконова крепкая, с соответствующим ТУ уровнем концентраций элементов-примесей, наиболее технологичная для гидротермального синтеза, а технологических отходов – для производства кварцевой крупки, кварцевого стекла, продуктов наплава для волоконной оптики.
Г	<u>6–11</u> (9)	<u>1.5–6.8</u> (3.8)	<u>4–6</u> (5)	<u>550–580</u> (565)	<u>15.5–17</u> (16.5)	<u>9 – 10.5</u> (9.9)	I - II	20–18	Кварц кристаллический синтезированный по шкале проф. Протодьяконова в высшей степени крепкий с ограниченным количеством концентраций элементов-примесей, пригодный для изделий пьезотехники и оптики, технологические отходы и брак производства которого могут быть использованы для получения особо чистой крупки с дальнейшей утилизацией в технологиях особо чистого термостойкого кварцевого стекла и промпродуктов наплава для волоконной оптики

Эксперименты по оценкам плавочных свойств концентрата из ИКК были проведены на Подольском химико – металлургическом заводе. На основании полученного заключения и проведённых замеров следует, что её температура плавления (Тпл.) на 100–120° С выше аналогичной для стандартной, получаемой из жильного кварца. Термостойкость наплавленного стекла в изделиях (кварцевых тиглях) в 2.5–3 раза выше, чем в подобных, но наплавливаемых из крупки, получаемой из жильного кварца путём использования комплекса операций преимущественно механического воздействия на минерал. Выскажем предположение, что подобные технологические особенности присущи также природным, не перекристаллизованным разновидностям кварцев, по совокупности признаков оказавшимися принадлежащим 1-му кластеру (тип А). Очевидно, что природное кварцевое сырьё и выделяемые из него как по размерам фракций, так и по  $\Sigma$  ЭП полезные компоненты, обязаны своей неоднородностью свойств, в первую очередь генетическим факторам, необходимость учёта и количественной оценки которых существует при типизации на технологические типы. Подтверждением этому является отмечаемая отдельными авторами зональность в распределении ЭП. Сюда же следует добавить и мотивацию о том, что полезное ископаемое (жильный кварц) большинства месторождений представляет собой «фазовую кремнезёмную смесь» ( $\alpha$ ,  $\beta$  – кварц, кристобалит, тридимит), сохраняющую элементы структуры её составляющих. Поэтому высказываемые отдельными авторами, в частности В.А. Исаевым [8], предложения по включению кристаболитизационного цикла в схему обогатительного передела, очевидно, не являются обоснованными.

Используя принятые в подобных случаях элементы математического истолкования, связанные, в частности, с процедурами аппроксимации диаграмм (экспериментальных кривых), в общем виде можно утверждать, что для определённой доли полезного ископаемого – жильного кварца – на генетическом уровне и для перекристаллизованного – в гидротермальных условиях – достигнуты «асимптотические пределы» растворимости и плавкости. Их использование в качестве шихты для гидротермального синтеза, включая и опилы ИКК, как концентрата, адекватного типу А, при стандартизованных параметрах процесса нецелесообразно из-за их «упорности». Как упоминалось выше, прослеживается аналогия с растворимостью в оценках технологичности этих кварцев и в плавочных испытаниях, при которых доказана их более высокая термостойкость. Привести «долевою» содержательную оценку типа А в запасах жильного кварца месторождения Желанного на основании крайне ограниченной выборки достаточно сложно. (Напомним, что каменный материал был отобран путём изъятия из остатков шихты отдельных кусков после завершения циклов на основании визуальных просмотров). По сугубо предварительным данным количество таких кусков в остатках разных циклов достигало 10–20%.

Тип Б – кварцевая шихта в куске – по совокупности свойств, определяющих кластер, составляет основную часть выборки (рис. 1, 2) и по объёму достигает 50–60%. Этот тип, за исключением нерастворимых при заданных параметрах синтеза кусков, является основным «технологически оптимальным» сырьевым продуктом для гидротермального синтеза.

Тип В – кварцевая шихта в куске – по набору оценок значений петрофизических и физико-механических свойств обладает наибольшей растворимостью в гидротермальных условиях, но относительно повышенными содержаниями  $\Sigma$  ЭП. Весовая доля кварца этого типа в отдельных партиях шихты при изменениях её сортности (от 1-го к 3-му) может колебаться от 20 до 30%, что, в свою очередь, сказывается на качестве кристаллического кварца и его эксплуатационных характеристиках.

Тип Г – это кристаллический кварц, особо чистый, рафинированный, прошедший перекристаллизацию и очистку, по сути своей – сырьевой полуфабрикат для использования в наукоёмких производствах радиотехники, электроники, акустоэлектроники, а также потенциальный промежуточный продукт для волоконной оптики и кристаллического кремния.

Таким образом на основании результатов исследований на ограниченной выборке каменного материала – кварца в куске, предназначенного к использованию в качестве шихты при гидротермальном синтезе, полученных выделением дополнительных, по сравнению с общепринятыми, замеров петрофизических и физико-механических свойств, доказана возможность увеличения признакового пространства. При его обработке, с привлечением элементов кластерного анализа, получено мотивированное заключение о реальности существования в весовых партиях поставляемого для производственных нужд (синтеза) кварцевого концентрата в куске из жильного кварца месторождения Желанного, как минимум трёх технологических типов сырья. Предложен вариант примера типизации концентрата с дифференцированными оценками потенциальных направлений использования промышленностью, но при этом следует подчеркнуть, что все построения и их аргументация приведены на «уровне строения кварцевого куска» т.е. концентрата [28, 29]. Разумеется, что ни о каком переносе приводимых цифр на запасы жильного кварца месторождения в целом здесь не может иметь места. Тем не менее можно с достаточной долей уверенности утверждать, что существующие методы оценки ресурсной базы кварцевых объектов следует считать значительно упрощёнными как по самой процедуре, так и по информационной ограниченности. Действительно, например, если в подсчётах исходить из нескольких обобщённых понятий содержаний «жильного кварца в сырьё», то «выемочная стоимость» этих запасов будет минимальной [30]. Но совершенно иная оценка будет, если оперировать средними содержаниями концентратов (кусок, крупка) или, что не так уж и абсурдно, содержаниями кремния [21].

Нужны дополнительные ассигнования на разведку, в частности – на опробование [3], разработку технологий обогащения, апробацию утилизационных процессов, аналитические исследования и пр., т.е. реализацию всех тех процедур, которые включает геологоразведочный процесс на рудных месторождениях металлов [22]. Необходимое условие этой реализации – создание специализированного современного предприятия, типа холдинга, с функциями управления сырьевой базой, правом принятия решений по формированию и учёту распределения, а также целенаправленного использования сырьевых потоков. В противном случае санкции и предложения по созданию, развитию, внедрению ресурсосберегающих технологий не будут иметь реально-го развития.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Балакирев В.Г. Мельников Е.И. Электронно-микроскопическая фрактография кварца. М.: Недра, 1991. 120 с.
2. Быховский Л.З., Машковцев Г.А., Самсонов Б.Г., Эштейн Е.М. Рациональное использование недр – основной путь повышения качества и конкурентноспособности минерально-сырьевой базы России // Руды и металлы. 1996. Вып. 6. С. 5–12.
3. Временная инструкция по применению методики малообъёмного технологического опробования и картирования месторождений. ВИМС, Механобр. 1974.
4. Геология, генезис и промышленные типы месторождений кварца // Под редакцией Е.П. Мельникова. М.: Недра, 1988. 216 с.
5. Государственный кадастр месторождений и проявлений полезных ископаемых СССР. Инструкция по ведению кадастра и методическое руководство по составлению паспортов. – М.: Союзгеолфонд, 1981.
6. Евстропов А.А., Бурьян Ю.И., Кухарь Н.С., Серых Н.М., Цюцкий С.С. Жильный кварц Урала в науке и технике. Геология основных месторождений кварцевого сырья. М.: Недра, 1995. 207 с.
7. Елисеев И.И., Рукавишников В.О. Группировка, корреляция, распознавание образов (статистические методы классификации и измерения связей). М.: Статистика, 1977.
8. Исаев В.А. Физико-техническое обоснование новой технологии переработки непрозрачных разновидностей кварца // Горный инф.-аналит. бюлл. 1997. № 5. С. 95–102.
9. Комов И.Л., Самойлович М.И. Природный кварц и его физико-механические свойства. М.: Недра, 1985. 124 с.
10. Краткие тезисы докладов V Всесоюзной научно-технической конференции по кварцевому стеклу. Л., 1983, М., 1983, 166 с.
11. Крылова Г.И. Влияние флюидных режимов на специализацию и качество кварцевого сырья // Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях // Тез. докл. межд. симп., посв. 100-летию со дня рожд. акад. А.Г. Бетехтина. М., 1997. С. 49–50.
12. Крылова Г.И., Морохов В.А. Теоретические предпосылки использования попутного или нетрадиционного высококремнеземистого сырья // Мат. межд. н.-техн. конф. - Екатеринбург, 1999. С. 24–25.
13. Крылова Г.И., Морохов В.А., Ярмак М.Ф., Турашева А.В., Шмелёв С.Д. Геологические, технологические и экономические проблемы получения высококачественных кварцевых продуктов // Геологическая служба и минерально-сырьевая база России на пороге XXI века: тез. докл. н.-практ. геол. конф. СПб, 2000.
14. Мамаев Ю., Котилко В. Российская оптика может перестать работать на безопасность страны // Фин. изв. 1996. № 104 (338).
15. Менчинский В.В., Ташкер Э.М. О комплексной оценке месторождений кварцевого сырья. Прогнозирование, поиски и оценка месторождений пьезооптического минерального сырья. Метод рек. М., 1975. С. 100–107.
16. Научно-технический прогресс в области производства кварцевого стекла и изделий на его основе // Сб. тр. Минстроймат. М.: изд. НПО «Кварц», 1988. 147 с.
17. Отраслевая инструкция по определению, учёту, экономической оценке и нормированию потерь жильного кварца при добыче на месторождениях, разрабатываемых ВПО «Союзкварсамоцветы» Мингео СССР. М., 1982.
18. Повышение эффективности научно-исследовательских и геологоразведочных работ по обеспечению промышленности дефицитным особо чистым кварцевым сырьём // Тез. Всес. сем. М.: изд. ВИЭМС, 1989. 90 с.
19. Ржевский В.В., Новак Г.Я. Основы физики горных пород. М.: Недра, 1984.
20. Роль технологической минералогии в расширении сырьевой базы СССР // Тез. докл. Всес. конф. Челябинск, 1986. 185 с.
21. Сборник законодательных и нормативных актов о недрах. М.: изд. АО «Геобиржа», 1993. Вып. 1.
22. Совершенствование технологии и аппаратуры для переработки жильного кварца // Тез. докл. сем. - г. Кыштым, 1988. Ч. I. 163 с. Ч. II. 266 с.; ч. III. 72 с.
23. Справочник по обогащению руд. М.: Недра, 1983.
24. Становление и развитие отечественной науки и технологии кварцевого стекла // Сб. тр. МПСМ и НПО «Кварц». Л., 1989. 112 с.
25. Старостин В.И., Дергачёв А.Л., Хркович К. Структурно-петрофизический анализ месторождений полезных ископаемых. Уч. пос. М.: изд. МГУ, 1994. 288 с.
26. Старостин В.И. Структурно-петрофизический анализ эндогенных рудных полей. М.: Недра, 1979.
27. Ташкер Э.М. Методические рекомендации по оценке качества кварцевого сырья для плавки и оптического стекловарения. М., 1983. 68 с.
28. ТУ 5726 – 002 – 11496665 – 97. Технические условия. Кварцевые концентраты из природного кварцевого сырья для наплава кварцевых стёкол. М., 1997. 25 с.
29. ТУ 5726 – 001 – 11496665 – 97. Технические условия. Кварцевые концентраты из природного кварца для оптического стекловарения. М., 1997. 8 с.
30. Шатнов Ю.А., Ярмак М.Ф. Состояние и перспективы развития минерально-сырьевой базы горного хрусталя и жильного кварца России // Тр. ВНИИСИМС. Александров, 1997. Т. XIV. С. 506–512.

# ВОПРОСЫ НАДЕЖНОСТИ ИДЕНТИФИКАЦИИ ФОРМ И КОЛИЧЕСТВЕННЫХ СОДЕРЖАНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ-ПРИМЕСЕЙ В ПРИРОДНЫХ КВАРЦАХ

*Крылова Г.И.*

ФГУП «ВНИИСИМС»,  
г. Александров Владимирской области

## *Введение*

Кварц наряду с полевыми шпатами относится к самым распространенным минералам в масштабах литосферы. Изучение его как минерального вида и как полезного ископаемого проводится широко и всесторонне [1, 10, 12, 30, 33, 41, 42, 47, 48, 50 и др.]. Характеристические сведения по кварцу используются для генетической идентификации разнообразных геологических образований, при выяснении РТХ – параметров процессов минерогенеза и их градиентности. Нельзя переоценить его роли в познании общих закономерностей кристаллофизики и кристаллохимии минералов. Уникальная полигенность кварца и вариации его свойств делают правомерным употребление обозначений «кварцы», подобно как «алмазы», «корунды», «бериллы» и др.. В утилитарном смысле как минеральное сырьё многоцелевого назначения особый интерес представляют кристаллы с пьезооптическими свойствами и прочие разновидности неметаллоносного или нерудного кварца, относительно стерильные по содержанию элементов-примесей (ЭП). Они относятся к разряду стратегических, весьма дефицитных видов сырья, использующегося в более чем 400 видах изделий для техники. Для каждого из них соответствуют определенные требования к качеству кварцевых продуктов, которое улучшается путём применения многих методов обогащения [9, 12, 30, 39, 40, 48]. Набор и комплексирование их осуществляется в зависимости от генетически предопределенных характеристик кварца. Отправными пунктами служат сведения о типах кварцнесущих пород и данные о компонентах (в виде структурных примесей или инородных включений), определяющих состав исходного материала. Корректность сведений по разным свойствам кварцев предопределяет адекватность решения многообразных взаимосвязанных научных проблем теоретического и прикладного уровня.

Прагматический интерес к минералу кварцу подразумевает обоснование перспектив освоения потенциальных объектов и прогнозирование в них потребительских достоинств продукции. Соответствующие вопросы разрабатывались в процессе НИР ВНИИСИМС, поскольку институт вплоть до 2006 г был головной научной организацией СССР и РФ по кварцевому сырью. В институте постоянно осуществлялся сбор и анализ многоплановой научной информации по кварцам, включая методы их изучения. Кроме того, здесь были условия эмпирически проверять некоторые из них и пользоваться достижениями по синтезу искусственного кварца [2, 13, 17, 30, 39, 50 и др.]. Надо заметить, что из-за грифов секретности доступ к отчётным материалам был до ~1995 г. ограничен. Да и выходящие печатные работы страдали отсутствием необходимых привязок, т.к. названия объектов, как правило, зашифровывались. В предлагаемой статье реализуется возможность применить накопленный опыт по оценке особенностей химического состава природных кварцев разного генезиса. Их большая часть относится к традиционному кварцевому сырью. По прочему привлекаются и литературные источники, среди которых выбраны те, что содержат наиболее обширные блоки анализов по кварцам или где решаются вопросы методического значения. Наряду с несомненной важностью осмысления типоморфизма разных кварцев вообще, это делается и с учётом того, что нельзя оставлять без внимания попутные кварцевые продукты, особенно – «хвосты обогащения» некоторых рудных ГОКов.

Традиционное кварцевое сырьё – это монокристаллы и многообразные массивные агрегаты, включая близкие по составу к мономинеральным кварциты. По профилям использования оно подразделяется на плавленное (для выплавки особо стерильных кварцевых стекол, применяющихся в электронных, радиотехнических и оптоволоконных изделиях), варочное (для многокомпонентных стекол, керамических и прочих материалов), шихтовое (для синтеза бесцветных и окрашенных кристаллов), пригодное для получения поли- или монокристаллического кремния, а также кристаллосырьё с пьезооптическими свойствами.

Ведущими геолого-промышленными типами нерудного кварцевого сырья являются: 1 – кварцевые жилы, сложенные крупно- или гигантозернистым кварцем, неоднородные по структурно-текстурным параметрам, поскольку бывают в разной мере преобразованными за счет наложенных процессов динамометаморфизма или хрусталеобразования; 2 – жилы с относительно однородным средне- или мелко- (до тонко-)зернистым кварцем, претерпевшем рекристаллизацию с грануляцией, что, впрочем, не исключает и их исходно грануломорфную природу; 3 – кварцевые массы как составляющие порообразующие компоненты некоторых (в основном – слюдоносных, слюдяно-керамических, иногда – редкометалльных) типов пегматитов и силекситов; 4 – порообразующий кварц кварцитов; 5 – монокристалльное сырьё. В упрощенной терминологии далее им будут соответствовать подразделения: 1 – жильный крупнозернистый, 2 – жильный гранулированный, 3 – пегматитовый или силекситовый, 4 – кварцитовый – для полизернистых образований и 5 – горный хрусталь. Следует также заметить, что у каждого типа кварцев есть ряд подтипов, да ещё и со специфическими региональными вариантами

За последние 50 лет кварцевое сырьё всех видов изучалось многопланово и активно. Накоплены сведения о генетических отличиях кварцев, крупные блоки разнообразных аналитических данных, устанавливающих вещественные составы и видовое разнообразие дефектов, чем в комплексе и обусловлены технологические свойства кварцев. На сертификацию исходных и конечных продуктов созданы методические рекомендации, инструкции и ТУ (технические условия) [см. в 9, 31, 34, 39, 40, 45]. Есть много материалов по конкретным методам исследований кварца [2, 5, 8, 11, 15, 29, 31, 35, 36, 41, 42, 47; патенты №№ RU – 2145105 – С1, 2000 г., 2131779 и 2132236, 1999 г. и проч.], разного рода и назначения сводок с данными прикладного уровня по кварцевому сырью [9, 10, 23, 37, 43, 44, 48] или по кварцевым концентратам из определённых комплексов пород [4, 6, 7, 14, 25-28, 38, 49]. Несмотря на изобилие печатной и рукописной литературы, посвященной как-либо характеристикам кварца, существенным пробелом является отсутствие современных обзорных работ и теоретических обоснований к выводам о реальности вхождения в кварцы значительных количеств ЭП (при ограниченной изоморфной ёмкости кварцевой решётки), о позициях в ней неструктурных примесей или кластеров, о природе, распределении и количественных соотношениях там сопряженных дефектов и т.п. Нередко информативность спектроскопических аналитических данных, выполненных даже одним и тем же методом, вызывает сомнение из-за их несопоставимости или несоответствия результатам, полученным другими путями. Приступать же кому бы то ни было к масштабным обобщениям исключительно трудно, поскольку исполнителями часто применяются разные способы подготовки и методики анализов проб. Да и отсутствие единых эталонов в аналитических лабораториях предопределяет отношение к получаемым результатам как к данным качественного уровня, которые трудно использовать в сравнительных целях. В этой связи не выдерживают критики ряд находящихся в настоящее время в обиходе патентов, инструкций, методических пособий и ТУ, регламентирующих оценку качества кварцевой продукции. Их пора пересмотреть или дополнить, учитывая новые научные концепции и возможности более совершенного современного приборного обеспечения аналитических исследований.

В статье основное внимание сосредоточено на вещественном составе и надежности методов его калькуляции в полизернистых кварцевых образованиях. Её целевое назначение:

1. Показать распространённые ошибки по оценкам содержаний ЭП в кварцах из генетически разных образований;
2. Обсудить некоторые причины некомплементарности данных по количественному определению структурных ЭП в разнотипных кварцах методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР);
3. Поднять вопрос о доработке или отзыве инструкций НСОММИ по методу ЭПР, предназначенных для перевода спектроскопических данных в количественно-весовые содержания структурных ЭП кварцев;
4. Обосновать целесообразность и неотложность постановки методических исследований с разработками современного уровня инструктивных документов по оценке структурных примесей, для чего превентивно подготовить эталоны по ведущим природным разновидностям с учётом специфики дефектности кварцев разного генезиса.

Опорными материалами служат базы данных ВНИИСИМС. В них первоначально включалось до более пятидесяти тысяч анализов, выполнявшихся для изучения общего вещественного состава кварцевых концентратов (крупки размерностью 0,1 – 0,4 мм) химико-спектральным (х-с) и атомно-абсорбционным (аас) методами. Но их большая часть относилась к исходному состоянию проб, когда в них присутствовали полиминеральные сростки (или примазки) и даже самостоятельные инородные фазы. Количество примесей в исходном материале менялось в произвольных пропорциях, потому для сравнительных целей по оценке свойств кварцев подавляющая часть анализов была забракована. В рабочей базе данных были оставлены лишь порядка десяти тысяч, в которых содержания сумм минералов-примесей (МП) отвечали пределу  $<0,00n\%$ , где  $n = <1-3$ . Последние определялись благодаря полным или сокращённым минералогическим анализам и петрографическому изучению шлифов. Как правило, к ним дополнительно использовались другие необходимые характеристики качества кварцевых концентратов. Среди них важная роль принадлежит показателю относительной прозрачности кварцев, определяемому через коэффициент светопропускания –  $K_{сп}$  [см. в 20, 39], рассчитывавшемуся практически к каждой пробе изучаемого материала. Менее массово, но всё же в значительных объёмах выполнялись исследования по показателям содержаний растворимых и летучих компонентов (анализы микрохимии водных вытяжек, газовой хроматографии, вакуумной декрептофонии и масс-спектрометрии, соответственно – 600, более 300, 150 и около 100) и замеров потерь при прокаливании при 950°C (ппп. ~ 5000 данных). Важно также, что накапливаются (их уже ~150) анализы состава кварцев, выполненные методами ICP – AES, -MS, позволяющие на самом точном уровне оценивать содержания до 60 ЭП, вместо 9–13 в прошлые годы.

В ракурсе поставленных задач приоритетными являются данные о тех ЭП, которые входят в кварцы как структурные примеси. Они отражают физико-химические условия минерагенеза и обуславливают качество конечных продуктов передела кварцевых концентратов. Для этого предпринималось изучение кварцев разными спектроскопическими методами, в т.ч. ЭПР и люминесцентными (РЛ – рентгено и ТСЛ – термостимулированными), оптической и электронной микроскопией (ЭМ), локальной радиографией и другими,

позволяющими оценивать характер и степень дефектности исследуемых образцов. В настоящее время можно оперировать порядка 500 анализов ЭПР, 170 (или >2500 замеров спектров) РЛ, 700 снимков ЭМ и т.д. Описание методик упомянутых видов анализов имеются в [2, 5, 9, 18, 20, 21, 30, 35, 39, 40], поэтому их теоретические обоснования здесь не обсуждаются.

В тексте статьи далее используются аббревиатурные сокращения: ВМОС (включения минералообразующих сред, в том числе – ГЖВ – газовой-жидкие), ГН – газонасыщенность (содержание летучих, способных к возгонке компонентов, определявшихся при 1400°C). ПЦ и ЦЛ – парамагнитные и люминесцентные центры по данным ЭПР и РЛ и  $C_{Al}$ ,  $C_{Ti}$ ,  $C_{Ge}$  – содержания структурных ЭП в общем выражении, а дифференцированные их обозначения указываются в авторских вариантах из цитируемых работ.  $\Sigma ЭП$  – сумма по валовым химическим анализам (обычно на 11 ЭП, в ppm = 10<sup>-4</sup>%). Обозначения кварцев: ГХ – кристаллы горного хрусталя (= кристаллосырьё), ПК, ДМП, ОГП, ГрН, РГМ – жильные образования с разновидностями первичной кристаллизации, перекристаллизованными в связи с динамометаморфизмом, околонедрово перекристаллизованными, гранулированными нерудными и грануломорфными рудными соответственно; ПП и ПЯ – пегматитовые породообразующий и ядерный, С – силекситовый; ГП – породообразующий из гранитоидов, Кв/МП или Кв/П – кварцитовый метасоматически перекристаллизованный или в целом породообразующий кварцы. Зернистость указывается: т/з, с/з, к/з, г/з – от тонкой до грубой.

### ***Общие сведения о методическом обеспечении и результативности исследований***

Прежде всего, надо отметить, что мероприятия по количественной оценке ЭП кварцев непременно требуют специальных методических подходов и прецизионного исполнения. Содержания ЭП в кварцах так малы, что на результаты анализов их состава влияют многие причины. К ним относятся: сорбционные свойства, способность к адгезии пыли, наличие в матрице кварцев аморфизованных продуктов, большой диапазон по степени кристалличности и своеобразных вариантах дефектности, контролирующей растворимость (в дальнейшем также плавкость стекол и сроки службы изделий), резко различная радиационная устойчивость, большие возможности к рекомбинации дефектов и, в частности, – ПЦ и ЦЛ, и т.д. [см. в 1, 2, 5, 10, 12, 29, 33, 41, 48, 50]. Важно понимать, что кварц обладает разными соотношениями ионной и ковалентной межатомными связями, имеет весьма жёсткую, ограниченную по изоморфной ёмкости решётку, куда почти нельзя вместить элементы с крупными ионными радиусами (как К, Rb и др.), но в нём возможно нахождение разных кластеров или неструктурных фаз. Содержания ВМОС могут значительно влиять на валовый химический состав, и тем более – включения других минералов. Изучение кварцев рекомендуется превентивно осуществлять комплексно методами минералогии, петрографии и термобарогеохимии, с применением ЭМ и лазерной ультрамикроскопии, рентгенофазовых а также других современных методов анализов.

В начальную стадию подготовки проб, т.е. крупки кварцевых концентратов размерностью в +0,1 мм, входят такие операции как дробление, истирание, промывка. Оптимальность их осуществления зависит от сведений о формах границ и крупности зёрен кварца, характере их сростков или прорастания другими минералами, о составах ВМОС, их распределении и т.д. Удобный способ – термодробление не всегда бывает самым рациональным, если НИР сосредоточены на особенностях типоморфизма кварцев. Прогрев при  $\geq 750^\circ\text{C}$  может стимулировать некоторые диффузионные явления, а использование серебряных лодочек – сорбирование кварцем Ag. На некоторых наших пробах мы получали заражение серебром в почти 30 раз: от фоновых  $\leq 0,2$  ppm до 14 ppm. Впрочем, системных работ в этом отношении ещё никем не проводилось, да и материалы ВНИИСИМС сугубо фрагментарны.

Относительно истирания проб в ступках из агатов и яшм сведения старые, но они получены благодаря специальному изучению соответствующих вопросов в бывшем ВНИИстекло. Там установлено, что от яшмовых кварц заражался в ~2 раза по Ti, Al, Mn, в 6 раз – по Mg, в 13 раз – по Na, а по Fe и K аж в 20-30 раз. Эти ступки, конечно, исключаются безоговорочно. А вот агатовые – используются часто. При высокой – до  $10^{-5}\%$  – чувствительности контрольных анализов в них отмечалось заражение кварца железом в 2-7 раз и довольно значимо – по Ca, Na, Mg. Но совсем не проверено: поступает ли в пробу аморфизованный кремнезём или какие-то прочие ЭП, что может трансформировать затем некоторые спектроскопические показатели. Во всяком случае, специализированные лаборатории пользуются ступками из кристаллов искусственного кварца или из кварцевых стёкол.

Особая склонность дроблёного кремнезёма к сорбции проявляется во многих случаях [1, 10, 33, 43, 48 и др.], в том числе при промывке проб. На серии образцов к/з ПК и ДМП кварцев это было зафиксировано и у нас, когда для одной из партий применялась промывка только дистиллированной водой, для другой – первое отмучивание проточной, затем – трёхкратная промывка дистиллятом. Выяснилось, что и при кратковременной обработке водопроводной водой все пробы увеличили содержания Na, K, Ca (кроме Li) на 10-90%. При оценке потребительских свойств кварцев, как правило, применяется обработка кварцевой крупки получасовым кипячением в кислотах [30, 39, 40], предшествующая изучению её разными видами анализов.

Следующие затем стадии обогащения подразделяются на предварительную и глубокую [39, 40]. Первая, не применяя особенно агрессивных сред, предполагает в основном удаление карбонатных и магнитных, плёнок ожелезнения (МП), пыли и ГЖВ из трещин. Вторая состоит из многих вариантов сепараций, флотаций длительной обработки концентрированными кислотами, иногда – с хлорированием или хлоридизированием при  $\geq 1000^\circ\text{C}$ , часто включает высокотемпературные – до  $1200^\circ\text{C}$  обжиги и проч. методы. Каждая обогатительная операция вносит какой-то вклад в изменение исходных свойств кварцев, что важно учитывать при сравнительном анализе результатов, получаемых для проб, проходивших разные способы подготовки.

Влияние МП, как известно, можно рассчитать исходя из весов минерала при определённых размерах его фракций в изучаемых концентратах. Труднее выявляются плёночного уровня примазки и микроворстки внутри гранул. Среди последних оказываются МП как первичного, так и техногенного происхождения (за счёт обогатительного передела), включая т.н. неструктурные фазы (НФ) коллоидной природы. Диагностика их не обходится без применения ЭМ [2, 21, 50].

О влиянии ВМОС на валовые составы кварцев системных данных мало. На опыте работ с разными видами кварцевого сырья было установлено, что содержания, размерность, фазовый и компонентный составы ВМОС меняются в очень широких пределах. Оперативно о содержаниях ВМОС или ГЖВ судят по прозрачности кварцев, измеряемой через  $K_{сп} = 0 - 100\%$ . Этот показатель имеет значимые отрицательные коэффициенты корреляции с ГН и ппп. Конкретные материалы о последних приведены в [20, 50] и в «Тр. 12-ой МК по термобарогеохимии», 2005 г. В суммарных значениях ГН для проб с предварительным обогащением составляет от порядка 130 до  $>1000$  ppm в полизернистых разновидностях и до 50–100 ppm в ГХ. В работе [20] внесено предложение об изменении нормативов ТУ [40] по ограничению пределов ГН для плавочных кварцев до 250 ppm, а после глубокого обогащения летучих компонентов в них должно оставаться не более 10–70 ppm. Надо иметь в виду, что в результате процессов передела происходит удаление или разложение ВМОС с диссоциацией и последующей диффузией некоторых составляющих компонентов, вплоть до вхождения их в структурные дефекты кварцев.

В нерудном сырье установлено, что в составе ГЖВ находятся в разных сочетаниях растворимые соединения с Na, K, Ca,  $\pm\text{Mg}$ , Fe, Li. Изучение по сериям проб  $K_{сп}$  и суммарных количеств Na + K + Ca в к/з кварцах выявило, что снижение  $K_{сп}$  на  $\sim 6\%$  увеличивает долю этих ЭП на  $\sim 1,5$  ppm, а при изменении его на 10% – уже на 5 ppm. Привлекая в расчёты (!довольно старые) данные по микрохимии водных вытяжек можно прогнозировать вхождение в валовые составы нерудных кварцев за счёт ВМОС до 4 – 5 ppm Na, 3 – 5 Ca, 2 – 3 K и 0,2 – 0,8 Mg. А вот современными методами исследований с применением ICP MS [22] по золоторудным жилам доказывался переход в растворы гораздо большей группы ЭП: Na, K, Mg, As, B, Rb, Cs, Mo, Ge, Tl, Li, Sc, Ga, Zr, Y, Al и даже редких земель. Похоже, не все они – компоненты ВМОС, но и пока не ясно за счёт чего они оказались в растворах. При анализе кварцевого материала жил, однако, такой прецедент выявлен.

Для нужд кварцевой отрасли валовые составы кварцев обычно анализировались по методике ГИРЕДМЕТ [39], предусматривающей применение х-с -метода в комбинации с аас на щелочные ЭП. В большинстве лабораторий определялись 11 ЭП (Al, Ti, Ge, Fe, Mg, Mn, Cu, Ca, Na, K, Li), реже + Cr, Ni, Co, Pb, учитываемых как основные регламентирующие качество сырья примеси. Главным аналитическим центром долгое время была лабораторная база ЦУГРЭ (с. Новоалексеевское Свердловской обл.). Там выполнялись минералогические исследования и анализы кварцевых проб х-с и аас- методами. Последние частично дублировались в разных организациях, что в дальнейшем позволяло достаточно оправданно и корректно делать их математическую обработку. Целенаправленная проверка аналитических материалов для контроля надёжности и сопоставимости результатов разных лабораторий предпринимались в период с  $\sim 1986$  по 1995 г. Между действовавшими тогда лабораториями ЦУГРЭ, ПУГРЭ, ВНИИСИМС, ГОСНИИКС, в том числе и на перерабатывающих кварц заводах «ЭЛВАКС» и «ЛИСМА» пределы ошибок по отдельным элементам составляли 10-50%. Их допустимыми пределами считались вариации значений, не выходящих за порядок данных на каждый элемент. Суммарно это могло быть до двух-трёх раз, что для природного сырья расценивалось как приемлемые разбросы. Наиболее существенными были расхождения по Ca, иногда – Ti и Na с Al. Единичные контрольные анализы выполняли лаборатории ИТЭФ и Института сверхчистых материалов (Москва). Прочие лаборатории не котируются и данные некоторых из них, поступавшие вплоть до 1995 г., в конце концов, были полностью или частично забракованы (х-с анализы ИГ Коми НЦ УрО РАН и Кыштымского ГОКа, количественные спектральные анализы ВСЕГЕИ, ИМГРЭ, ИГЕМ и др.), хотя они и опубликованы в [10, 23, 30, 42, 44, 46 и др.]. Отметить стоит такой признак добротности валовых химических анализов как соотношение показаний  $\text{Al} > \text{Na}$ . Обратное возможно только при существенном загрязнении проб из-за МП, в полизернистых кварцевых образованиях, находившихся в корках выветривания, и в некоторых синтезированных монокристаллах [9, 17]. Во всех других случаях такие анализы нужно относить к браку.

С развитием новой техники понадобились точные данные о B, P, Zr, Ba, Sr, U и др. ЭП и силами ВНИИСИМС в 1998 г. были активизированы поиски организаций, способных анализировать кварц новыми современными методами. Это было осуществлено на базе химической лаборатории РНЦ «Курчатовский институт» под руководством ныне покойного д.х.н. Э.Г. Чудинова, а теперь – А.В. Бобкова. Благодаря финансированию

наших НИР со стороны Департамента по нефти, газу и минеральным ресурсам Х-МАО в РФ впервые стали массово делать анализы методом ICP AES (атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой). За эталон был взят ЮТА- кварц США, т.к. других в РФ просто нет. Контроль качества анализов проводился в Германии («Dorfner Company») и в США («Quartz Technology», Inc). Опыт Курчатковского НЦ затем был использован при создании лабораторного комплекса в ОАО «Полярный кварц». Сейчас эти две лаборатории уже можно бы считать как арбитражные, поскольку там анализируются пробы из многих регионов. Но именно на кварц они до сих пор не сертифицированы, хотя в надёжности их данных сомнений нет. Прочие лаборатории некоторых институтов пока только набирают необходимый опыт, обслуживая свои нужды.

ВНИИСИМС в процессе выполнявшихся НИР иногда использовал некоторое количество данных нейтронно-активационного, специальных химанализов, позволяющих определять ряд TR, U, As, Sb, F, Cl, I, Au, и локальной радиографии (на Li, B) [18, 30, 48]. Получаемые результаты большей частью непосредственно не перепроверялись. Но в дальнейшем применение методов ICP MS по очищенным кварцам подтвердило сходство в порядке значений по многим ЭП. В частности то, что пределы содержаний U, Th, Sc, Rb, Cs, Au, Ag, Ga, Hf, PЗЭ не превышают пределы  $n \times 10^{-8} - 10^{-6}\%$ ; As, Sb, F, Hg –  $n \times 10^{-7} - 10^{-6}\%$ ; большинство элементов-металлов –  $n \times 10^{-6}\%$ ; В и Р –  $n \times 10^{-6} - 10^{-5}\%$ , а такие как Mg, Ge и Ti чаще фиксируются в  $n \times 10^{-4}\%$ , хотя иногда – в  $n \times 10^{-5}\%$ , как и щелочные ЭП; Al обычно – в  $n \times 10^{-4} - 10^{-2}\%$ . А вот, опыт по применению результатов количественных спектральных анализов, выполнявшихся в 1987-90 гг. в ИМГРЭ и в других лабораториях, был неудачным. Оказалось, что по многим ЭП данные завышались на 2 – 3 порядка из-за неподходящих эталонов. Потому аналогичные издержки есть основания ожидать и в ряде публикаций, например, содержащих обобщенные материалы [24, 26, 42, 46 и др.]. Вместе с тем в настоящее время замечено немало ошибок в интернетовских рекламах, что делается иногда и простым перемещением запятой в обозначениях количеств ЭП. Их можно принять и за нечистоплотный рекламный трюк, но есть они и как бы нечаянные. Так, лаборатория завода ЛИСМА в своих ведомостях выдаёт значения некоторых ЭП в  $n \times 10^{-2} - 10^{-3}\%$ , тогда как всегда они учитываются уже только в  $n \times 10^{-4}\%$  (ppm). Незамеченные такие «опечатки» сразу выводят кварцы по составу в разряд «особо чистых» и далее эти сведения переходят из отчёта в отчёт, а потом – в публикации. По мере возможностей ВНИИСИМС контролировал подобные дезинформации, но теперь никакой кураторской деятельности в РФ по кварцу не предусмотрено.

Проблемы вхождения в кварцы структурных ЭП и их там поведение исследовались многими методами [12, 13, 18, 30, 32, 34-36, 41, 42, 50 и др.]. Подробный обзор их результативности имеется в отчёте ВНИИСИМС за 2001г. (Крылова Г.И. и др. «Изучение физико-химических свойств основных типов кварцев Приполярного Урала с целью разработки рекомендаций по их рациональному обогащению», кн. 1 и 2) и в [10, 12, 18, 27]. В тематике НИР ВНИИСИМС наиболее широко применялись ЭПР и люминесцентные [5, 45], курировавшиеся профильными специалистами-физиками – С.Л. Вотяковым и Л.Т. Раковым. Понимая, как важно изучать не только каждый из примесных дефектов непосредственно, но и их взаимовлияние, они пришли к решению выполнять исследования по особой методике подготовки проб: проводя после традиционной кислотной обработки крупки получасовые отжиги при 300°, 450°, 600°, 950° и 1200° С (единично – до 1400° С) и  $\gamma$ -облучение в  $10^6$  и  $10^8$  рад (= 1 Мрад и 100 Мрад). Дозы облучения соответствовали обычным для изучения ЭПР-эффектов ( $\gamma=10^6$  рад) и тем максимально граничным ( $\gamma=10^8$  рад), при которых образцы достигают уровня насыщения и далее кинетические эффекты становятся практически не видными [29, 31, 45]. Комплекс исследований (ЭПР + РЛ + ТСЛ ± ЭМ, РСА, ИКС и проч.) для разнородностей кварцев ПК, ДМП, ОГК, ГрН и ГХ позволил наметить ряд закономерностей по перестройке у них дефектов, по признакам приуроченности ЭП к каркасу или каналам в решётке кварцев и др. [12, 35 и др.]. Ранее (по несколько упрощённой методике) подобные НИР ВНИИСИМС проводил с украинским коллективом ИГФМ – А.Н. Тарашаном, В.В. Мазыкиным, Г.В. Кузнецовым, Г.Т. Остапенко. Часть соответствующих материалов вошли в [18, 21 и в сб. тезисов «Минералогия кварца», 1992 г.]. Кроме того, во ВНИИСИМС в прошлые годы было сделано >1000 анализов ЭПР по кристаллосырью при участии М.И. Самойловича, А.И. Новожилова и А.М. Семенковича [13, 27, 30 и др.]. В итоге, пробираясь нередко «методом проб и ошибок» ВНИИСИМС наработал сравнительные материалы и немалый опыт.

В ранге директивных документов по пересчёту данных ЭПР-спектроскопии на количественные весовые значения структурных ЭП существуют инструкция и методические рекомендации, разработанные ВИМС и утверждённые НСОММИ [31, 45]. Но располагая обширными базами данных по химическим составам кварцев и сопоставляя их с результатами ЭПР, во ВНИИСИМС уже к 1990 г. усомнились в надёжности последних. Было немало фактов, когда по ЭПР выдавались на  $S_{Al}$  гораздо более высокие количества, чем их содержалось по валовым химическим анализам, а по  $S_{Ti}$  и  $S_{Ge}$ , напротив, пониженными. В конце концов, это увидели и другие (см в [5 и 12]), но на доказательства ошибок затрачено было, как видим, около 15 лет. Суть главной ошибки заключалась в том, что не учитывалась общая разнообразная дефектность кварцев. За контрольный стандарт, подготовленный во ВНИИФТРИ, брался образец высокопримесного совершенного строения монокристалла (?) из пегматитов. В нем было  $Al = 130$  ppm,  $Ti = 9,6$  ppm,  $Ge = 0,26$  ppm. А измерять пришлось полизернистые кварцы с разной дефектностью и кристалличностью, где содержания ЭП бывают на 1-2 поряд-

ка ниже. Принимая во внимание диалектическое развитие науки, когда «факты накапливаются – закономерности познаются», не универсальность документов НСОММИ признал и один из их авторов – Л.Т. Раков [12, 35, 36]. Он предложил свою теорию существования активных / пассивных и стабильных / нестабильных спарринг – дефектов, контролирующих формирование ПЦ. Несколько иначе к объяснению явлений рекомбинации дефектов в зависимости от степени кристалличности кварцев подошел В.П. Лютоев (ИГ Коми НЦ [12, с. 28–31]. В дальнейшем эти новые взгляды предстоит попытаться использовать при разработке будущих методических рекомендаций.

В настоящее время часть лабораторий (МГУ, ВИМС, ИГ Коми НЦ УрО РАН) выдает результаты по инструкции НСОММИ в весовых значениях ЭП, другие (ИГЕМ, ОИГГим) – в условных или единицах сп/г. Сравнить их исключительно трудно, т.к. методические приёмы везде несколько трансформированы, хотя и с соблюдением температурных параметров измерения: 300К и 77К, как это рекомендовано в [45]. Вместе с тем, ИГ Коми НЦ УрО РАН работает на радиоспектрометре SE/X 2547 с предварительным часовым отжигом проб при 500 – 530°C и 1000°C, а дозы  $\gamma = 30$  Мрад и 0,5 Мрад (для Ge). В ОИГГим СО РАН – без отжигов, с дозами 2 и 10 Мрад, на спектрометре «Radiopan» SE/X 2544. В МГУ данные получены на спектрометре Varian E-115 с принятыми дозами радиационного насыщения ПЦ: на Al-центры с  $\gamma = 10^5$  Гр; на Ti-центры –  $10^4$  Гр, а для Ge-центров –  $2 \times 10^3$  Гр. В ВИМС регистрация и измерение концентрации ПЦ производится по записанным спектрам на приборе ER-420 («Брукер»), во ВНИИСИМС, в ИГЕМ, в ИГФМ, во ЦНИИГеолнеруд работы осуществлялись на приборах РЭ-1301, 1306. Дозы облучения менялись от  $10^3$  до  $10^7$  Гр. Как пример неувязки полученных результатов даже по одним и тем же пробам, приводится таблица № 1 с использованием данных из [9, 14].

Таблица 1

Сравнительные данные по примесному составу кварцев Карельского региона

№№ проб	C <sub>Al</sub> =сп/г		C <sub>Ge/Li</sub> сп/г		Валовые содержания по химическим анализам, ppm				Типы кварца
	ИГ Коми НЦ	ОИГГим СО РАН	ИГ Коми НЦ	ОИГГим СО РАН	Al	Ge	Ti	Li	
Пр-50	6-164*	5,05	0,11	1,08*	28	0,4	7,4	0,84	Пегматитовый
Ян-10	15-113	5,74	0,05	1,06*	нет данных				К/з жильный
Хв-129	0-151	7,09	0,37	7,22*	48	н.д.	10,3	2,95	Перекристаллизованный жильный
РХ-97/1	0-264	7,07	0,11	2,45*	21	?0,1	2,2	3,5	Гранулированный жильный
РХ-100	4-151	4,45	0,08	1,78	19,4	н.д.	10,2	1,8	Перекристаллизованный жильный
Ф-32	3-90	0,97	-	-	58	<0,1	0,4	0,3	К/з жильный сильно замутненный
Щ-2/98	0-134	2,63	0,03	1,79	41	1,1	10,5	0,15	Кварцитовый перекристаллизованный

Результаты C<sub>Al</sub> по лаборатории ИГ Коми НЦ УрО РАН указаны от C<sup>o</sup><sub>Al</sub> (в исходных пробах) до C<sup>z</sup><sub>Al</sub> (отожженных при 1000°C, 1 час, и  $\gamma$ -облученных дозой 30 Мрад), по лаборатории ОИГГим -  $\gamma=10$  Мрад. C<sub>Ge</sub> соответственно по лабораториям – отжиг 500° +  $\gamma=0,5$  Мрад и  $\gamma = 2$  Мрад (с регистрацией трёх разновидностей Ge- ПЦ, из которых C Ge\* – это Ge<sup>3+</sup> – ПЦ, если не фиксируется Ge<sup>3+</sup> – Li<sup>+</sup> – ПЦ.

Валовые химические анализы ЭП в табл. 1 иллюстрируют, что пробы были достаточно неплохо очищены от МП, хотя в тех, где валового Ti  $\geq 7,4$  ppm, очевидно, есть вроски рутила. Пробы с перекристаллизованным кварцем – заметно более литиевые. Они-то и показывают самые высокие значения C<sub>Al</sub> и C<sub>Ge</sub>, т.е. роль Li<sup>+</sup> как компенсатора выражена значительно, чем других M<sup>+</sup>. Интересно, что в замутненном кварце (проба № Ф-32) отсутствуют или гасятся ряд обычных ПЦ, в т.ч. ПЦ E<sub>1-3</sub>, O. Особенности таких, а также кварцев серого (!) цвета, проявляются и люминесцентными методами [5]. Значит, нужно искать причины такой специфики в дефектности, возможно – в связи с ВМОС – ГЖВ. Но всё же контрастно различимых закономерностей на приведенных анализах ЭП усмотреть трудно. Можно заметить, что и другие имеющиеся материалы (любезно предоставлявшиеся во ВНИИСИМС Л.А. Данилевской со сведениями по составам карельских кварцев) по ЭП не проявляют какой бы то ни было определённости, например, не подчёркивают фоновых низких содержания Ge и Li в сравнении с другими регионами.

При большем охвате типов ПЦ в разных кварцах информативность расширяется. Например, по данным ОИГГим на карельских пробах наметились следующие тенденции:

- C<sub>Al</sub> = 5,42 в пегматитовых кварцах (10 проб) в среднем выше в ~ 2 раза, чем в кварцево-жильных образованиях (34 пробы), если содержания Li в тех и других были в пределах 0,3–0,8 ppm. Но когда в жильных кварцах (6 проб) литий достигал ~2–5 ppm, то показания C<sub>Al</sub> там резко возрастали, превышая почти в 2 раза таковые в пегматитовом кварце и, кстади, тогда же, и только в них проявляется ПЦ Ti<sup>3+</sup>-Li<sup>+</sup>. В пегматитах вместо него замечен Ti<sup>3+</sup>-H<sup>+</sup> ПЦ, практически отсутствующий в жильных кварцах;
- резко выделяются пегматитовые кварцы по ПЦ Ge: средние значения = 9,7, в жильных – 0,45–0,75, кроме группы «литиевых», где его ~ 2,1;
- по средним содержаниям ПЦ E<sub>1</sub> ( $\pm E_3$ ) изученные кварцы различались не столь существенно. Но вот, кварцы из кварцитов (6 проб) показали наличие только ПЦ E<sub>2</sub>, которого в них обычно более в 2 раза, чем ПЦ

$E_1$  в жильном и пегматитовом кварцах. В кварцитах же наиболее постоянны ПЦ с вакансиями –  $O^-$  и  $O_2^{3-}$ , которые спорадически отмечены в жильном кварце только отдельных месторождений.

Принимая к сведению известные закономерности о том, что влияние на ПЦ оказывают степени пересыщения минералообразующих растворов, геохимическая их специализация и скорости кристаллизации, полученные материалы можно использовать для интерпретации особенностей флюидных режимов, рассматривая в ракурсе того, что в окислительных условиях идет больше катионных вакансий и дырочных центров, тогда как в восстановительных возникают ионизированные примесные центры и электроны проводимости. Однако, расчётные весовые значения структурных ЭП явно сомнительны, что со всей очевидностью видно в [8, 12, 14].

В работе [14] результаты ЭПР интерпретированы в аспекте сравнения качества сырья. Там приведены ПЦ А1 по глубоко обогащённым ПП-кварцам из плагиопегматитов США (= ЮТА-кварц) и по предварительно очищенному ГП-кварцу из гранитоидов Алданского щита – № NH. В них (в условных единицах) оказалось  $S_{Al} \sim 71$  и 18, тогда как по х-с анализам – Al  $\sim 15$  ppm и порядка 150 ppm соответственно. Причинами столь несоответствующих пропорций являются повышенная степень кристалличности первого, а также то, что после глубокого обогащения в нём произошла перестройка дефектов с одновременным удалением ряда ЭП. В итоге это привело к тому, что большинство ЭП фиксируется уже на уровне ppb, и лишь структурные Ti, Ge, Al сохраняются в относительно постоянных количествах [21]. Не учтены, впрочем, и очень интересные данные, полученные на экспериментально синтезированных кристаллах с высокими содержаниями  $\beta$ -фазы, из-за чего в них не фиксируется часть ПЦ с алюминием (см. в [35]). А ведь изучавшиеся гранитоиды содержали как раз кварц, проходивший  $\beta$ - фазовую стадию кристаллизации. Значит, сравнивать показания ЭПР по генетически разнородным пробам и с разными стадиями их обогащения – не корректно, и тем более делать вывод о более чистом составе ГП кварцев.

Тем не менее, для отражения формационной принадлежности оруденения и типоморфных особенностей кварцев материалы ЭПР имеют большие возможности, что подтверждено работами ВИМС на примере рудных объектов. Так, на кварце из вольфрамоносных грейзенов Т.И Гетманская и Л.Т. Раков (см в [12], с. 97) показали зависимость концентраций Al-O<sup>-</sup> и Ti-Li, Ti-H ПЦ от стадий рудогенеза в связи с физико-химическими параметрами минералообразующих растворов, контролируемые условиями открытости / закрытости систем. Факты о более высоких концентрациях ПЦ в закрытых и относительно высокотемпературных условиях объясняются особой благоприятностью ряда факторов для вхождения изоморфных примесей в кварцы. И в таких условиях, подобно как и в пегматитах (см. в [3, 12]) отчётливо повышается общее  $S_{Ti}$  и конкретно – доля ПЦ Ti-H по сравнению с Ti-Li-ми. В условиях же открытых пульсационных систем  $S_{Ti}$  в кварцах всегда уменьшается, в том числе, возможно и потому, что в них часть изоморфных ЭП может перемещаться в интерстициальные позиции. Подобным образом и в оловоносных рудных месторождениях установлены факты, свидетельствующие о том, что на составы и концентрацию ПЦ в РГМ кварцах комплексно влияют разные структурные дефекты (см. в [12] и др. работы О.О. Ставровой–Горячкиной 1994–97 гг.). Там весьма показательными при выделении стадий минерогенеза тоже были соотношения ПЦ Ti с литием или с водородом, причём, кварцы высокотемпературных стадий отличались максимальными значениями Ge-Li и Ti-Li ПЦ, но минимальными Al<sup>+</sup> и  $O_2^{3-}$  ПЦ, т.е. иначе, чем в грейзенах.

Относительно роли дефектности кварцев на вариации получаемых результатов убедительные сведения получены на кварцево-жильных объектах Приполярного Урала. Когда там были проведены достаточно массовые детальные исследования методом ЭПР, то оказалось, что на каждом месторождении фоновые значения  $S_{Al}$  для к/з кварцев типов ПК и ДМП изменяются всего в 2–2,5 раза. Из-за повышенной кристалличности кварца ОГП и монокристалльности ГХ, у которых обычно оказываются и более высокие значения  $S_{Al}$  (хотя валовые количества алюминия у всех кварцев различались несущественно), изменчивость показателей  $S_{Al}$  возрастала до порядка. Кроме того, проведение НИР с усложнённой методикой подготовки проб позволило выяснить ряд других закономерностей, показывающих связь пороговых содержаний ЭП и характером дефектности кварцев. В частности это касается сложных взаимоотношений ионов изоморфного германия с другими дефектами. Оказалось, что при отжигах (особенно с  $T = 1250^\circ C$ )  $Ge^{4+}$  взаимодействует с кислородными вакансиями, создавая ПЦ Ge(III) и активность процесса меняется от особенностей исходных кварцев. По соотношениям  $S_{Ge(III)} / S_{Ge}$  природные кварцы можно расклассифицировать по степени их относительной дефектности. Вместе с тем, на этих данных Л.Т. Раковым [35] выдвинута гипотеза о том, что именно Ge может обеспечивать образование и сохранение  $\beta$ -фазы в относительно низкотемпературных кварцах при их чистоте или с низкими значениями Al. Такой факт немало удивил физиков, поскольку фазовые переходы доказаны как реальность вне температурной зависимости.

Трудности ЭПР – единственного метода, имеющего возможности выдавать количественные значения  $S_{Al} = n \times 10^{-4}\%$ ,  $S_{Ti} = n \times 10^{-5}\%$ ,  $S_{Ge} = n \times 10^{-6}\%$ , состоят в непреложной необходимости соблюдать однотипность методических приёмов. В полизернистых образованиях на разбросы данных ЭПР может повлиять смешение кварцев разных генераций, обусловливаемых стадийностью минерогенеза. Контрольными данными для оценки показателей ЭПР могут служить анализы химического состава проб, проходивших глубокое обогащение с хлорированием кварцевой крупки, в комплексе с материалами люминесцентных исследований.

Учитывая многообразность дефектности кварцев, люминесцентные методы не могут претендовать на определение весовых содержаний ЭП. Они лишь поставляют сведения о наличии, позициях и устойчивости дефектов с конкретными ЭП. Издержки методов люминесценции в том, что модели дефектов строятся на разных косвенных признаках: на корреляции с данными валового химического состава, показаниями ЭПР или ИКС и др., и очень много неясностей ещё остаётся по центрам тушения. Поэтому полностью непротиворечивых моделей для природных кварцев, по мнению чл. корреспондента РАН С.Л. Вотякова, нет. На опыте ВНИИСИМС, ИГиГ и ВИМС [5, 12, 18, 21, 50], комбинируя методы РЛ и ТСЛ с ЭПР и др., отмечена возможность не только увереннее классифицировать кварцы разного генезиса, но и прогнозировать разрушение отдельных примесных центров в кварцевом сырье при проведении обогатительного передела. С помощью РЛ, ТСЛ и катодоллюминесценции отслеживаются перегруппировки ЦЛ в процессах воздействия на кварцы кислотами, отжигами, радиацией и проч.

Наиболее системные и широко охватные по количеству кварцесущих объектов изучения – это работы С.Л. Вотякова [5] и украинских учёных Г.В. Кузнецова и А.Н. Таращана («Люминесценция минералов гранитных пегматитов», 1988). Причём, в [5] приведены сведения по кварцам гранитоидов, рудных и нерудных жил, силекситов и пегматитов. Там имеются характеристики их основных ЦЛ и детерминированные данные для кварцев разного генезиса. Особенно важно отметить, что по РЛ и ТСЛ поведение кварцев, различающихся степенью совершенства своей структуры, резко различно. При высокой кристалличности исходной матрицы вследствие залечивания дефектов и упорядочения структуры яркость свечения ЦЛ, как правило, возрастает, что особенно проявляется на кристаллах ГХ. По динамике вариаций показателей ЦЛ видно, как и в методе ЭПР, что изменения, бывают тем меньше, чем более примесные кварцы. Именно в них сильнее затруднены структурные изменения в связи как бы с заполненностью дефектов – стоков для ЭП в их матрице. Соответствующие разности обычно окрашиваются при  $\gamma$ -облучении (результат безизлучательных переходов) с понижением значений яркостей ЦЛ от исходных.

Большинство относительно низкотемпературных кварцев составляет группу радиационно неустойчивых. Но и среди них отмечены различия для прозрачных ( $K_{сп} > 60\%$ ) и непрозрачных ( $K_{сп} < 40\%$ ) разновидностей. Одна из ярко выраженных черт у последних – это активное формирование после  $\gamma$ -облучения и отжига ЦЛ  $[AlO_4/Me^+, H^+]$  в полосе с  $\lambda \sim 370$  нм. Это можно объяснить активизацией диффузионных процессов с участием компонентов ВМОС. Количественно по типам кварцев меняются также показатели ЦЛ:  $AlO_4/Li^+$  ( $\sim 490$  нм),  $SiO_4/Na^+$  ( $\sim 390$  нм),  $AlO_4/Na^+$  (420 – 440 нм),  $SiO_4/Me^+, H^+$  (450 – 470 нм) и др. Делая параллельно исследования ЭПР и РЛ есть возможность точнее идентифицировать природу центров и понять позиции ряда ионов по расположению в каналах или в междуузлиях кварцевой решётки.

Существуют свои проблемы и по количественному определению  $C_{Ti}$ . Ti-содержащие ЦЛ наиболее отчетливо проявляются по ТСЛ. По РЛ нахождение  $Ti^{4+}$  в узлах решётки кварца отмечено в синтезированных образцах [32] как ЦЛ в полосе 830 нм и в розовых кварцах как  $TiO^{4+}$ -ЦЛ в полосе 610 нм. ТСЛ отчетливо показывает, что только в высоко температурных кварцах наблюдается титановый пик на 135К, тогда как в других его нет, но зато присутствует пик 188К. Отжиги и облучение частично проявляют Ti-содержащие устойчивые комплексы типа  $[MeO_4/Me^+]^+$ , так что и по ЭПР при отжигах в 950°C у кварцев ПК и ДМП зафиксировано появление Ti-Na-ПЦ, тогда как в других условиях в них виден лишь Ti-Li-ПЦ. Из пяти известных электронных ПЦ с титаном в практической деятельности используется пока не более трёх. И многие очень низкие результаты замеров  $C_{Ti}$  вызывают сомнения [3,9,12, 15,23, 34, 43 и др.]. Так, по данным ВИМС, например, по глубоко очищенному ЮТА-кварцу, где после максимальной степени обогащения остаются постоянными содержания титана в 1,2–1,4 ppm, по ЭПР рассчитывается только  $C_{Ti} < 0,1$  ppm (?). Подобное получилось и с кварцем из Алданских гранитоидов, где валового Ti = 2–5 ppm, а по расчёту с графиков ЭПР снимаются только значения  $C_{Ti} < 0,1$  ppm (кстати, и по германию: валовые его содержания в пределах 0,5–0,6 ppm, а  $C_{Ge} < 0,02$  ppm). Весьма сомнительные данные по  $C_{Ti}$  выдаёт, например, лаборатория МГУ. Так, по среднеуральским кварцево-жилным объектам, в с/з и м/з ГрН кварцах которых валовые содержания Ti не снижались ниже 1,2–2,6 ppm, по ЭПР получено, что никакие ПЦ с титаном или не обнаруживались(?), или шли с результатами  $< 0,1$  ppm только там, где определявшиеся значения  $C_{Al}$  превышали 20 ppm, т.е. в самых высоко примесных кварцах. По ТСЛ Ti-центры в ГрН-кварцах всегда отчетливо отмечаются [5], потому в этом усматривается явная методическая недоработка проведенных ЭПР анализов.

Издавна хорошо известно: какие непреодолимые трудности могут возникнуть при сравнительном анализе данных, полученных проведением методически различных исследований. Но, тем не менее, это имеет место быть, т.к. недостаточно искушённые в соответствующих вопросах исполнители ограничиваются лишь возможностями доступных им лабораторий. В итоге, при не специализированности таковых на столь специфичный для анализа материал – кварц, результаты можно отнести к разряду «напрасного труда». Бывают и такие, где что-то проявляется на уровне «там – больше, тут – меньше», но при отсутствии сведений о причинах, интерпретации их тоже сомнительны. Поэтому рефреном к этому разделу статьи является вывод о важности осуществления комплексного подхода к выяснению форм и количеств ЭП в очень разнообразных по своим типоморфным характеристикам природных кварцах. Надо признать, что нельзя создать одновариант-

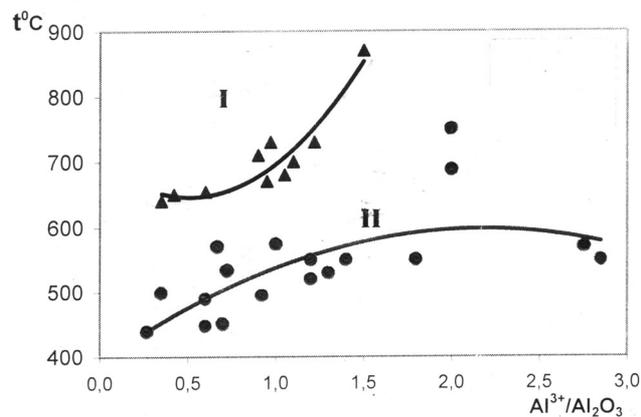
ной методологии исследований, пригодной для изучения кварцев любой геолого-формационной принадлежности. Но особо важный спектроскопический метод ЭПР должен быть доведен до уровня универсальности получения количественных результатов на С<sub>ЭП</sub>.

### **Комментарии к материалам по примесному составу кварцев из магматических пород, пегматитов и рудных жил**

В одной из давнишних работ Л.В. Таусона [38], когда тщательно изучались геохимические особенности *гранитоидов*, имеются и данные о содержаниях некоторых ЭП в породообразующих кварцах. Всего тогда использовалось порядка 40 проб кварцев ГП с определением в них 10 ЭП. Методика включала дифференциальное выщелачивание (слабым растворителем без разрушения решетки) и микрорадиографию. В результате было отмечено, что часть ЭП являются кристаллохимически независимыми (они-то и растворяются), часть – изоморфные и прочие – представители разных микрофаз, надо полагать, – и ВМОС, нередко остеклованных или расплавленных. Среди первых выделялись ЭП в форме атомного и молекулярного рассеяния, что в наше время определялось бы уже как кластеры. Относительно связи Si-O подчёркивалось, что она гибридная, и всего лишь на примерно 50% ионная (ср. в [33]: для кварца её принималось 11–35%), зависящая от значений электроотрицательности и потенциалов ионизации примесных элементов. При высокой своей электроотрицательности соединения с кислородом усиливают ковалентную составляющую и наоборот. Вероятно, это следует учитывать сравнивая кварцы с разными наборами ЭП. Л.В. Таусоном акцентировано, что Rb и Tl в кварцах не обнаружены, а Ga – (?) случайная примесь, хотя в отдельных пробах из гранитоидов и тоналитов его было до > 2–5 ppm. Стоит отметить факт о том, что содержания U в кварцах были зафиксированы в  $U = 0,3–9 \times 10^{-4}$  ppm (=γ/г), при минимальных значениях в ГП лейкогранитов. Они по разным регионам варьировали в 4–10 раз, но всегда оказывались существенно более высокими, чем в полевых шпатах. По радиографии и обработкой проб слабыми растворами (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>2</sub> или HCl было доказано, что U, скорее всего был сорбирован и находился в дефектах решетки кварца в форме молекулярного рассеяния. Значения Li были от 3 до 10 ppm, Mo – 0,01–0,8 ppm, Ge < 0,9 ppm, а Sn и Pb указаны ~2–5,5 ppm и Zn в 7–11 ppm. Заметим, что по Sn, Pb, Zn подобные содержания фигурируют и в ряде современных работ, т.е. или они как таковые типичны, или это – возможности применявших методов анализа. Идея же о наличии ЭП в формах молекулярного рассеяния привлекательна для объяснения разных «избыточных» растворимых компонентов, которые трудно представить в иной форме.

В более поздних обобщающего характера работах особенно широко изучались разнотипные гранитные интрузивы в масштабе СССР [10, 12, 25, 26 и др.] и северокавказские [5, 6, 15, 25]. Так, в своих работах Т.Т. Ляхович [12, 26] оперирует данными по 1062 и >2000 пробам кварцевой фракции из 35-ти гранитных массивов корового и мантийного происхождения. По ним выведены средние содержания ~ 15-ти ЭП в ГП-кварцах магматического генезиса. Много сведений есть в работах: [25] (использовано 1757 поэлементных отдельных анализов на кварц); на комплексы ЭП в [15] (134 пробы), в [6] (29 проб) и т.д. Однако при столь солидных базах данных нельзя сориентироваться: в какой же форме и сколько реальных ЭП связано именно с кварцем. Претензии возникают к методике подготовки проб и их анализов. При использовании 98-99% концентратов из кварцевой фракции [6 и др.] (среди которых даже были <92-х процентные, т.е. далеко не «моно») будет фиксироваться много ЭП, не имеющих связи с кварцем. Такие данные это – результат сростков и включений инородных фаз и загрязнения проб при истирании в агатовых ступках. Применение же в большинстве случаев количественных спектральных методов вызывает подозрение о завышении на почти два порядка указанных в цитируемых работах ЭП, кроме Li [18]. Таких как Mn, P, Ag, Hg, La – даже возможно в пределах трёх порядков. Особенно грубы ошибки по Rb, Cs, Th, P. В материалах [5, 6, 24, 26, 49 и др.] на кварц из гранитоидов указываются такие пределы (в общих разбросах данных): Cu=4,5-10 (до 40 !), Pb=7,9-22,9; Zn=10-31,5; W=0,7-5,3; Mo=0,5-7,9; Cr=1,9-5,1; Co=0,03-0,9; Ni=3-4,7; Sn=2,2-16,9; Nb=2,6-13,4; Ta=0,2-5,4; Be=0,5-1,04; Sc=0,1-1,3; Th=0,2-9,5; Hf=0,4-12,9; B=4-10; F=155-775,8; Li=0,3-26; Rb=1,8-41,4; Cs=0,12-1; Sr=70-94,2 ppm. Наряду с этими ЭП иногда указываются содержания Fe=35-2380; Na =196-1440; K=725-76675 ppm. Несомненно, в анализировавшихся пробах было много не кварцевых фаз и рассуждать о вариациях ЭП в кварцах просто нет оснований, а тем более строить на таких данных какие-то схемы зональностей или прочих закономерностей. Вызывают сомнение и такие выводы авторов [6] как то, что таких ЭП как Ta, Mo, Zn, U – в кварце всего в 1,3–1,9 раз меньше чем во всей полиминеральной породе (?!). Причём, содержания урана, показанные в [6], на 3–4 порядка превышают те, что зафиксированы в работе Л.В. Таусона [38]. Конечно изменчивость геохимической специализации изучавшихся гранитоидов специфична в каждом регионе, но с учётом ограниченной изоморфной ёмкости кварца оперировать столь высокими значениями многих ЭП нельзя признать правомерным. Сами авторы весьма скрупулёзно отмечают в гранитоидах разные акцессории (циркон, апатит, флюорит, сфен и др.), которые являются носителями определенных ЭП. Значит, их можно ожидать в сростках с кварцами и даже внутри их зерен. Таким образом, в цитируемых работах уместнее бы применять хотя бы терминологию «кварцевая фракция».

Регионального уровня различия гранитоидов по содержаниям  $C_{AL}$  из ГП-кварцев рассматриваются в статье М.М. Мануйловой и др. [28]. Там приведены данные по 50-ти монофракциям кварца из докембрийских гранитоидов районов Приладожья и СЗ-Прибайкалья (с привлечением единичных проб из пород Патомского и Сангиленского нагорий). Температуры кристаллизации определялись по полевошпатовому термометру Дж. Стермеда. Диапазоны  $TP$  для указанных групп гранитоидов были установлены в 470–650°C, 2–5 кбар и 660–800°C, ~ 1 кбар (до 6 кбар) соответственно. А общий вывод авторов заключался в том, что на вхождение алюминия непосредственно в кварц влияли глубинность, глинозёмистость и щелочность магм, менее чётко – именно содержания в породах  $Na_2O$ . Для доказательств использовались результаты определения в кварцах методом ЭПР структурного  $Al^{3+} = O^-(Al)$  центр после отжига в течение 15 мин при 300°C и последующего облучения  $\gamma = 10^8$  рад; и валовые содержания  $Al_2O_3$  в изучаемых гранитоидах. Оказалось, что все показатели плотно группировались в пределах поля с  $Al^{3+} = 0,05–0,3 \times 10^{-3}\%$  и  $Al_2O_3 \sim 14–17\%$  и что в 82% проб значения  $Al^{3+}$  были  $\leq 2$  ppm. На флангах распределялись только пробы из пород с особо выраженной неравновесностью повторно перекристаллизованных парагенезисов или при усилении их щелочности, как правило, с наличием амфибола. На построенном по данным авторов графике – рис. 1 видны определенные отличия степенных трендов (рассчитанные во ВНИИСИМС) опорных разновидностей гранитоидов из разных регионов, но это не значит, что в них не было других ПЦ с алюминием. При общем разбросе  $Al^{3+}$  в <0,5–10 ppm, лишь две пробы показали 12 и 14,5 ppm (соответственно из Ирельского и Сангиленского комплексов). Причём, все значения по сравнению с современными сведениями крайне низки для кварцев гранитоидов [7, 12, 15, и др.], т.е. очевидно, что перевод показаний ЭПР в весовые содержания  $C_{AL}$  тогда был сделан ошибочно заниженным (аналогично и в [27]), и все данные ЭПР того времени надо признать совсем не сопоставимыми с нынешними [7, 15, 43, 48, 49, и др.]. Прочие ПЦ и общая дефектность кварцев вообще не изучались. Следовательно, констатируя тенденцию роста структурного алюминия в кварцах с повышением температур их генезиса, авторы [28], к сожалению, граничных параметров не выявили.



**Рис. 1.** Соотношения содержаний структурного алюминия в кварцах гранитоидов в зависимости от глинозёмистости пород и температур их формирования, по [28] Степенные тренды соответствуют: I (треугольники) – районы Прибайкалья; II (точки) – по Приладожью.  $Al^{3+}$  – в ppm,  $Al_2O_3$  – в % валовых содержаний в породе

Собственный опыт автор имеет лишь по Тарынскому массиву (Алданский щит), из которого специально изучался ГП кварц. Он представлен близкими к дипирамидальному габитусу вкрапленниками (претерпевшими  $\alpha \leftrightarrow \beta$  переход), внешне – очень похожими на монозерна. Однако, петрография и электронная микроскопия установила прорастания по всему объёму преимущественно альбитом (до размеров менее микрона), которого, видимо, до ~3% по объёму. Выделить из этих вкрапленников кварца чистую фракцию размером в 0,1-0,2 мм не удалось ни нам, ни в США. Все наши старания закончились на концентратах с составом: Al=148-267; Na=107-236; K=5,2-12; Ca=5,2-13; Fe~7, Mg=2-6,8; Ti=2-5 ppm. Дополнительно заметим, что содержания таких ЭП, как Mn, Ba, B, Ge, Pb, Sr, Zr, P  $\leq 0,2 – 0,3$  ppm; Cr, Cu, Ni, Zn –  $\leq 0,03 – 0,09$  ppm, Li=0,05 ppm, других ЭП – ниже чувствительности метода ICP AES. При грубой интерполяции можно прикинуть, что непосредственно в кварце было не более 130 ppm Al. Значит, в очищенном бы кварце из гранитоидов содержания большинства примесных ЭП совсем невелики.

Похоже, что чистый кварц из гранитоидов выделить в принципе невозможно. На такой вывод наталкивает и анализ многих других работ. Например, в [12, с. 91-92] приведены сведения по приполярно-уральским гранитам. Там указаны содержания Al, Ti, Fe, Mg, Ca, Mn, Cu, Li и видно, что по  $\Sigma$  ЭП, уже достигающей > 0,07-1,2%, все концентраты нельзя считать «монофракциями», а к ним надо добавить и Na, K, Ge и т.д. В этом плане показателен также пример с т.н. «титановым термометром» В.А. Курепина [24], неприемлемость которого очевидна из-за того, что автор оперировал явно ошибочными данными содержаний титана в

ГП кварцах от 1000 до 3000 ppm (!), очевидно, не проконтролировав это минералого-петрографическим и электронно микроскопическим изучением зёрен. Один из ориентиров на оценку чистоты исходных проб кварцев предлагал Л. Юнг [48], показывая границу в 100–200 ppm Al для кварца гранитов и пегматитов, больше – до 300 ppm – для риолитов, меньше 100 ppm – для кварцевых жил.

Среди работ по пегматитовым кварцам есть смысл выделить [3,11, 49], но отдельные блоки анализов имеются и в [9, 10, 12, 14, 16-21, 27, 39, 44, 48] из прилагаемого списка литературы.

В [11] освещены результаты изучения 9 разной специализации типов гранитных пегматитов протерозойского и 8 фанерозойского возрастов из районов Сибири, Казахстана и Кольского полуострова. Анализ ПП-кварцев проводился на 27 ЭП, а количество проб в каждом типе пегматитов было от единичных до 23-х. Применялись методы количественного спектрального и нейтронной активации анализов. В результате выделялись границы между пегматитами безрудными, Ве-носными или с литиевой специализацией. Для последних примерные границы были: Li >16, Rb <8, Cs >0,6, Ta >0,2 ppm, содержащихся в кварцах. Индикаторами специализации пегматитов признавались также Ве, Ga, Ge, а прочие ЭП отнесены к неинформативным. Но, к сожалению, здесь усматриваются те же ошибки, что оговаривались выше: недочищенность концентратов кварца и, очевидно, неподходящие эталоны. Авторами во всех пробах указывались: Al = 3600 – 24750, Fe = 190–1100, Ti = 20–200, Mn = 11–160, Li = 3–120 ppm. Это подтверждает, что монофракциями они не являются, потому и разбросы содержаний по другим ЭП достигали 1–2-х порядков. Всё можно бы и понять как действительные различия самих кварцев, но содержания, например, Cu, Cr, Zn, Cs, Rb до 30 – 130 ppm выглядят совсем для кварцев нереальными (ср. [17, 39, 48 и др.]).

Работа [49] построена на материалах изучения пород из 12-ти стран. Использован 41 образец кварцев из пегматитов, 16 – из гранитов, 5 – из риолитов, 8 – из кристаллов (морионов, раухтопазов, цитринов), 5 – из розового ПЯ-кварца, а общее количество анализов составило ~ 276. Главный метод анализа кварцевых проб – эмиссионная спектроскопия, причём, за пределами чувствительности всегда оказывались Cr, Mo, Sn, Sr, а нередко также Rb, Ba, Ве, Co, Ga, Nb, Zr, Ni, Pb, V. К реальным концентрациям (в ppm) авторы [49] отнесли: Al = 20 – 1000; Fe, Mg, Li = <3–150; Ag, B, Ba, Cu, Ca, Ge, Mn, Ti, Rb – <1–10. Значения Al в пегматитовых кварцах в основном были от 22 до 820, но иногда они повышались до 1300–3600, т.е. чистота проб «идеальной» не была. Опираясь данными по ВМОС и соотношениями Ge/Fe, сделаны некоторые заключения об условиях мобилизации ЭП кварцев из материнских пород. Выбрав наиболее надёжные данные, авторы построили диаграммы – см рис. 2, где по содержаниям Ge, Ti, B, Cu и Al отразились некие различия между кварцами. Следует заметить, что значения в [49] по Mg, Cu, Ag представляются существенно завышенными, причём, для Ag (= 0,1 – 6 ppm) – весьма вероятно за счёт того, что пробы измельчались термодроблением в серебряных кюветках. Часть анализов по мориону и цитрину была из Волынского месторождения (Украина) и по сравнению с нашими данными (! x-с метода) результаты были гораздо более высокими по Fe, Mg, Cu, но заметно ниже по Ge и Al. И в целом разграничения с классификационным подходом авторов выглядят не убедительно и уязвимы для критики.

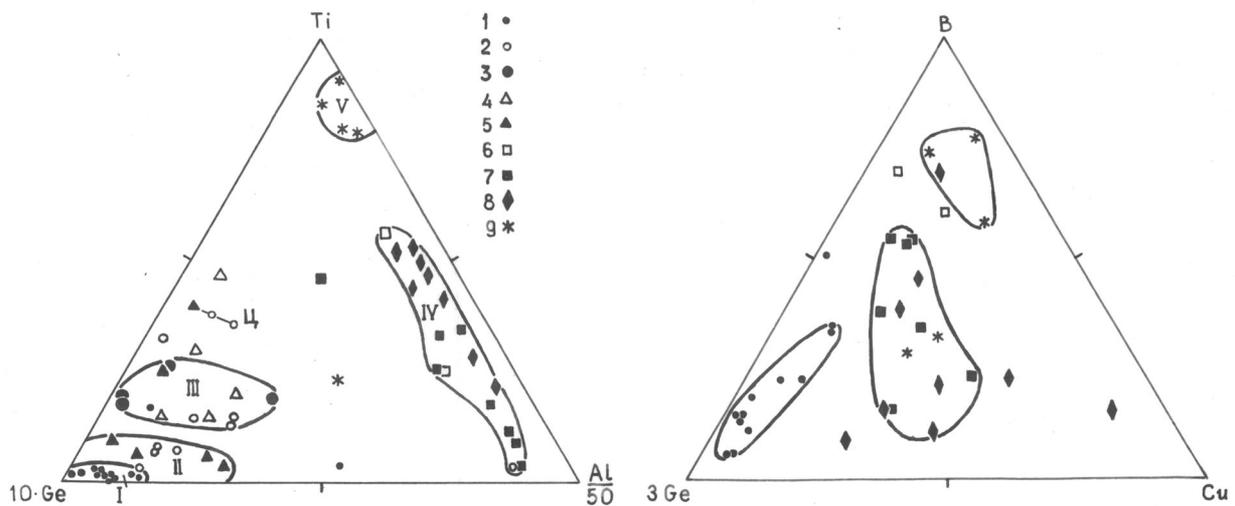


Рис. 2. Относительные содержания элементов-примесей в кварцах из разнотипных пегматитов, гранитов и риолитов, по [49]: 1-5 – кварцы из пегматитов, 6-8 – из гранитов, 9 – из риолитов, в том числе: 1 и 2 – с низкими и высокими значениями Ge, включая цитриновые кристаллы (Ц); 3 – редкометалльные пегматиты со Sn – W-специализацией; 4 и 5 – данные по розовому и густо дымчатому кварцам соответственно; 6 – кварцы из гранит-пегматитов; 7 и 8 – из молодых и древних гранитов соответственно. На левой диаграмме отмечены поля типов кварцев: I-III – пегматитовых, IV – интрузивных гранитов, V – риолитов, на правой – концентрационных содержаний для пегматитовых, гранитовых и риолитовых кварцев. Цифровые значения для Ge указаны с увеличением в 3-10, для Al – с уменьшением в 50 раз

В ВИМС методом ЭПР изучалось порядка 50-ти проб кварцев из пегматитов хрусталеносной, хрусталеносно-цветнокаменной, редкометальной и слюдоносной формаций. Авторы работы [3] пришли к выводу, что самые высокие содержания  $C_{Al}$  были в кварце литиеносных и цветно-каменных пегматитов. Но в них же – и самые низкие  $C_{Ti}$ , тогда как максимумы отмечены в связи с фторовой минерализацией в хрусталеносных пегматитах.  $C_{Ge}$  резко повышено в кварцах пневматолитового этапа, нежели в гидротермальных образованиях, но всё же германий явно концентрируется лишь в кварце редкометальных пегматитов. При этом авторы оперируют значениями только в ppm, переводя показания спектров ЭПР по инструкциям [31, 45]. Общие разбросы данных на  $C_{Al} = 24-370$ ,  $C_{Ti} = \text{сл.}-9$ ,  $C_{Ge} = 0,01-4,72$  ppm, и они значительно расходятся с показаниями валовых содержаний по анализам кварцев аналогичного генезиса [9, 16, 30, 39, 44, 48]. Резльтирующий тезис авторов о том, что глубинные образования несут самый чистый кварц, конечно, отнюдь не беспорен...

При изучении кварцев из пегматитов на предмет их промышленного использования во ВНИИСИМС собрана собственная база данных из ~570 валовых анализов по слюдоносным, хрусталеносным и некоторым редкометальным типам. В ней учтены пробы, проходившие только предварительное обогащение. По х-с анализам суммы 9–13-ти ЭП в них составляют от 70 до 450 ppm, в совсем небогатенном – до 360–1500 ppm, где количества Al варьировали от 30-170 ppm до почти 500 ppm. Такие же пределы приводятся и в работе [9]. Все они, как видим, резко отличаются от данных из [11, 48, 49 и др.]. Классификационные границы по ЭП кварцев для пегматитов разной специализации просматриваются пока только по Ti, Li, Ge. Как вид кварцевого сырья пегматитовое у нас считается «грязным».

В плане очищения ПЯ-кварцев из пегматитов после глубокого обогащения соответствующих концентратов показателен пример Норвегии. Там из множества разнообразных пегматитов выделены типы, где в кварцах достигаются содержания  $Al=13-26$ ,  $Li=0,7-4,2$  ppm и т.д. в пределах общей суммы ЭП около 35 ppm. Это позволило Норвегии стать, по сути, поставщиком – монополистом кварцевой пудры и порошков для наполнителей и подложек к электронным приборам. Примером прецизионного обогащения ПП-кварцевой составляющей пегматитов (заметим, плагиопегматитов специфического слюдяно-керамического подтипа) можно считать получаемый американцами продукт с торговой маркой ЮТА- кварц [21, 48]. В хорошо очищенных от минеральных сростков пробах он по сумме 13 –17-ти ЭП имеет чистоту в 16-25 ppm. Хлорируя пробы (т.е. и воздействуя на дефекты с примесными ЭП) при прецизионном обогащении достигаются результаты в <10 ppm, когда  $Al < 7$  ppm,  $Ti = 1,2-1,4$ ,  $Ca$  и  $Ge$  около 0,6 ppm,  $Zr=0,1$  ppm, а прочие ЭП определяются только в единицах ppb или в их долях. Значит, и в пегматитовых кварцах прочно связанных структурных ЭП может быть совсем немного. Так что при дифференцированном подходе кварц ряда пегматитов – потенциально промышленный продукт, чего не скажешь о гранитоидном.

Материалы по рудоносным гидротермальным жилам весьма разрознены и фрагментарны, поскольку в них целенаправленно рассматриваются лишь отдельные виды ЭП. Остановиться следует на некоторых исследованиях с принципиальными выводами. Так, Г.А. Юргенсон [46, 12 и др.] изучал кварц из 26-ти рудных формаций, используя > 2030 его (?) монофракций. По ЭПР автор отметил прямую связь между степенью кристаллического совершенства – по уширению пиков (2354) – и алюминиевых ПЦ. В конкретных жилах это зафиксировано с укрупнением зернистости агрегатов в их центральных частях и по глубине на вертикальных разрезах. Кроме того, при размахе минерализации в 150 м с глубиной наблюдалось увеличение как алюминиевых так и титановых ПЦ в 1,5–3 раза, что, впрочем не проверялось на изменение типов ПЦ по ионам – компенсаторам. Заметим, что данные ЭПР были получены в лабораториях г.г. Новосибирска и Киева [27], и они оказались сопоставимыми. Оставляя без комментариев выводы Г.А. Юргенсона о распределении примесных ЭП кварцев в рудных формациях разных глубин, надо отметить их недостаточную убедительность из-за недочищенности основной массы концентратов кварцевой фракции. Изучая мелкозернистого сложения с РГМ-кварцем жилы автор за монофракции, скорее всего, мог принимать ~ 99% концентраты, что предполагается по высоким содержаниям валовых  $Al \geq 300-1500$  ppm,  $Ti \cong 20-200$  ppm,  $K \cong 840-2880$  ppm,  $Na = 215-748$  ppm и высоким (для кварцев) значениям прочих ЭП. Наверно, более уверенные закономерности можно было выявить, используя тривиальные минералогические и рентгенофазовые анализы, а по кварцу изучать только ряд его физических свойств спектроскопическими методами. Но вывод о связи значений алюминиевых ПЦ по ЭПР со степенью совершенства кварцевой решётки является очень важным, и несомненно его следует принять к сведению.

Относительно комплексно изучались рудные вольфрамоносные (с шеелитом) кварцевые жилы Северного Кавказа [7]. Как и раньше в ИГЕМ под руководством А.Г. Гурбанова [6, 26 и др.], в этом случае тоже использовались 98-99% концентраты кварцевой фракции размерностью 0,1-0,5 мм. Следовательно, рассуждать о примесном составе кварцев особого смысла не имеет. Заметим только, что в подобных работах 1986–1994 гг. (см., например, ж. Геохимия, 1994, № 8 – 9, и др.) прослеживаются одни и те же ошибки по валовым содержаниям ЭП. За счёт них получается, что такие ЭП как Nb, Mo, Zn, U почти полностью переходили в кварц, минуя разные многочисленные акцессорные минералы, а содержания W достигали 18-39 ppm. Нерационально высокими для кварцев из жил оказались и средние содержания Ti, Mn, Fe, Na = 135, 145, 1375, 3625 ppm соответственно. Но привлечь внимание нужно к анализам ЭПР, выполнявшимся Л.В. Бершовым.

Оказалось, что кварцы из гранитов показали значения ПЦ  $Al^{3+}$  и Ti-Li-вых в 2,5–10 раз выше, чем из жил. Возможно, это закономерное увеличение таких ПЦ именно в кварце гранитоидов по сравнению с гидротермальными образованиями, в то время как Ge везде вёл себя довольно монотонно. По 28 пробам жильного кварца (с идентификацией в них Ti-H, Ti-Li,  $Al^{3+}$ ,  $Ge^{3+}$  ПЦ, в сп/г) были получены сведения, что на 700-х м по вертикали зафиксированы увеличения с глубиной ПЦ  $Al^{3+}$  (от 125 до 186) и ПЦ  $Ge^{3+}$  (от 0,1 до 0,2–0,6). Титановые ПЦ с водородом и с литием использовались как показатели кислотности и щёлочности сред минералообразования. В целом по сумме их в приповерхностных зонах было в 1,5–4 раза меньше при разбросах  $C_{Ti} = 0,4-1,7$  против 1,8–7,6 на глубине. Но Ti-Li-ПЦ везде относительно преобладали, хотя на поверхности всего в 1,1–3 раза, а на глубине – в ~ 5 раз над Ti-H ПЦ. Общий разброс значений последних укладывался в пределы ~0,1 – 1,3 сп/г. Такую тенденцию желательно, конечно, проверить и на других объектах.

Многоаспектное изучение разных кварцев проводилось в МГУ Д.Г. Кошугом [15 и др.]. Для целей этой статьи отметим результаты по Северокавказским гранитоидам и некоторым жильным образованиям. Так, на основании ЭПР-исследований был сделан вывод о том, что в дифференцированных магматических комплексах самыми чистыми являются кварцы из наиболее молодых дериватов. Однако, есть поздние выделения кварцев, в которых накапливаются германий и литий, что нарушает общую тенденцию. Количественные расчёты по [45] выявили разброс данных:  $C_{Al} = 10-90$  и  $C_{Ge} = 0,05-0,4$  ppm при валовом литии в 0,2–6 ppm. Интересно, что в кварце из золоторудных жил разбросы оказались существенно большими:  $C_{Al} = 15-260$ ,  $C_{Ge} = 0-0,8$  ppm и, кроме того, в них отчетливо проявилась обратная связь между указанными и дополнительными ПЦ (с  $CH_3$  и с  $OM$ ) с дефектностью или степенью кристаллического совершенства по [46] и содержаниями лития. На примере месторождения Кубака отчетливо отразился факт резкого изменения  $C_{Al}$  в м/з и к/з кварцах. Хотя и не всегда убедительно на фоне значительных разбросов данных, но предположение автора о роли степени кристалличности кварцев на показания ЭПР имеет под собой очевидную основу.

Сравнительный анализ около 400 проб кварцев из рудных жил, собранных во ВНИИСИМС, показывает, что если забраковать те, где  $Al > 0,0\%$ , то по сумме ЭП разбросы данных не выходят за пределы 0,0n%. Следовательно, более высокие значения вызывают сомнения по части подготовки проб и доброкачественности их анализов. Относительно Сэп в целом подтверждается тенденция увеличения в кварцах структурных Al и Ti в более высокотемпературных или глубинных породах [7, 16, 17, 28, 46, 48], хотя градиентность показателей как общих  $C_{Al,Ti}$ , так и их вариантов по ЭП-компенсаторам, специфична в зависимости от условий минерогенеза. Однако,  $C_{Al} = 260-370$  ppm, фигурирующие в [3,15], нельзя признать реальными, считая их издержками методики ЭПР-анализов, показания которых не калиброваны по состоянию степени кристалличности кварцев. По валовым значениям ЭП в ГП, ПП и РГМ кварцах рекомендуется браковать пробы, где суммарные содержания ЭП достигают  $> 0,0\%$ ,  $Al > 300$  ppm, K и Na  $> 50-60$  ppm. Есть основания предполагать возможность вовлечения в разряд потенциальных источников кварцевого сырья пегматитов и «кварцевых хвостов» из рудных жил со Sn, Be, W и прочими профилями геохимической специализации. И это стимулирует интерес к более тщательному и всестороннему их изучению.

### ***Некоторые итоги изучения нерудных кварцев***

Генетическое разнообразие кварцевого сырья – кварцевые жилы, пегматиты, силекситы, кварциты – предопределяет и дифференцированное отношение к каждому из его видов. Тем не менее действующие ТУ и инструкции стремятся в целом унифицировать показатели качества (в основном – соответствие требованиям по параметрам общего количества примесей и ГН после разных способов обогащения) без учёта специфики столь неоднородных пород. Так, жилы с нерудным кварцем – это продукты метаморфогенно-гидротермальных процессов, сопровождавших метаморфические преобразования литологически разнообразных комплексов и с разными в них РТХ- условиями минерогенеза. Среди пегматитов разновидности со слюдоносной специализацией относятся к метаморфогенным производным ультраметаморфизма, а прочие – продукты пневматолито- гидротермальных процессов, сопровождавших гранитоидный магматизм. Наиболее чистый кварц из метаморфических кварцитов создавался путём метасоматической перекристаллизации пород. Диапазоны их формирования охватывают по ТР весьма широкие интервалы: кварцевые жилы –  $< 300-550^\circ C$ , 1,5–8 кбар; пегматиты –  $550-650^\circ C$ , 3–8 кбар; силекситы – до  $530^\circ C$ , 5 кбар; кварциты –  $\sim 400-600^\circ C$ , 2–9 кбар; кристаллосырьё –  $\sim 140-380^\circ C$ , 0,2–1 кбар. По ЭМ установлено, что плотности дислокаций в кварцах меняются от  $10^5$  до  $10^{15}$   $cm^{-2}$  с тенденцией роста с увеличением давлений. Скорости аморфизации или появления радиационных повреждений зафиксированы в пределах от 1 до  $> 35$  мин без особых закономерностей, но минимумы их относятся к низкотемпературным разновидностям, а максимумы – к силекситовым кварцам. Все эти и множество прочих сведений показывают, что каждому геолого-промышленному типу сырья должен соответствовать свой эталон, охарактеризованный граничными значениями его параметров качества.

Исследования по вопросам зависимости свойств кварцев разного генезиса и специализации во ВНИИСИМС проводились с учётом всех ведущих геологических факторов при сопоставлении их ролей в определении масштабов и типов кварцеобразования. Делалось много минералогических, петрографических и термобарогеохимических анализов как по вмещающим или сопровождающим кварцевые объекты породам,

так и непосредственно по монофракциям кварцев. Коллективным трудом выяснено, что изменчивость геохимических и термодинамических условий находит подтверждение в ассоциациях минералов-спутников (или в микровключениях МП) и в самих кварцах, включая особенности их дефектности и примесный состав [2, 13, 16, 27, 30, 39, 44 и др.]. В общем плане отражается закономерность роста концентраций растворов с повышением температур минерогенеза, что предопределяет вхождение в кварцы ЭП в определённых количествах и формах. РТ, флюидодинамика и кислотность/щёлочность сред наряду с этапностью и стадийностью развития каждого объекта обуславливали реальное непостоянство типоморфных особенностей находящихся в них кварцев. Роль щёлочности сред достаточно отчётливо прослеживается по вхождению в кварц алюминия, что зафиксировано и в синтезируемом сырье [13, 17, 50 и др.]. Суть в том, что щелочная среда растворов способствует образованию комплекса  $Al_4^{5-}$  с алюминием, имеющим координационное число = 4, благоприятствующем изоморфизму Si–Al. В условиях же подкисления сред, когда создаются комплексообразователи типа  $[AlF_6]$  из-за структурного несоответствия вхождение Al в решётку кварца затрудняется. В последнем случае со фторидными растворами нарушается линейность в обычной тенденции роста  $C_{Al}$  с ростом температурности процессов. При высоких скоростях кристаллизации много алюминия, иногда – Fe, Co и др. ЭП остаются в неструктурной форме [17, 50]. Надо полагать, что подобного рода явления обуславливают столь очевидную вариабельность свойств и природного сырья. Но, имея в виду ограничительные рамки журнальной статьи, развивать соответствующую тематику здесь не предполагается. Лишь в констатационной форме можно привести некоторые сведения, в той или иной мере значимые для понимания причин, влияющих на примесный состав кварцев.

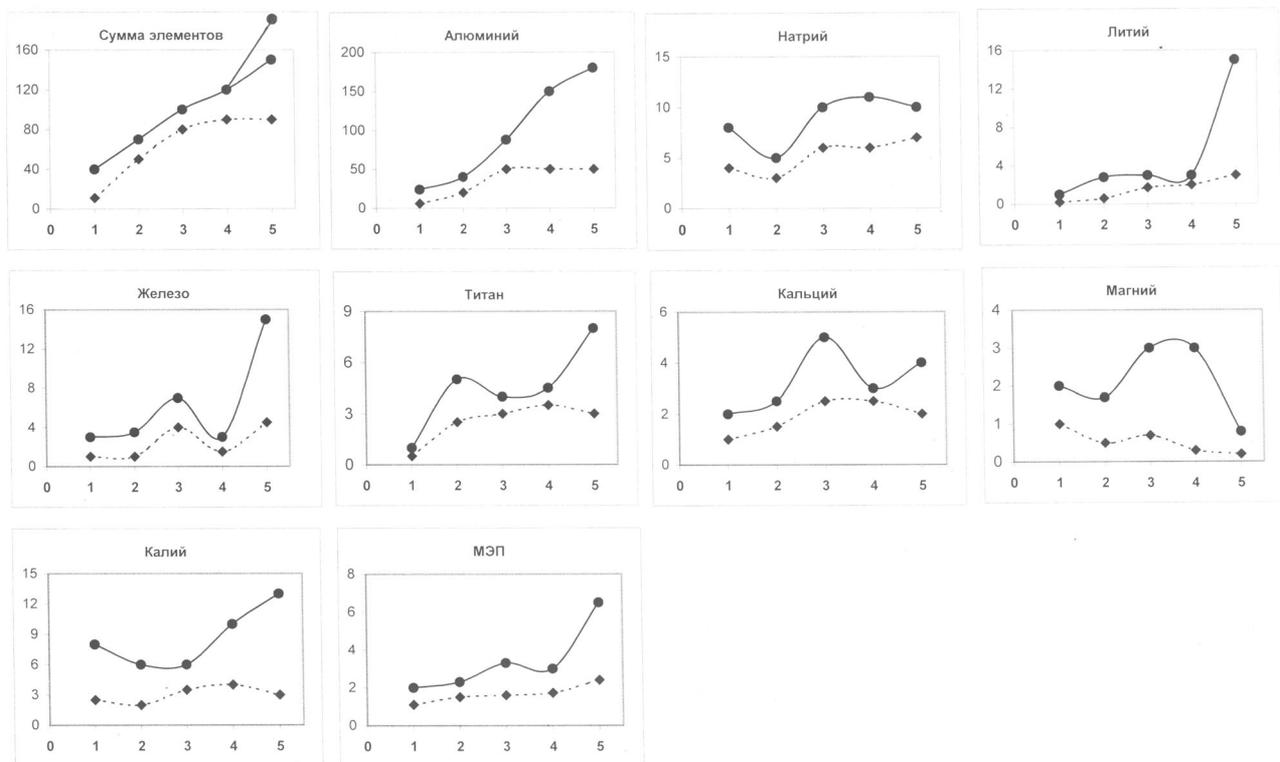
Наиболее конкретна роль метаморфического и литологического факторов. Поскольку метаморфизм контролировал фоновые РТ и общую энергетическую ёмкость систем с термодинамическими условиями минералообразования, то на основании его параметров прогнозируются масштабы распространения кварценоности в пространстве и времени, а также региональная специфика свойства рассматриваемого минерала. Литологический фактор определял ряд реологических и геохимических критериев, т.к. петрохимический состав пород имел значение и как среда, питающая кремнезёмом минералообразующие растворы, и как регулятор физико-химических параметров процессов, влияя нередко и на их флюидодинамику. За счёт последней создавались условия переноса кремнезёма, скорости и продолжительность процессов кристаллизации или перекристаллизации (вплоть до ГХ) кварцев, размах интервалов кварцеобразования, вероятно, при повышенных вертикальных температурных градиентах, например, до  $\sim 100\text{--}180^\circ\text{C} / \text{км}$  в районах с кварцево-жильным и горнохрустальным сырьём. Магматический фактор существенно влиял в основном только на некоторые типы пегматитов. Вместе с тем, в построении синергетических моделей объектов следует учитывать, что большинство их формировалось как диссипативные системы, испытывавшие неоднократные бифуркации – переходы в новые области с нелинейными свойствами. Соответственно, для кварцев из генетически типизированных образований можно ожидать установления лишь неких ограничительных пределов определённых характеристик и, в частности, примесных составов, что и выявляется в действительности обработкой крупных массивов наших проб.

База данных по химическим составам кварцевого сырья генерализована с учётом РТ-параметров минерогенеза. Математическая обработка её выполнена (! с вычетом аномальных) системой Geodad (автор В.И. Мишин, СПб) Н.Н. Пестриковым ещё в 1998 г. Она показала значимые различия содержаний некоторых ЭП в кварцах предварительной стадии обогащения в зависимости от их генетической принадлежности. Обобщённые результаты приведены на рис. 3, где просматриваются пределы для ведущих ЭП жильных кварцев из разных метаморфических комплексов, из силекситов и пегматитов. Теперь к ним можно бы добавить примерно 20 данных по Кв/МП-кварцев суперкварцитов В.Саяна наших и из [4], которые укладываются в показатели для кварцев первой группы, формировавшихся в условиях зеленосланцевого метаморфизма. Там преимущественно распространены жилы с к/з кварцами типов ПК, ДМП и ОГП ( $\pm$  ГХ); в условиях амфиболитовой – жилы с м/з или с/з ГрН, большинство силекситов и учтённых в базе данных пегматитов. Отдельно выделена группа жил из районов с площадной гранитизацией (мигматизацией), сопровождающейся специфическим флюидным режимом. Для пегматитов выделена по общей сумме ЭП только группа редкометалльных, т.к. другие показатели не столь очевидны на фоне значительных вариаций составов кварцев во всяких пегматитах. Стадия предварительного обогащения не гарантирует полной очищенности концентратов от МП, потому в массивах анализов показатели средних арифметических значений могут варьировать практически в два раза. Всё же, ориентируясь на минимальные пределы средних арифметических значений, достаточно устойчиво проявлена тенденция роста общих количественных содержаний ЭП, а особенно – титана, алюминия и лития в высокотемпературных кварцах. Для зеленосланцевых условий отразились их самые минимальные значения, за исключением магния, роль которого ярко снижается в пегматитовых кварцах.

С целью установления градиентности изменений содержаний ЭП в вертикальных разрезах по трем объектам из зон зеленосланцевого метаморфизма сделаны аналогичные обчёты  $> 2000$  данных с охватом интервалов размахов в  $\sim 120\text{--}250\text{м}$ . Для этого осуществлялись трудоёмкие действия с расчётом пространственных координат к каждой пробе. Было отмечено, что градиентность изменения содержаний для Al составила

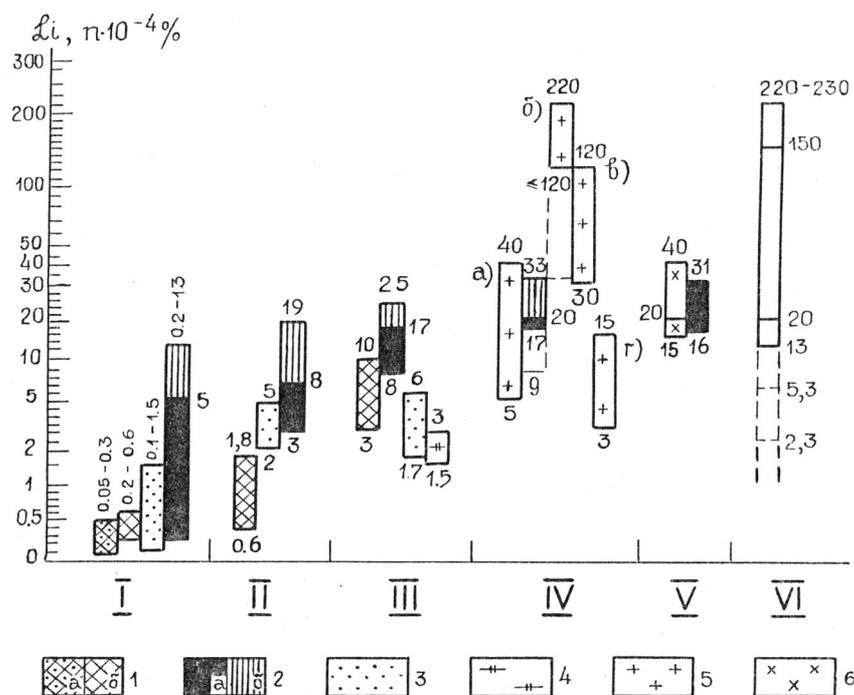
примерно 5 ppm/100 м, а Li – 0,15-0,2 ppm/100 м. Не претендуя на бесспорную представительность расчётов (из-за не строго выдержанной линейности в зональности процессов минерогенеза), всё же рост указанных ЭП с глубиной, т.е. и с температурами образования кварцев, был зафиксирован. Он соответствовал установленным, кроме того, очевидным признакам зональности по минералого-геохимическим показателям. Все обоснования к расчётам имеются в отчётах по НИР ВНИИСИМС 1994–2001 гг.

Представительный обзор содержаний лития в природных кварцах был осуществлён с использованием порядка 2300 результатов, включая данные из многих литературных источников по разным типам пород. Li выбран потому, что он – единственный элемент, данные всех лабораторий на который удовлетворительно сопоставимы при аас методах анализа проб из монофракций кварца [18]. На прилагаемом рис. 4 детально отражены только пределы содержаний Li по представителям кварцевого сырья, включая ряд типов пегматитов и грейзенов. Для рудных жил с РГМ кварцами систематизация не закончена из-за несопоставимости количества анализов по их разным формациям. Следует лишь отметить, что минимальные значения лития на рис. 4 относятся к золоторудным объектам Приполярного Урала, а максимальные – к низкотемпературным жилам Средней Азии с блёклорудно-серебряной специализацией и к гребенчатым кварцам некоторых оловорудных месторождений Восточной Сибири. Но если для неметаллоносного жильного кварца указанные пределы Li – это преимущественно структурный литий, то в последних его большая часть по косвенным признакам, скорее всего, находится в составе ГЖВ, что частично имеет место быть и в ряде ПП- и ПЯ-кварцев пегматитов, например, в украинских хрусталеносного типа. Новые данные по Li в кварцах из разных пород не выходят за указанные в [18] границы, а дополнительные материалы по синтетическим кварцам есть в [17], по природному сырью – в [4, 9, 12, 21, 43]. Подчеркнуть стоит факт очень низкого (= 0,08 – 0,3 ppm) содержания Li в Кв/МП- из саянских суперкварцитов, что сравнимо с некоторыми уральскими жилами м/з ГрН, связанными с породами основного состава с фоново низкими содержаниями там Li. В образованиях с к/з кварцами прослеживается тенденция заметного роста литиевости кварцев с усилением общей минерализованности систем, особенно – в районах проявления гранитизации. В пегматитах литиевость кварцев отражает специфику их формационной типизации, но не всегда при повышении температур их генезиса.



**Рис. 3.** Усредненные значения (в п.10-4% = ppm) валовых содержаний ЭП в генетически различных кварцевых образованиях. 1-5 – выборки кварцев из разных комплексов пород, в т.ч. 1 – из зеленосланцевых толщ; 2 – из пород амфиболитовой фации метаморфизма, 3 – то же с интенсивной гранитизацией или мигматизацией, 4 – из силекситов и 5 – из пегматитов. Верхняя линия – максимальные пределы средних арифметических значений, нижняя – минимальные. Использованы химико-спектральные анализы лаборатории ЦУГРЭ, их общее количество проб ~9970, в т.ч. в выборках: 1 ~ 5200, 2 – 2300, 3 – 170, 4 – 1750, 5 – 550 (210 по слюдоносным, 300 по редкометальным, 40 – по хрусталеносным пегматитам).

МЭП – Σ ЭП с низкими ( $\leq 0,1$  ppm) содержаниями: Cu, Cr, Ni < Pb, Ge

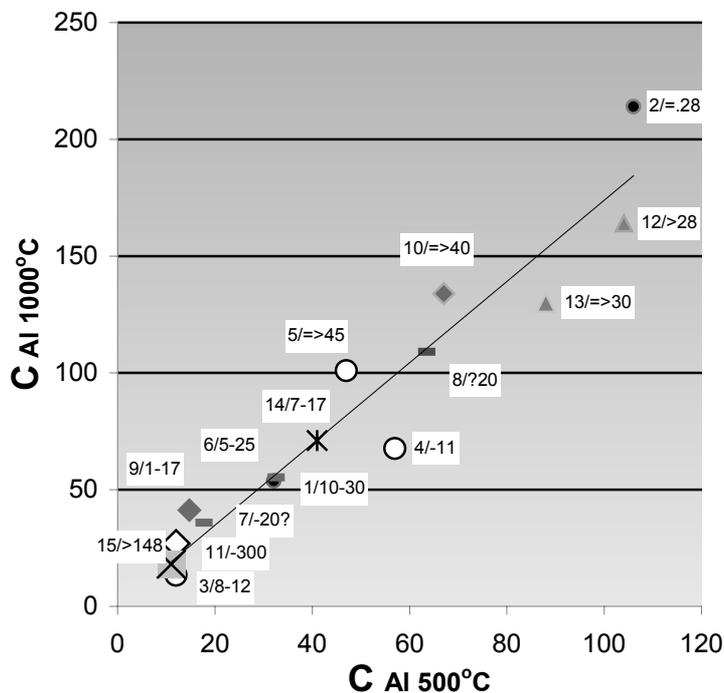


**Рис. 4.** Усредненные содержания лития в природных кварцах разного генезиса по [18]. I–VI – группировка кварцевых образований, в том числе: I–III – метаморфогенного и метаморфогенно-гидротермального генезиса из кварцевых жил, приуроченных к комплексам с зеленосланцевой или глаукофан-сланцевой фациями метаморфизма (1), к породам амфиболитовой фации (II), (III) – то же из регионов с гранитизацией или мигматизацией; IV – кварцы из пегматитов, V – из грейзенов, VI – из гидротермальных рудных жил. В т.ч.: 1 – ГрН кварц из жильных тел, локализованных в глаукофан-сланцевых (а) и в прочих кристаллических сланцах (б); 2 – ГХ бесцветных или дымчатых (а) и цитриновых (б) окрасок; 3 – г-к/з ПК и ДМП жильный кварц; 4 – С-кварц из тел силекситов; 5 – кварц III из пегматитов, в том числе а) – из хрусталеносных, б) – из редкометальных литиевых, в) – прочих редкометальных, г) – слюдоносных; 6 – полизернистый кварц и ГХ из грейзенов. Пунктирные линии в группе РГМ-кварцев относятся к единичным анализам

Влияние литологического фактора на объектах нерудного сырья проявляется многообразно. В хрусталеносных оно выражается видовым составом минералов-спутников горного хрусталя в гнездовых выполнениях, морфологическими особенностями кристаллов ГХ, составом в них ВМОС и количественными соотношениями ЭП [10, 13, 23, 44 и др.]. Не столь ярко выраженное, но всё же доказанное математическими расчётами влияние состава вмещающих пород на особенности ЭП жильных кварцев также не вызывает уже сомнений [19]. Это изучалось на специальных выборках проб однотипных кварцев как по конкретным объектам, так и по месторождениям или районам. В итоге установлено, что жильные кварцы, локализованные в кварцитах, заметно меньше содержат Ca, Fe, Mg по сравнению с таковыми из сланцевых толщ. Последние при метапелитовом их составе показывают повышенные содержания таких ЭП как Al и K, а при интенсивной их гранитизации дополнительно и Ti с Li. В условиях низких ступеней метаморфизма кварцы несут в своих ВМОС много неструктурных Na, K, Mg, Ca и др. ЭП, что синхронно выражается и их высокой ГН при низких показателях Ксп [12, 18, 20]. Интересно, что есть особенности у кварцев из углеродистых толщ [50, с. 231]: в составе их ГЖВ обычно повышены содержания  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ , CO, но даже будучи сильно замутнёнными они на 10–20% чище по сумме ЭП, хотя т.н. «малых» ЭП – Ge, Mn, Cr, Tl, часто – и Fe в них оказывается выше фона. В породах среднего и основного составов кварцы концентрируют больше Ca, Ti, Fe, Mg, в карбонатных комплексах особенно резко повышаются значения Ca, Mg, Sr, P, иногда – Pb, As, W, Ga, V. Последнее хорошо видно и на белых Кв/МП -кварцах суперкварцитов В. Саяна [4, 12], залегающих среди углеродистых разностей в составе карбонатных толщ. Составляющий их кварц среди прочего сырья особенно резко выделяется пониженными значениями Al ( $\approx 1\text{--}6,2$  ppm) и Li (до  $< 0,1$  ppm), но почти всегда на порядок превышает зафиксированные в других типах сырья значения по B, P, Y, Ba, Sr. В пегматитах и силекситах на фоне общей высокой примесности кварцев роль вмещающих пород по составам ЭП выражена не столь однозначно, но зато это находит отражение в сопутствующей минерализации и наборах МП внутри зерен кварцев. Исключительно примесными выглядят иногда исходные пробы из жил, залегающих в корях выветривания, обрабатывавшиеся много миллионов лет компонентами распада кристаллических пород на глины. Даже после предварительного обогащения они содержат некоторых примесей на 1–2 порядка выше, чем оказывается после проведения глубокого обогащения. Нередко в них проявляется нетипичное для природных кварцев соотношение компонентов, например, по данным ЭПР, показывающим  $\text{C}_{\text{Al}}$  в два раза больше валового Al, определяемого х-с анализом [43]. Таким образом, можно заключить, что на свойства кварцев могут влиять и экзогенные процессы.

Сведений по пробам, проходившим глубокое обогащение, ещё не достаточно для какой бы то ни было систематизации. В опубликованном виде они содержатся в [12, с.208-209; 21; 48], дополнительно есть в базе данных ВНИИСИМС и ОАО «Полярный кварц». Следует заметить, что даже с применением хлорирования далеко не каждый кварц способен прецизионно обогащаться. Освобождаясь иногда и от ряда структурных дефектов, при требуемой размерности крупки в ГП-кварце, например из Тарынских гранитоидов, остаются недостижимыми микрофазы МП и раскристаллизованных ВМОС. Другие разновидности кварцев могут продуцировать новые фазы из-за реакций ВМОС с определенными кислотами. Потому по имеющимся материалам можно заключить, что динамика очистки кварцевых проб на разные ЭП специфична. Ряд жильных и пегматитовых кварцев показали довольно постоянные пределы конечных значений  $Al = 6-9$  ppm, возможно, это и есть те самые устойчивые  $C_{Al}$ . Содержания Ti и Ge сохраняют весьма стабильные свои значения и после всяких методов обогащения, не опускаясь ниже 0,6–1,4 ppm, что предполагает их прочную связанность в узлах кварцевой решётки. Глубокое обогащение позволяет существенно уменьшать ГН, что сопровождается и активными потерями компонентов, связанных с ВМОС. В целом природные кварцы с применением хлорирования по  $\Sigma$  ЭП могут очищаться в 2–4 раза. Кроме Al, Ti, Ge, Zr все остальные ЭП фиксируются в  $< 0,0n$  ppm или в ppb. Это доказывает возможность удаления многих дефектов, особенно в кварцах с исходно высокой степенью кристалличности.

Типоморфизм кварцев выявляется, разумеется, комплексом методов. Но если применять из спектроскопических только один ЭПР, то расшифровка получаемых результатов оставляет много неясностей. Как пример на рис. 5 приводится график с данными ЭПР, полученными в ИГ Коми НЦ. На нем видна якобы линейная зависимость по  $C_{Al}$  в пробах, отожжённых при 500°C и 1000°C. Но она не несёт никакой смысловой нагрузки кроме той, что у проб выдерживается некая пропорциональность между показаниями после разных температур их обработки. С содержаниями валового алюминия полученные значения не бьют ни в какой мере, равно как и с генезисом кварцев. Относительно уверенно можно ещё отметить, что все минимальные значения  $C_{Al}$  (см. №№ 3, 6, 7, 9, 11, 15) относятся к пробам с минимальными же значениями и лития (от  $\sim 0,01$  до 0,2 ppm). Значит, проявлялся лишь определённый ПЦ, тогда как остальные пока остались не известными. Характерна на графике особая позиция у приполярно-уральского кварца проявления Иг-шор (№ 4), который дистанцируется от своих аналогов потому, что имеет признаки естественного облучения и ярко дымчатую окраску. Такой кварц как бы аномален и по люминесцентным параметрам [5], хотя других отличительных признаков не обнаружил. В целом рис. 5 наглядно показывает, что гарантировать количество всего структурного Al на имеющихся данных невозможно.



**Рис. 5. Соотношения термически активированных при 500°C и 1000°C Al-центров и валовых содержаний алюминия в разных типах кварцевых образований по [14].**

Обозначены номера выборок (числитель) и валовые содержания алюминия (в ppm) по результатам обогащения с данными х-с или ICP – анализов. ПУ, СУ, ЮУ – обозначения регионов Приполярного, Среднего и Южного Урала. 1–5 – к/з и 6–8-м- с/з ГрН жильные кварцы;

9–10 – кварциты; 11– ПУ маршаллит; 12–14 – пегматиты; 15 – субщелочной гранит. В том числе: № 1 (12 проб) –хрусталеносные объекты ПУ, № 2 (1) – то же Казахстана, № 3 (3) – нехрусталеносный жильный кварц. ЮУ, № 4 (5) – то же ПУ, № 5 (2) – то же Карелии; № 6 (7) – ГрН кварц СУ, № 7 (8) – м/з из мелких жил ПУ, № 8 (1) – с/з ГрН Кейвской зоны Кольского п-ва; № 9 (3) – «суперкварциты» В. Саяна, № 10 (1) – кварцит месторождения Степаново озеро и № 12 (1) – пегматит м-ния Пиртима Карелии; № 13 (2) – редкометалльные пегматиты Мадагаскара, № 14 (2) – ЮГА-кварц США из плагипегматитов, № 15 (2) – порфиновые включения из гранитоидов Тарынского массива на Алданском щите

В подтверждение сказанному приводится табл. 2, где сведены данные ЭПР и результаты определений ЭП х-с анализами. В ней отчетливо видно как резко отличаются показатели ЭПР в совершенных по своей кристалличности монокристаллах, хотя валовые значения содержаний ЭП в них принципиально не отличаются от жильных кварцев. Контрастно выделяется радиационно устойчивый ГХ из пегматитов, где, как известно [см. в 17], доминируют водородные дефекты. По окраске он – антипод мориону, тогда как диапазоны ЭП в таких экземплярах весьма близки и с примерно одинаковыми высокими общими суммами ЭП до > 240 ppm. Надо заметить, что среди не окрашивающихся при облучении разновидностей есть и мало примесные, в которых суммы ЭП < 40 ppm. Они встречаются как зоны в ГХ и как представители жильных и кварцев из некоторых кварцитов. Отсюда вывод: по одним и тем же меркам нельзя подходить к разным видам кварцевого сырья, что предлагается в действующих методических рекомендациях и ТУ, потому их надо срочно пересматривать, опираясь на эталоны со всесторонне охарактеризованными свойствами.

Таблица 2

Сводные материалы по сопоставлению усредненных результатов определения элементов-примесей в кварцах Приполярного Урала

Месторождения (кол-во проб)	Данные ЭПР (ppm)						Валовые значения по химическим анализам (ppm)		
	C <sub>Al</sub>		C <sub>Ti</sub>		C <sub>Ge</sub>		Al	Ti	Ge
	ж.кв.	гх	ж.кв.	гх	ж.кв.	гх			
Объекты с крупнозернистым жильным кварцем									
Додо (33)	~28		~0,3		0,08		~12	0,7	0,5–0,9
(15)		<b>42,4</b>		<b>0,3</b>		<b>0,13</b>	<b>10–17</b>	<b>0,6–1</b>	<b>~0,6</b>
(1 <sup>х</sup> )		<b>22,3</b>				<b>0,15</b>	«-»	<1	«-»
Пуйва (16) ог	22–33		0,3		0,06		11–14	0,7–1	~0,4
(3)	5–6		0,5		0,12		«-»	«-»	«-»
(1)		<b>35</b>		<b>0,4</b>		<b>0,8</b>	<b>15</b>	<b>0,6</b>	<b>1,2</b>
Желанное (12)	12		0,15		0,5?		10–35	0,3–0,7	~0,8
(150 <sup>хх</sup> )	3–15				0,1–0,25		«-»	«-»	«-»
(12 <sup>хх</sup> )	5,1						18,4	«-»	«-»
(14 <sup>х</sup> )	17,9				0,11		≤10–26	~«-»	«-»
(1) дымч.		<b>30</b>		<b>0,1</b>		<b>0,5</b>	<b>16–20</b>	<b>~0,6</b>	<b>1–1,4</b>
(10 <sup>хх</sup> )		<b>10–25</b>					«-»	«-»	«-»
(6 <sup>х</sup> )		<b>22,7</b>				<b>0,3</b>	«-»	«-»	«-»
(7 <sup>х</sup> ) д-цитр.		<b>89,6</b>				<b>0,61</b>	<b>14–32</b>	<b>≤1,8?</b>	<b>4,0–5,7</b>
Разные (20)	~8						~8–30		
(12)		<b>38,8</b>					<b>15–30</b>		
Морион (1)		<b>44</b>					<b>≥100</b>		
Радиационно устойчивый (1)		<b>1</b>					<b>≥100</b>		
Объекты с м/з или (?) гранулированным жильным кварцем									
Разные (9)	11,3				0,02		≥5,3–17	≥0,6	1?

Примечания: (х) – отмечены пробы, выполнявшиеся в Коми НЦ (с отжигом и облучением дозой  $\gamma = 30$  мегарад), (хх) – пробы МГУ (без отжига при  $\gamma = 10^6$  рад, замеры при 77 К), прочие – ВИМС (облучение  $\gamma = 10^6$  рад). Вопросы стоят около единичных замеров, т.е. не на все количество проб данной выборки. Выделены материалы по кристаллосырью, из них морион и радиационно-устойчивый горный хрусталь – из казахстанских пегматитов (взяты как сравнительный материал); ог – околонедровый кварц высокой прозрачности, дымч. – кристаллы дымчатой и д.-цитр. – дымчато-цитриновой окраски

Подтверждение находим и в материалах [15] по хрусталеносному месторождению Желанное. Там значения C<sub>Al</sub> отчетливо выше в пробах горного хрусталя, т.е. в моноиндивидах совершенного строения, а не в полизернистом ПК-жильном г/з материале. Интервал значений C<sub>Al</sub> составлял 25–30 против 5–15 ppm соответственно при сопоставимых содержаниях валового алюминия (=18,4–25 ppm) по х-с анализам. Содержания C<sub>Ge</sub>, как и везде, были стабильно низкими, кроме ГХ. В кварце вмещающих кварцитов германиевые ПЦ вообще не зафиксированы, что объясняется различиями условий генезиса гидротермальных и метаморфических пород.

Опираясь на опыт проведенных во ВНИИСИМС НИР, настоятельно хочется привлечь внимание к необходимости системно комбинировать ЭПР и люминесцентные исследования. В настоящее время люминесцентные свойства кварцев эвристически изучаются довольно широко [12], т.ч. обозначено уже немало сведений по вариациям характеристик рудных и нерудных кварцев. Но для сравнительного анализа нерудных кварцев из объектов СНГ – рис. 6 – удалось использовать пока только анализы, выполненные в ИГФМ. На их примере для построения рис. 6 использовано 130 проб из 20-ти месторождений. Рассчитанные условные факторы натровости – fs и литиевости – f<sub>L</sub> позволяют пользоваться такими относительными обозначениями, нивелируя возможные межлабораторные погрешности. На основании существующих моделей ЦЛ теоретически по ним отражается ряд основных типоморфных особенностей, включая роль дефектов с ионами-компенсаторами Na<sup>+</sup> и Li<sup>+</sup> по их приуроченности к структурным каналам или к междуузлиям кварцевой решетки. Группы объектов с относительно высоко- и низкотемпературными кварцами можно подразделить с границей ~ fs = 0,6, т.к. все

первые имеют более высокие её значения. В сравнении с жильными кварцами по фактору  $f_L$  резко контрастно выглядит тренд для данных по ГХ, подчёркивая, что везде его показатели отличаются от таковых у полизернистых агрегатов. Аномально выглядят свойства синтезированных монокристаллов и кварцев из алданской хрусталеносной провинции. Общее у них то, что они отличаются максимальной натровостью (до  $>10-22$  ppm против  $<1-7$  ppm у остальных) и литиевостью (соответственно  $> 3-15$  ppm и  $< 0,8-3$  ppm). Подобным образом граничные значения для жильных кварцев из зон высоких и низких ступеней метаморфизма, пегматитов, силекситов и гранитов в других параметрах отражены и в работе ИГИГ [5], выполненной, надо заметить, со своим лабораторным эталоном.

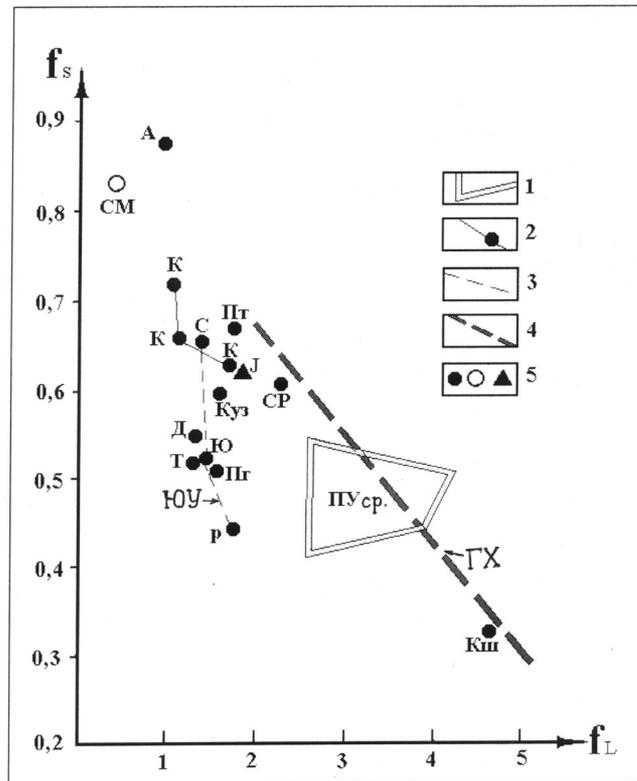


Рис. 6. Соотношения условно натровых и литиевых рентгенолюминесцентных факторов в кварцевом сырье разных регионов (по данным лаборатории ИГФМ, Киев).

1 – обобщенный контур средних значений по объектам с крупнозернистыми жильными кварцами Приполярного Урала (ПУ); 2 – тренд для разнотипного кварцевого сырья Кольского региона (К); 3 – то же по объектам Южного Урала (ЮУ), где С – Светлинское, Ю – рудник Южный или Астафьевское, Р – Речное месторождения; 4 – тренд для кристаллосырья. 5 – средние значения по кварцам из конкретных объектов: А – к/з ПК хрусталеносный Ю. Якутской (Алданской) провинции; Пг – с/з ГрН Патомского нагорья, м-с/з ГрН Кыштымского (Кш) района на Среднем Урале, там же: Куз – м/з ГрН Кузнецихинского, СР – С Светлореченского и к/з ДМП Пугачёвского (Пг); а также ПК Дальнего (Д, Памир) и к-с/з ДМП Тыйского (Т, Прибайкалье) месторождений. СМ – синтезированные монокристаллы. I – ЮТА-кварц керамическо-мусковитового подтипа плагипегматитов (эталон плавочного продукта). Факторы  $f_s = I_{380}/I_{420}$  и  $f_l = I_{420}/I_{480}$  – отношения интенсивностей (I) свечения в областях 380 нм (отражают наличие Si-Na – центров); 420 нм – (Al-Na – центров) и 480 нм – (Al-Li – центров)

В результате системного изучения сырья Приполярного Урала с применением усложненной ступенчатыми отжигами и разными дозами облучения методами РЛ и ТСЛ получены опорные характеристики по к/з разновидностям ПК, ДМП и ОГП кварцев. Они были использованы также и для решения вопросов технологической сертификации сырья. Изучая поведение ЦЛ, показателей скоростей разгорания и тушения, особенно – скоростей образования Al/Li-ых центров и интенсивностей свечения соответствующих полос на интервалах 490 ( $= I_1$ ) и Si/Na-ых на 390 ( $= I_2$ ) нм, наметились пределы по ним для сырья высокого качества плавочного значения и низкосортного. Вместе с тем выявлена [5, 21] исключительно важная роль в очистке кварцев от дефектов с разными ЭП видов применяемых для этого кислот и их концентраций. За счёт внутрикристаллической диффузии (! особенно активной при  $950^\circ\text{C}$ ) могут создаваться условия устойчивых дефектов, что способно ухудшать качество кварцевого сырья при его обогащении. Некоторые вновь образованные дефекты одновременно подтверждались по РЛ, ЭПР и ЭМ. Но всё же надо признать, что должной методологии по адаптации спектроскопических и прочих методов к технологическим проблемам пока не выработано, а деятельность ВНИИСИМС прервана насовсем...

Хорошим ориентиром на оценку вариаций количеств примесей в кварцах могут служить данные о пределах общих содержаний ЭП в кристаллах ГХ, где практически исключаются МП и содержания ВМОС минимальны [13, 17, 44]. В зависимости от условий образования ГХ обобщённые суммы в них ~ 11-ти ЭП бывают от <15–23 ppm до 60–100 ppm из гнёзд в уральских и казахстанских кварцевых жилах. До 150–260 ppm – фоновые значения в жилах из гранитизированных пород Алданского щита, а кристаллы из пегматитов показывают суммы ЭП и до ~ 300 ppm. Характерно также, что мало примесные ГХ – это плавочное сырьё с разнообразными дефектами разных уровней. Стабильностью же пьезооптических свойств обладают кристаллы более примесные, для которых условной границей можно считать  $\geq 60$  ppm. Именно подобный образец из приполярно-уральского месторождения (? Пелингичей) в РФ используется как эталон для РСА, где по данным И.Е. Каменцева [12, с. 22] примесей более 140 ppm, а ещё более примесный ГХ служит эталоном при выполнении ЭПР-анализов (см. выше). По поводу их представительности надо заметить, что они обязательно должны иметь привязку к месторождению, ибо неправильно относить конкретный эталон к региону в целом, т.к. там всегда присутствуют разные типы кварцев.

Общая солидная база данных по валовым составам кварцев, проходивших предварительное обогащение, позволяет констатировать, что неметаллоносные кварцы с увеличением температур минерагенеза отчетливо проявляют тенденцию роста их общей примесности, а наиболее выражено это линейностью роста валовых содержаний Al, Ti, Ge и Li. Частично или полностью указанные ЭП представляют основную долю структурных компонентов, создавая и типоморфную дефектность кварцев. Их есть основание признать пригодными для классификационных градаций. Границам вариаций реальных валовых содержаний ЭП в полизернистых кварцах, различающихся по РТХ -условиям формирования, приведенным на рис. 3, можно придать статус реперных. На них предлагается ориентироваться при расчётах структурных ЭП по ЭПР, что часто делается как бы самими по себе, не вписываясь ни в какие пределы, но и учитывая также, что глубокое обогащение доводит чистоту кварцев до примерно на порядок меньшего, чем показаны на графиках.

### ***Резюме по изученности пределов примесности кварцев***

Современное состояние материалов по характеристикам составов кварцев отвечает методологиям НИР с феноменологическим подходом к решению прикладного уровня минерагенических проблем. Критический обзор их выявляет очевидные недоработки теоретических обоснований к наблюдаемым вариациям позиций структурных ЭП у многочисленных разновидностей природных кварцев. Отмечая к тому же издержки по установлению валового состава, фрагментарность по части числа охваченных изучением ЭП, и использование во многих случаях проб, не являвшихся монофракциями кварца, приходится констатировать ограниченность степени информативности и научной значимости соответствующих работ для расшифровки свойств рассматриваемого минерала. А ведь на некорректных данных о количествах и формах ЭП невозможна разработка классификационных параметров как по генетическим (геолого-формационным), так и по геолого-промышленным типам кварцев.

На текущий период более всего используются материалы о валовом химическом составе кварцевых концентратов разной степени очистки. По ним делаются заключения о типоморфных особенностях кварцев определённого генезиса и о вкладах в общий вещественный баланс как ЭП, связанных с МП, так и с ВМОС. Остаток относится к долям структурных ЭП и НФ. Пользуясь соответствующим алгоритмом действий геологи пытаются выяснять и причины наиболее распространенных ошибок по количественным значениям определяемых спектроскопическими методами структурных позиций ЭП. Насколько уверенно это можно делать зависит от детальности проведения сопутствующих минералогических и термобарогеохимических исследований. Односторонность подхода в методике ЭПР к расчёту структурных примесей в многообразных по естественной дефектности природных кварцах и в общем-то малый объём анализов (!) привели к отсутствию надёжных критериев для обоснованных интерпретаций получаемых данных. Принимая как данность всегда присутствующую степень неоднозначности и приблизительности калькуляции валовых значений ЭП, отметим важность комплексности подходов к поиску путей к оценкам форм примесей

К проблемам достоверности относительных степеней примесности кварцев можно привлекать материалы РСА по параметрам элементарных ячеек (ПЭЯ). Обобщённые из разных источников данные по размерам ПЭЯ показывают довольно значительные разбросы:  $a_0 = 4.9122\text{--}4.9141$  (с аномалиями до  $4.9156\text{--}4.9174$ ?),  $c_0 = 5.4035\text{--}5.4055$  (до  $5.4065\text{--}5.4084$  ?) в Å. Это доказывает нахождение в структуре в самых разнообразных сочетаниях не только ряда ЭП, но и воды (или ОН<sup>-</sup> - групп), и некоторых газов, возможно, в виде кластеров. Теоретически однозначные решения вопросов изоморфной ёмкости кварцевой решётки пока не существуют, хотя уже есть некоторые варианты расчёта нахождения в ней предельных количеств (! с различиями до в 1–2 порядка) некоторых ЭП [12, с. 22, 31; 42, 47]. Например, у Дж. Брайса [47] значения структурных Al = 4,5–90 ppm, K < 0,03 ppm, Li – 0,2–9,3 ppm и т.д., а у И.Е. Каменцева [12, 42] – Al до >170 ppm, Li до 210 ppm и т.п. Наряду с произвольной трактовкой позиций ЭП [13, 33, 41 и др.] все такого рода неоднозначности привели к тому, что в современных трудах по кристаллохимии кварц не рассматривается, хотя проблемы заполненности его решётки имеют отношение и к актуальным в наше время нанотехнологиям.

Трудности изучения структурных примесей обязаны сложности выявления многообразных решёточных дефектов. Они классифицируются на: а) – примесные, с замещением Si, но с подразделением на электронные и дырочные; б) – вакансионные за счёт вакансий кислорода или кремния; в) – те, что находятся в междуузлиях или структурных каналах. В тех или иных позициях как ведущие Сэп признаны: Al, Ge, Ti, P, V, Fe, Ga, V, Sn, Ta, Bi, ?F, а в синтетических кварцах – Co, W, тогда как As, Sb, Cu, Mn, Mo, Ni, Ag, Au и др. считаются более редкими или проблематичными. В виде элементов-компенсаторов валентности бывают H, Li, Na, K, Ca, Mg. Установлены также радиационные дефекты непримесной природы: вакансии кислорода, дивакансия кислорода, вакансии кремния, дивакансия кислород-кремний, междуузельный кислород, дефекты типа разорванных связей, образующиеся в результате смещения атомов [13, 29, 31, 41, 45 и др.]. Типизация большинства центров из-за сложности их комбинаций не всегда однозначна, но в почти любых кварцах фиксируются по ЭПР ПЦ с Al, Ti, Ge, которые и определяют основные черты типоморфизма природных кварцев. Однако прямая линейная зависимость между конкретными Сэп и их валовыми содержаниями в матрице кварцев проявляется не всегда, что объясняется физико-химическими и термодинамическими параметрами систем минерогенеза. Фактические материалы показывают, что особенно на примесный состав кварцев, а также на разупорядоченность (степень кристалличности, дефектность) структуры индивидов на уровне элементарных ячеек и их групп существенно влияли скорости кристаллизации кварцев, зависевшие от многих причин [1, 33, 41, 42].

Спектроскопическими методами достоверно установлено, что из-за своеобразной дефектности может меняться структура ПЦ (и ЦЛ), с вариантами перехода в не регистрируемое состояние. Тогда показания значений  $S_{Al, Ti, Ge}$  оказываются очень низкими, т.е. не полностью зафиксированными, с соответствующими издержками дальнейшей интерпретации результатов. Относительно ведущих Сэп кварцев можно привести некоторые обобщенные черты (? закономерности) их поведения.

На рост  $S_{Al}$  отчётливо влияет повышение содержаний лития в составе кварцев, тогда как показания  $S_{Al}$  становятся минимальными в кварцах, проходивших  $\alpha \leftrightarrow \beta$  переход или кристаллизовавшихся во фторидных средах. Можно также напомнить, что долгое время у геологов-кварцевиков развивалась идея о влиянии наложенного давления на очистку кварцев от  $S_{Al}$ , что, дескать, типично при грануляции [10, 23, 30, 37 и др.]. Но веских доказательных аргументов к её утверждению до сих пор не получено. Напротив, есть мнения об отсутствии таких эффектов [8, 12]. Не отрицая роли барических условий на термодинамику сред минералообразования, все факторы в них, надо полагать, действовали синхронно. На вхождение в кварц структурного алюминия более выражена роль рН, Т и общей минерализованности растворов, а также степень глинозёмистости систем минерогенеза. Давление выступало вкупе со всеми этими первичными параметрами сред. На последующую миграцию ЭП в твердофазном субстрате (т.е. с выведением из структуры кварца Al) его роль проблематична, учитывая низкие скорости таких процессов. Во всяком случае ясно, что нельзя ограничиваться изучением однофакторных моделей процессов для выяснения количеств  $S_{Al}$ . При расчёте главного структурного компонента – Al важно определять разные варианты ПЦ по типам ЭП-компенсаторов, иначе не выявить его реальной доли в валовом составе.

$S_{Ti}$  по ЭПР преимущественно определяется на 1-2 порядка ниже, чем дают х-с и ICP методы. Далеко не всегда это можно списать на микровключения рутила, как предлагается физиками. Видимо, надо «грешить» на недостатки методики или эталона. Соотношения Ti/N и Ti/Li ПЦ, очевидно, особенно значимая типоморфная характеристика специфики условий кристаллизации кварцев.  $S_{Ge}$ , как и  $S_{Ti}$ , тоже иногда на два порядка не совпадает с валовыми его содержаниями. Тем не менее всегда видно, что  $S_{Ge}$  резко повышено в пегматитах (особенно – редкометальных), в цитриновой окраски ГХ и в к/з ПК кварцах из зон гранитизации. По [45] отмечалась такая тенденция как то, что 80%  $S_{Ge}$  – это Ge/Li - ПЦ, что на жильных к/з кварцах доказала свою справедливость. А возможности трансформации ПЦ с Ge (по соотношениям  $S_{Ge(III)} : S_{Ge}$ ) рекомендованы [35] для оценки уровня структурной дефектности кварцев. В итоге, несмотря на очевидные недочёты метода ЭПР, именно он поставляет те опорные материалы, на которых необходимо развивать дальнейшие исследования о Сэп.

Относительно систематизированными являются сведения по нерудным кварцам, комплексно изучавшимся после достижения существенной очистки от МП и ВМОС в процессе их обогащения. В кварцах предварительной степени обогащения суммы ведущих ЭП редко превышают пределы 160 – 180 ppm (рис. 3). Прецизионно очищенные кварцы из жил и пегматитов показывают очень узкие пределы суммарных содержаний наиболее распространённых 11–13 ЭП: от <10 до ~35 ppm. В них главная доля принадлежит Al. Она достигает 70–90% в жильных, силекситовых и пегматитовых кварцах, но в чистых Кв/МП всего до ~30%. Содержания Ti, Ge, Zr даже после глубокого обогащения сохраняются на уровне 0, n – n ppm, тогда как большинство других ЭП фиксируются в гораздо более низких значениях (см. в разделе «Методич. обеспечение ...» и в [21]). В сравнении с ними данные, опубликованные в работах [6, 7, 11, 24-27, 46], по ГП, ПП, и РГМ кварцам, где суммы ЭП достигают >1,2 – 8,3%, нужно признать абсолютно нереальными. Такого уровня значения следует относить к загрязнённости проб в связи с МП или к ошибкам определений ЭП количественно-спектральным методом. Судя по имеющимся во ВНИИСИМС х-с анализам из аналогичных групп кварцев, все они

после предварительного обогащения не превышали пределов в 0,0n%, а после глубокого обогащения – и 0,00n%, а на А1 приходилось от 52 до 70%. Конечно, остаются ещё открытыми вопросы о присутствии в рудном и кварце из пегматитов и гранитоидов ЭП в неструктурных формах – во ВМОС или из-за явлений сорбции. Все они пока слабо изучены.

Необходимость применения комплекса методов: ЭПР, РЛ, РСА, ЭМ и прочих не требует особых заверений, поскольку их роль в выявлении типоморфных черт природных кварцев доказана со всей очевидностью. Химические составы кварцев рациональнее всего определять на основе метода ИСР, позволяющего оперативно фиксировать с высокой точностью большое количество ЭП. Расширяя спектр методов исследований появляется возможность конкретизировать и количественно градуировать получаемые характеристики. Использование же любого одного метода анализов никогда не решит всю ту массу проблем, что возникают при практической деятельности. Например, в кварцевой отрасли, если не изучать сложную дефектность у каждого природного типа сырья, то мы никогда не найдём причины таких парадоксов как: при весьма близких данных по химизму из одних разновидностей кварцев изделия служат в несколько раз дольше, чем из других, и многих отличий по технологическим свойствам сходного сырья из разных регионов. Таким образом, будущие исследования должны обеспечивать как системность, так и достижение однозначности трактовки сопоставляемых данных.

## **Заключение**

На основании проведенного обзора по указанным во «Введении» пунктам целевого задания настоящей статьи ответы можно привести в соответствующем им порядке.

1. Полигенность и различия РТХ-условий кристаллизации кварцев достаточно контрастно отражаются в общих количествах и соотношениях отдельных структурных и ЭП от присутствия ВМОС и МП. На фоне относительной чистоты группы нерудных кварцев неясны (не достаточно корректно изучены?) большие пределы значений и формы присутствия многих металлов, РЗЭ и прочих ЭП, указывающихся в РГМ из жил с рудной специализацией, в кварцах из эффузивов, в ГП из гранитоидов и некоторых подразделениях пегматитов и грейзенов. В одних случаях это можно понять как очевидную недочищенность проб от МП, и тогда на них не следует обращать внимание и тем более делать по таким данным какие-то выводы. В других определения ЭП сомнительны из-за неподходящих эталонов и методов анализа, в частности, – количественно-спектральных, а не х-с или ИСР. В третьих – за счёт ненужного использования очень старых данных, полученных в неспециализированных лабораториях. По разным причинам есть основания для претензий к количественным значениям ЭП в [6, 7, 10-12, 23-26, 30, 42, 44, 46, 49]. Вместе с тем надо признать мало изученными возможности нахождения в полизернистых кварцах НФ типа тех, которых иногда очень много бывает в синтетических монокристаллах (см. в [17]), или кластерных образований, давно доказанных в разновидностях ГХ. Таковыми можно бы объяснить «избыточные компоненты», предполагаемые, например, в работах [22, 38 и др.]. Кроме того, пока никто не стремился оценивать и степень аморфизации материала истёртых проб, что может влиять на спектроскопические показатели.

2. Необходимые (как важные типоморфные характеристики кварцев и ориентиры на пределы очистки сырья при обогащении) данные о структурных ЭП по методу ЭПР уязвимы из-за своей трудной проверяемости. На качественном уровне ЭПР вполне дееспособен в вопросах отражения локального уровня особенностей кварцев определённого генезиса [5-8, 27, 28, 35, 36 и др.]. Но однозначные количественные значения структурных ЭП в настоящее время метод ЭПР, по сути, вообще не готов поставлять, судя по большим разбросам и несостыковкам, обнаруженным в публикациях. Последнее подтверждается отсутствием какой бы то ни было пропорциональности в соответствии ЭПР-показателей и весовых содержаний определяемых ЭП по х-с или ИСР методам (см. табл. 1, 2 и рис. 5). Главные причины сбоев в логике результатов ЭПР: недооценка специфики дефектности у разных кварцев при их неоднородной степени кристалличности, несоответствие эталона, а также весьма ограниченные блоки опорных контрольных данных о содержаниях ЭП в прецизионно очищенных кварцах, установленных с применением ИСР-анализов. Физики уже сосредоточили на этом своё внимание [12, с. 27-31 и 53-56; 36] и ищут выход из тупиковых ситуаций. Особые сложности предвидятся относительно оценок разноуровневой дефектности. Но совершенствуя методологии и осуществляя комплексность исследований, надо, что называется, продираться и через её дебри. Немаловажными при этом должны стать как можно более полные минералого-геохимические сведения с геологическими привязками к типам пород. С помощью люминесцентных методов должен обеспечиваться повышенный уровень надёжности в фиксировании ряда примесных дефектов и кинетики их поведения. По РСА и ЭМ рекомендуется оценивать степень кристалличности и размерность в кварцевой решётке блоков совершенного строения, с лазерной ультрамикроскопией – отслеживать неоднородности фазового состава и т.д. Представляется, что только объединёнными усилиями разных специалистов предстоит решать столь трудные вопросы по калькуляции в кварцах структурных ЭП.

3. Из предыдущего пункта 2 сам собой вытекает вывод: инструкцию и методические рекомендации [31, 45] следует отозвать, т. к. время их изменений и замены явно подоспело. Это – диалектический процесс нормального развития науки. Далее предстоит поэтапная работа по увязке опорных геологических данных для

обоснования типоморфизма кварцев разного генезиса, по систематизации в них ведущих дефектов, по выбору эталонов, всестороннему изучению их свойств и т.д., и т.п. Как уже говорилось, при нынешнем состоянии дел, когда каждая лаборатория делает только сугубо фрагментарные исследования и только по своим методикам, использование их результатов другими специалистами очень затруднительно. Выход видится в том, чтобы не регламентируя и не ущемляя проблематику НИИ, физические лаборатории (как, допустим, химические) выдавали определённый минимум методически стандартизированных данных по главным ПЦ кварцев. Будучи на госбюджетном финансировании у всех должна быть и общая ответственность за результаты НИР!

4. Призыв к необходимости замены ряда инструкций и коррекции ТУ [40] по оценке качества кварцевого сырья нельзя изолировать от вопросов о неотложности методических разработок, отвечающих современным требованиям науки. МПР РФ такого направления НИР категорически не финансирует, а акционировавшиеся предприятия не имеют ни кадров, ни желания тоже. Очевидно, для соответствующей коллективной работы следует привлекать разных специалистов – кураторов конкретных направлений, где особая миссия должна возлагаться на кристаллофизиков и кристаллохимиков. Заметим, что вопросы геолого-формационных классификаций по многим видам минерального сырья уже проработаны достаточно основательно и типы кварцев в них известны. В главные эталоны уже сейчас можно рекомендовать не менее 10-ти, не исключая и возможной внутригрупповой их детализации. Это наиболее распространённые типы жильных – ПК, ДМП, ОГП, ГрН, РГМ, кварц из пегматитов (ПП или ПЯ), из силекситов (С), из кварцитов (Кв/П или Кв/МП), кварц ГП из гранитоидов и монокристаллы или ГХ. Решать же надо: кто может возглавить (скажем, через какие-то гранты) такие исследования? Представляется, что координатором НИР методического направления мог бы стать какой-либо институт РАН или ВИМС, где имеется заделный материал по характеристикам разнотипных кварцев и хорошо укомплектованный современный аналитический комплекс. Открытыми на сегодняшний день остаются ещё также вопросы об арбитражных центрах.

Важность и актуальность предлагаемых мероприятий в том, что на основе данных о составляющих кварца компонентах решается множество теоретических вопросов минералого-геохимической проблематики и материаловедения. А от адекватности теоретических обоснований к идентификации специфики типоморфизма реальных разновидностей кварцев зависит успешность развития прикладных направлений. Знания о количественных соотношениях и о позициях ЭП в матрице кварцев позволят разработать научно обоснованные тесты к оценке качества исходного сырья, целенаправленно оптимизировать схемы его обогащения и выбирать способы утилизации, без чего невозможно освоение генетически различных отечественных объектов. Это должно стимулировать теоретиков и практиков наладить обратные связи в обмене информацией, признавая, что объективная оценка разноплановых материалов создаётся путём известного кибернетического приёма: построение надёжного целого из множества ненадёжных элементов...

*Благодарности приносятся своим коллегам за помощь в сборе данных, проведении научных исследований и обсуждении их результатов – С.Л. Вотякову, Л.А. Данилевской, Н.Н. Пестрикову, Л.Т. Ракову, а также принимавшим участие в оформлении материалов статьи – И.А. Басмановой, Т.Ф. Климовой и А.В. Турашевой. Одновременно нужно отдать должное уважение памяти тех, кого уже нет в наших рядах, но они вложили много своих творческих сил в осмысление затронутых проблем – В.Г. Балакиреву, Е.И. Воробьёву, И.Л. Комову и Г.Т. Остапенко.*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Айлер Р. Химия кремнезёма. М.: Мир, 1982. Книги 1 и 2. 832 с.
2. Балакирев В.Г., Мельников Е.П. Электронно-микроскопическая фрактография кварца // Мингео СССР, ВНИИСИМС. М.: Недра., 1991. 120 с.
3. Бушев А.Г., Раков Л.Т., Миловидова Н.Д., Мусфонов В.М. Алюминий, германий и титан в кварце как поисковые критерии рудной специализации пегматитов // Геология рудн. м-ний. № 1. Т. 33. 1991. С. 94–100.
4. Воробьев Е.И., Спиридонов А.М., Непомнящих А.И., Кузьмин М.И. Сверхчистые кварциты Восточного Саяна (Республика Бурятия, Россия) // Доклады РАН. 2003. Т. 390. № 2. С. 219–223.
5. Вотяков С.Л., Крохалёв В.Я., Пуртов В.К., Краснобаев А.А. Люминесцентный анализ структурного несовершенства кварца. – Екатеринбург: изд. УИФ Наука, 1993. 70 с.
6. Гурбанов А.Г., Бершов Л.В., Карташова Л.Ф. Редкие элементы в кварцах из пород кристаллического ядра и разновозрастных магматических формаций Большого Кавказа. // Известия АН СССР, серия геологическая. 1985. № 10. С. 44–55.
7. Гурбанов А.Г., Бершов Л.В., Рехарский В.И. и др. Геохимия и генезис Кти-Гебердинского вольфрамового месторождения (Северный Кавказ) по данным геохимического и ЭПР исследования кварца и шеелита // Геохимия. 2000. № 3. С. 243–255.
8. Данилевская Л.А., Раков Л.Т. Структурные примеси в кварце как важный критерий оценки качества кварцевого сырья и прогноза его технологических свойств // Материалы 1 Росс. семинара по технологической минералогии. Петрозаводск, 2006. С. 119–124.
9. Данилевская Л.А., Скамницкая Л.С., Щипцов В.В. Кварцевое сырьё Карелии. - Петрозаводск: изд. КарНЦ РАН, 2004. 226 с.

10. *Емлин Э.Ф., Синкевич Г.А., Якишин В.И.* Жильный кварц Урала в науке и технике. - Свердловск: Средне-Уральское книжное издательство, 1986. 272 с.
11. *Земская И.П., Ляпунов С.М.* Типохимические особенности кварца из гранитных пегматитов // Типохимизм минералов гранитных пегматитов. М.: ИМГРЭ, 1984. С. 46-54.
12. Кварц. Кремнезём / Материалы Международного семинара. Сыктывкар: Коми НЦ УрО РАН и ВМО, 2004. С. 27 – 31; 67; 91–95; 109–118; 207–209.
13. *Комов И.Л., Самойлович М.И.* Природный кварц и его физико-химические свойства // Мингео СССР, ВНИИСИМС. М.: Недра, 1985. 126 с.
14. *Котова Е.Н.* Примесные парамагнитные центры в кварце основных промышленных месторождений и районов // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. 2007. № 1. С. 5–8.
15. *Кошуг Д.Г.* Структурные примеси и типоморфизм кварца (по данным ЭПР-спектроскопии) // Автореферат докторской диссертации. М.: МГУ, 1998. 48 с.
16. *Крылова Г.И.* Тенденции изменений содержаний элементов-примесей в не металлоносных (безрудных) кварцах в зависимости от их генезиса. // Минералогия России. Тез. докл. ежегодного собрания МО при РАН, посвященного 300-летию горно-геологической службы России. СПб., 2000. С. 161–162.
17. *Крылова Г.И.* Содержания элементов-примесей в разноокрашенных разновидностях природных и синтетических кристаллов кварца // Уральский геол.ж. 2007. № 3 (57). С. 77–92.
18. *Крылова Г.И., Малышев А.Г., Пестриков Н.Н., Заднепровский Б.И.* Литий в природных кварцах // Геология, методы поисков и оценки месторождений твёрдых полезных ископаемых. Обзор. М.: ЗАО «Геоинформарк», 1994. № 9. 52 с.
19. *Крылова Г.И., Пестриков Н.Н., Скобель Л.С., Шатнов Ю.А.* Изменчивость состава кварцевых образований в зависимости от вмещающих пород // Структура и эволюция минерального мира: Тез. докладов междунар. семинара. Сыктывкар, 1997. С. 30–31.
20. *Крылова Г.И., Крейсберг В.А., Митрофанов А.А., Астафьев В.Н.* Газонасыщенность кварцевого сырья и валовые содержания в нем воды. // Материалы XI Международной конференции по термобарогеохимии. Александров, 2004. С. 320–354.
21. *Крылова Г.И., Скобель Л.С., Митрофанов А.А., Балакирев В.Г.* Геологические и минералого-геохимические сведения о кварце с торговой маркой ЮТА (США, штат Северная Каролина). Возможности поиска его аналогов в России // Уральский геологический журнал. 2003. № 4 (34). С. 81–122; № 5 (35). С. 193–195.
22. *Кряжев С.Г., Прокофьев В.Ю., Васюта Ю.В.* Использование метода ICP MS при анализе состава рудообразующих флюидов // Вестник Московского ун-та, сер. 4, геол., 2006. № 4. С. 30–36.
23. *Кузнецов С.К.* Жильный кварц Приполярного Урала. СПб.: Наука, 1998. 203 с.
24. *Курепин В.А.* Титансодержащий кварц как высокотемпературный геотермометр // Минералог. Журнал. 1992. Т. 14. № 3. С. 30–39.
25. *Ляхович В.В.* Редкие элементы в породообразующих минералах гранитоидов. М.: Недра, 1972. 200 с.
26. *Ляхович Т.Т.* Геохимические особенности кварца гранитоидов корового и мантийного происхождения // Геохимия. 1991. № 2. С. 290–295.
27. *Малышев А.Г., Мишенов В.М., Новожилов А.И.* Содержание структурной примеси алюминия в различных генетических типах кварца Забайкалья // Геология рудных м-ний. № 2. 1979. С. 75–77.
28. *Мануйлова М.М., Данилевич А.М., Котов А.П., Кириков А.Д.* Структурная примесь алюминия в кварце как показатель условий формирования гранитоидов // Сов. Геология. № 7. 1983. С. 77–87.
29. *Матяш И.В., Брик, А.Б., Заяц А.П., Мазыкин В.В.* Радиоспектроскопия кварца. Киев: Наукова Думка, 1987. 168 с.
30. Методы изучения и оценки месторождений кварцевого сырья // Под ред. Е.П. Мельникова и др. М.: Недра, 1995. 207 с.
31. *Орленов В.П.* Концентрационные измерения электронно-дырочных центров в кварце методом ЭПР. Инструкция. - М.: ВИМС, 1986. 23 с.
32. *Остапенко Г.Т., Гамарник М.Я., Горогоцкая Л.И. и др.* Изоморфное замещение кремния титаном в кварце ( по экспериментальным данным ) // Минералог. ж. 1987. 9, № 5. С. 30–40.
33. *Прянишников В.П.* Система кремнезёма. Л.: Стройиздат, 1971. 240 с.
34. *Раков Л.Т., Миловидова Н.Д., Моисеев Б.Н., Огурцов В.Г.* Новый метод оценки качества кварцевого сырья // Разведка и охрана недр. № 7. 1993. С. 36–38.
35. *Раков Л.Т., Крылова Г.И.* Роль структурных примесей в полиморфных превращениях в кварце // Геохимия. – 2001. № 12. С. 1277–1284.
36. *Раков Л.Т.* Общие закономерности образования структурных дефектов в кварце // Геохимия. 2005. № 11. С. 1196–1207.
37. *Страшненко Г.И., Мельников Е.П.* Метаморфогенные месторождения технически чистого жильного кварца. // Развитие и охрана недр. 1989. № 6. С. 11–12.
38. *Таусон Л.В.* Геохимия редких элементов в гранитоидах. М.: Изд-во АН СССР, 1961. 331 с.
39. *Ташкер Э.М.* Методические рекомендации по оценке качества кварцевого сырья для плавки и оптического стекловарения. М.: Мингео СССР, 1983. 67 с.
40. Технические условия – ТУ 5726-002-11496665-97 на «Кварцевые концентраты из природного кварцевого сырья для наплава кварцевых стекол» и ТУ 5726-001-1496665-97 на «Кварцевые концентраты из природного кварцевого сырья для варки кварцевых стекол». – Москва: МПР и «Центркварцсамоцветы». 1997. 8 с. и 25 с.
41. *Фразер Д.* Примеси и внутреннее трение в кристаллическом кварце./Физическая акустика. М.: Мир, 1973. Т. V. С. 72–133.
42. *Франк-Каменецкий В.А., Каменцев И.Е.* Микроизоморфизм и условия образования кварца // Проблемы кристаллохимии минералов и эндогенного минералообразования. Л.: Наука, 1967. С. 68–76.

43. Цюцкий С. С., Кусова Т. А. Каолиновые коры выветривания – новый потенциальный источник кварцевого сырья // Уральский геологический журнал. 2000. № 3 (15). С. 139–144.
44. Шатнов Ю.А., Костелов Н.П. Хрусталеносные месторождения России и СНГ. Александров: изд. ВНИИСИМС, 2005. 258 с.
45. Экспрессное определение методом ЭПР содержаний изоморфных примесей в образцах кварцевого сырья. Методические рекомендации. М.: ВИМС, 1991. 16 с.
46. Юргенсон Г.А. Типоморфизм, условия образования и рудоносность жильного кварца // Диссертация в виде научного доклада на соискание учёной степени д.г.-м.н. Чита, 1997. 139 с.
47. Brice J.C. Crystals for Quartz Resonator // Reviews of Modern Physics. 1985. V. 57. № 1. P. 105–146.
48. Jung L. High purity natural quartz. // Quartz Technology Inc. New. Jercey, 1992. 550 p.
49. Schröen W., Schmäedicke E., Thomas R. Geochemische Ubdersuchungen an pegmatitgazzen // Z. geol. Wiss. – 1988. 16, № 3. P. 229–244.
50. Single crystals and their application in the XXI century – 2004 // The International Yubilee Conference. Alexandrov / VNIISIMS, RANS, M.n.r. RF. 2004. P. 224; 226; 273–275.

## МИКРОВКЛЮЧЕНИЯ В КВАРЦЕ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА СТЕПЕНЬ ОЧИСТКИ ПРИ ОБОГАЩЕНИИ

*Данилевская Л.А., Скамницкая Л.С.*

Институт геологии КарНЦ РАН, Петрозаводск

Природный кварц содержит, как правило, довольно большое количество примесей, которые могут находиться в различных формах – это твердые минеральные и газовой-жидкие включения (ГЖВ), пленочные, а также структурные примеси. Содержание примесей в кварце после операций технологического передела определяет спектр его использования в различных областях промышленности. Наиболее ценным являются кварцевые продукты, содержащие минимальное количество примесей. В частности в плавочных сортах кварца, используемых для плавки однокомпонентных кварцевых стекол, содержание элементов-примесей не должно превышать 20–30 ppm.

В зависимости от характера и количества примесей в кварцевом сырье подбираются соответствующие технологии его переработки для максимальной очистки кварца от примесных элементов. Основные традиционные способы обогащения кварца представлены в таблице 1.

Таблица 1

Примеси в кварцсодержащих породах и традиционные способы обогащения

Удаляемые примеси		Способы обогащения	Применяемые методы обогащения
Минеральные примеси	Глинистые	Механические	Промывка
	Зернистые		Сортировка, гравитация, сепарация магнитная и электрическая, флотация
	Пленочные		Механическая и химическая очистка поверхности
Включения внутри зерен кварца	Твердые	Физико-химические	Пирометаллургия
	Газовой-жидкие		Термообработка Химическое обогащение, гидрометаллургия

Если минеральные, газовой-жидкие включения и пленочные примеси могут быть удалены в той или иной степени с помощью различных механических и химических методов обогащения, то структурные примеси практически неудаимы и характеризуют предел обогатимости кварцевого сырья. В данной статье структурные примеси не рассматриваются (эта тема подробно затронута в предыдущем сборнике), основное внимание уделяется примесям, от которых зависит подбор технологий обогащения кварца.

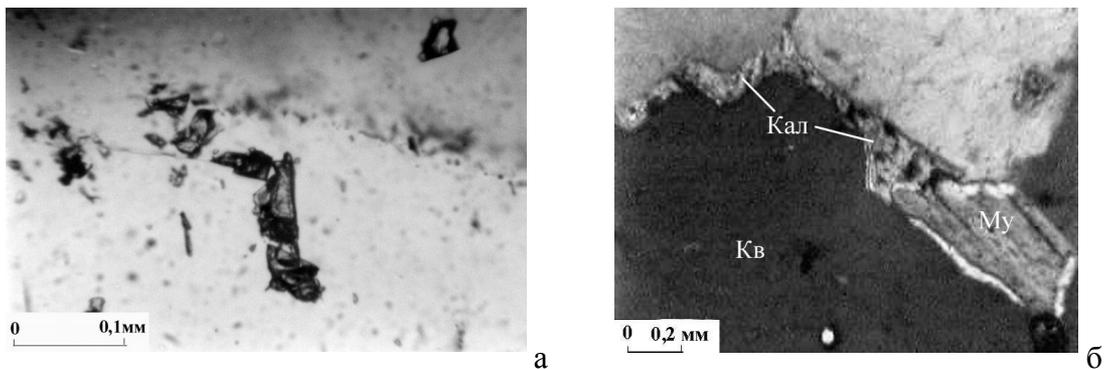
### **Минеральные примеси**

Минеральные примеси по способу их влияния на кварцевые стекла подразделяются на две группы. К первой группе относятся примеси, создающие остеклованные бесцветные включения в стеклах (слюды, хлорит, полевые шпаты, карбонаты, минералы группы эпидота), что приводит к образованию неоднородностей, «свилей» – полос стекла с аномальными физическими свойствами: пониженной термостойкостью, иным светопропусканием, что значительно снижает качество стекла. Во вторую группу входят примеси, образующие при расплаве окрашенные участки в стеклах (рудные, рутил и др.), что делает стекла непригодными для использования [1, 2]. Содержание этих включений лимитируется, в высококачественных концентратах сумма минеральных примесей не должна превышать  $n \cdot 10^{-4}\%$ .

Спектр сопутствующих минеральных примесей может быть достаточно разнообразен и специфичен, как для рудных провинций, районов, так и для отдельных месторождений и даже отдельных жил, что обусловлено рядом геологических факторов таких, как состав вмещающих пород, термодинамические условия образования и ряд других.

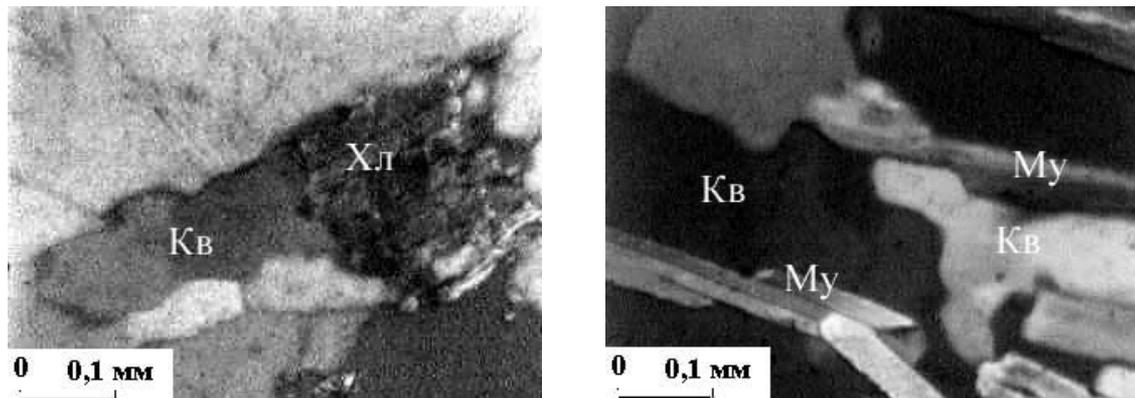
Природные жильные типы кварца, выявленные в Карелии, в зависимости от вмещающих пород и степени метаморфизма содержат различные минеральные примеси.

В жильном перекристаллизованном, гранулированном кварце, образованном в условиях амфиболитовой фации метаморфизма, вмещающими породами для которого являются амфиболиты, амфибол-биотитовые сланцы, кианитовые сланцы, характерны включения полевого шпата, кианита, серицита, биотита, кальцита, амфибола, рудных (ильменита, магнетита, пирита), эпидота, которые в основном приурочены к границам зерен кварца или вторичным трещинам (рис. 1). Мелкие зерна серицита и кальцита (0,02–0,05 мм) иногда встречаются по микротрещинам в зонах дислокаций.



**Рис. 1. Включения минералов в перекристаллизованном, гранулированном кварце (фото шлифов): а – эпидот (николи ||), б – кальцит, мусковит (николи+)**

Для молочно-белого жильного кварца, образованного в условиях зеленосланцевой или низких ступеней амфиболитовой фации, в зависимости от вмещающих пород, типичными минералами-примесями являются серицит, хлорит, кальцит, полевой шпат, реже тальк и эпидот (рис. 2).



**Рис. 2. Включения минералов в молочно-белом кварце (фото шлифов, николи+): а – хлорит, б – мусковит**

С точки зрения обогатимости имеют значения возрастные соотношения минералов. В процессе роста жильный кварц может наследовать порообразующие минералы вмещающих пород, которые, как правило, находятся внутри зерен кварца и являются трудно удалимыми. Это чаще всего зерна мусковита в виде мелкодисперсных включений, а также могут быть включения кальцита и эпидота (рис. 3 а). Особый случай – это наличие тонких (<10 микрон) рутиловых включений (рис. 3 б).

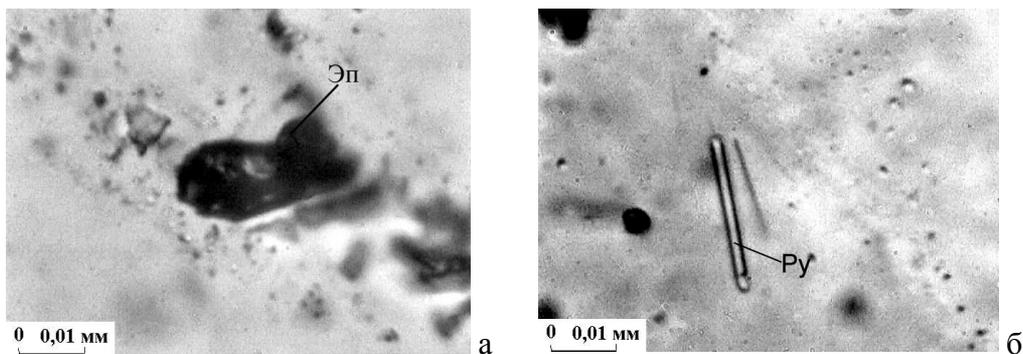


Рис. 3. Сингенетичные включения внутри зерен кварца (фото шлифов, николи ||): а – эпидот, б – рутил

Чистые рутиловые иглы из-за более высокой по сравнению с кварцем температуры плавления (1835°C и 1710°C соответственно) остаются в виде включений и приводят к образованию пузырьков в стекле при перегреве расплава [3]. Такие рутиловые иглы практически не удалимы из кварца, в результате чего в кварцевых концентратах, полученных при обогащении перекристаллизованного, гранулированного кварца, остаются повышенные содержания Ti, как видно из таблицы 2. Высокие содержания K, Ca, иногда Mg в жильном молочно-белом кварце в основном обусловлены мелкодисперсными включениями мусковита, кальцита, хлорита, эпидота.

Таблица 2

Содержание элементов-примесей в обогащенном кварце

Тип кварца	Название	Содержание элементов, ppm												Сумма, ppm	
		Al	Fe	K	Na	Ti	Li	Ca	Mg	Cu	Cr	Mn	Ni		Co
Жильный, перекристаллизованный, гранулированный	Рухнаволок*	24,5	2,1	7	24,8	<b>11,5</b>	0,93	4	0,4	0,2	1	0,2	1	1	78,63
	Хизоваара*	16,5	3	8,5	2,5	<b>7,8</b>	0,15	7	0,7	0,2	1	0,2	1	1	49,55
	Кукаозеро**	46	4	4,5	7,25	<b>10</b>	0,1	11,6	2,3	0,1	0,5	0,1	0,2	–	86,65
Жильный молочно-белый	Койкары**	79	3,7	<b>17</b>	59	0,4	0,1	<b>24</b>	<b>3,3</b>	0,2	0,1	–	–	–	186,8
	Фенькина Лампи*	41,9	11,2	<b>21,8</b>	66,4	1,4	0,32	<b>23,1</b>	<b>10,5</b>	0,2	1	0,6	1	1	180,3

Анализы выполнены в лаборатории \* – ВНИИСИМС (Александров); \*\* – Tatsumori Corp. (Япония)

Вторичные эпигенетические минеральные включения, образующиеся в процессе метаморфических преобразований, перекристаллизации кварца, концентрируются в межзерновом пространстве, или по микро-трещинам и трещинкам отдельности (рис. 4). Они довольно легко вскрываются при дроблении и удаляются в процессах обогащения.

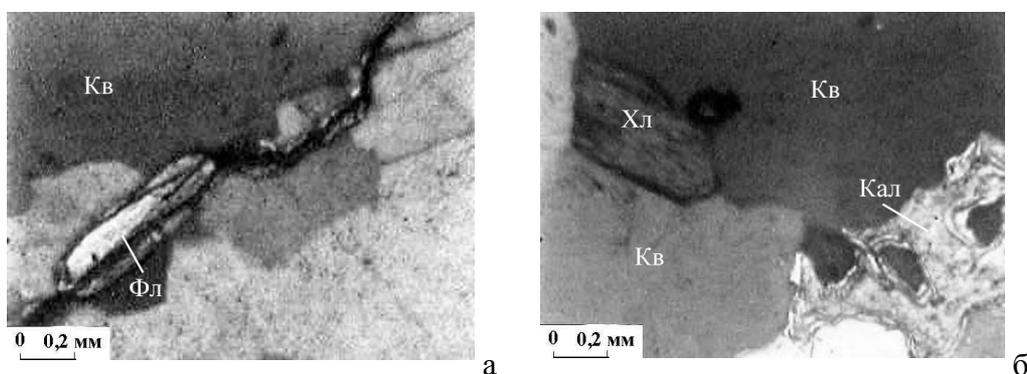


Рис. 4. Эпигенетические минеральные включения в жильном кварце (фото шлифов, николи +): а – флогопит, б – хлорит и кальцит

В частности интенсивно минерализованный кварц участка Меломайс, где основными примесями являются мусковит и полевой шпат (плагноклаз, микроклин), распределенные в основном по границам зерен кварца (рис. 5), после операций предварительного обогащения значительно очищается. В основном наблюдается уменьшение содержания в кварце Al, Fe и K (таблица 3).

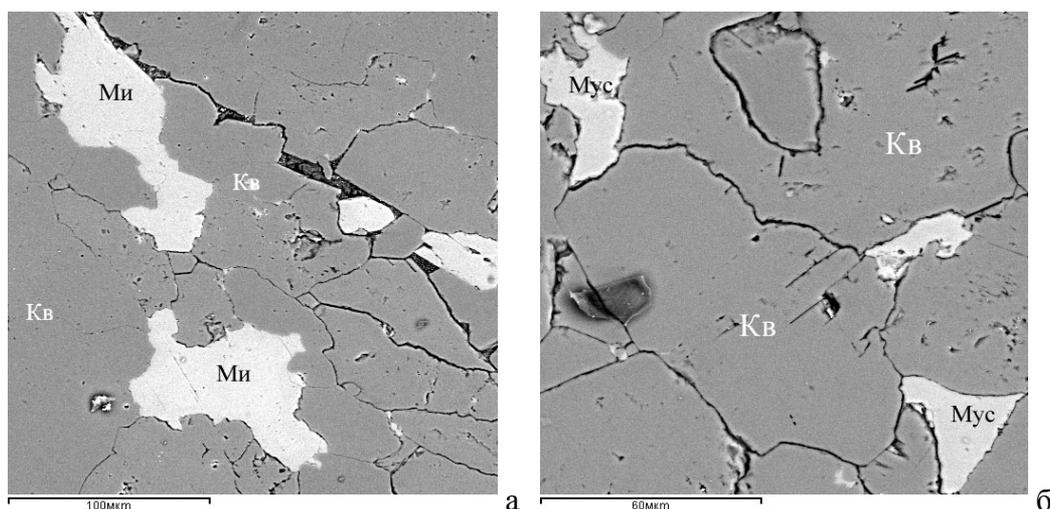


Рис. 5. Эпигенетические минеральные включения в кварце Меломайс (фото пластинок с микроскопа TESCAN): а – микроклин, б - мусковит

Таблица 3

Химический состав исходного кварца и после операций предварительного обогащения

Кварц	Содержание оксидов, вес. %												
	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	ппп	Σ
Исходный	96,84	0,05	<b>1,37</b>	<b>0,27</b>	0,44	0,01	0,19	0,05	0,08	<b>0,41</b>	0,07	0,28	99,89
Обогащенный	98,50	0,02	<b>0,58</b>	<b>0,067</b>	–	0,002	0,17	0,06	0,05	<b>0,22</b>	0,04	0,14	99,83

Анализы выполнены в лаборатории ИГ КарНЦ РАН.

Однако глубокое обогащение данного кварца в лаборатории ОАО «Полярный кварц» (по методике обогащения крупнозернистого кварца Полярного Урала) не привело к полному очищению кварца из-за присутствия внутри зерен микровключений сингенетических включений (прежде всего мусковита, а также плагиоклаза 1-ой генерации, эпидота и др.). В связи с этим в кварцевых концентратах остались повышенными содержания элементов примесей – в первую очередь Al, K, несколько меньше Na, Mg, Fe, Ca [4].

### Пленочные примеси

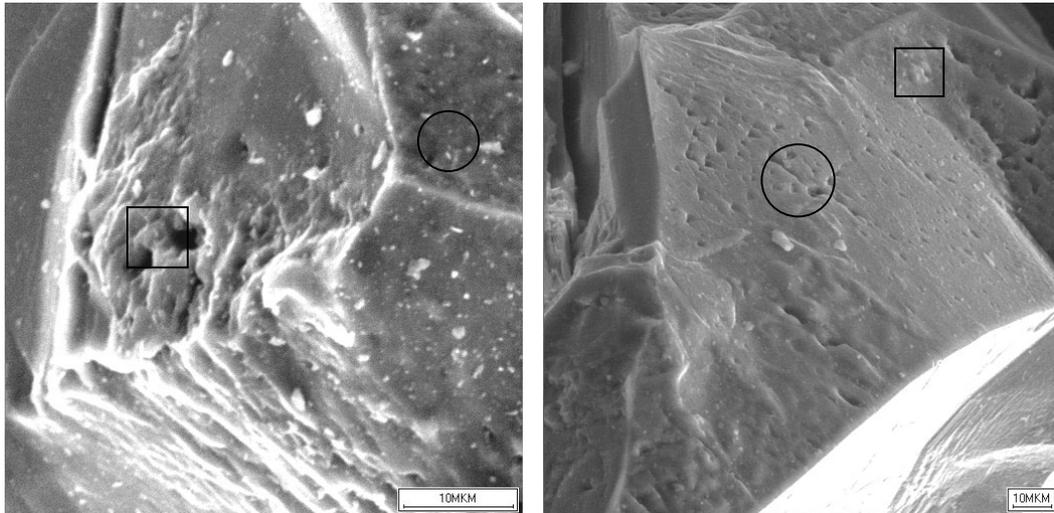
На поверхности зерен кварца, как правило, присутствуют тонкие минеральные пленки, являющиеся продуктом вторичного разложения железосодержащих минералов в процессе выветривания. Эти пленки блокируют центры адсорбции на поверхности кварца, что меняет их свойства и снижает обогатимость. Данные пленки удаляются с помощью кислотного выщелачивания.

Кроме того, использование флотации иногда может приводить к загрязнению кварца за счет адсорбции флотореагентов, ионов водных растворов, а также на поверхности зерен кварца могут присутствовать адгезированные частицы, толщина которых колеблется в пределах 10–100 Å<sup>0</sup>, что подтверждается данными ВНИИСИМС на кварце месторождения Додо, где с помощью электронного микроскопа были установлены новообразованные продукты реакций на поверхности кварцевых зерен после флотации [2].

Для удаления адсорбированных ионов водных и адгезированных пылеватых и глинистых частиц применяется выщелачивание в растворах соляной, серной, плавиковой, щавелевой кислот, использование которых, в зависимости от концентрации и продолжительности режима, эффективно на завершающей стадии технологического процесса. На начальных стадиях выщелачивание может давать негативные последствия за счет образования комплексных трудно растворимых соединений.

Новообразованные минеральные фазы, образующиеся после обработки кислотами, и после термообработки связаны с растрескиванием приповерхностных ГЖВ и вытеканием из них веществ, которые затвердевают и образуют новые микрофазы. Исследования этих новообразованных фаз в различных типах кварца проводились В.И. Мещанкиной и Г.И. Крыловой с помощью электронного микроскопа [2, 5].

Наши предварительные данные, полученные в результате совместных исследований с В.Т. Дубинчуком и Л.Т. Раковым (ВИМС), показали, что в результате обработки кварцевой крупки СВЧ излучением происходит вскрытие ГЖВ с образованием минеральных фаз вокруг вскрывшихся пор (рис. 6).

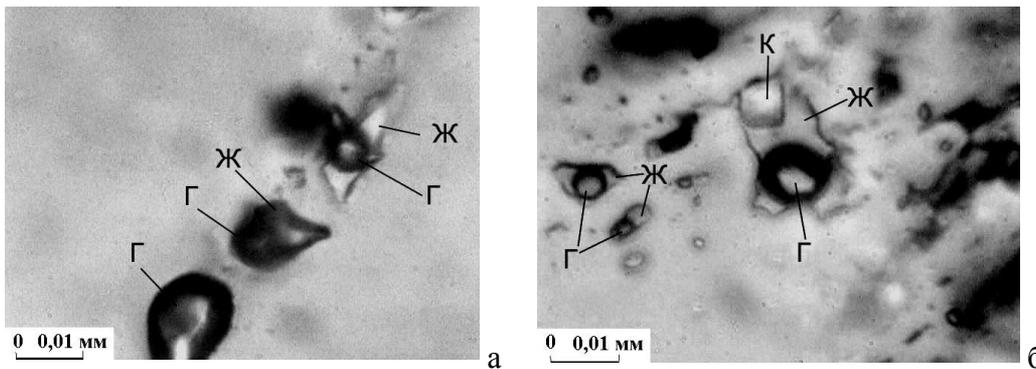


**Рис. 6. Поры на пинакоидах кристаллов кварца после СВЧ обработки (фото с электронного микроскопа). Выделенные участки: квадрат – выделение вещества вокруг пор, круг – без признаков новообразованных фаз вокруг пор**

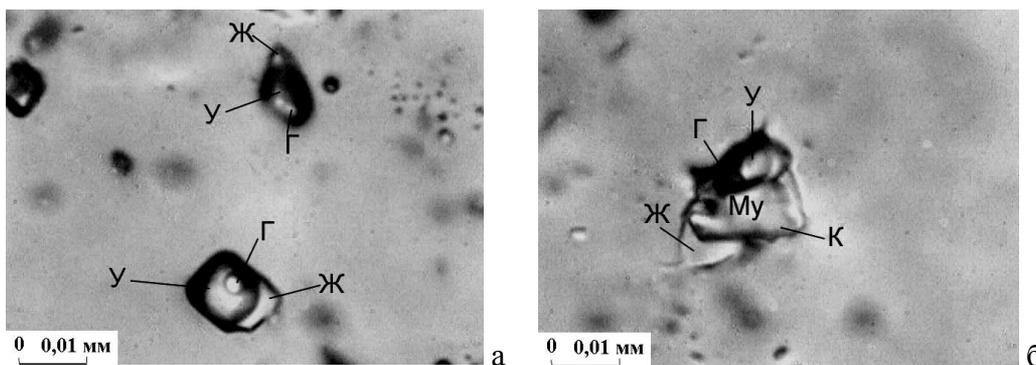
Полученные рентгеновские характеристические спектры с выделенных участков показали, что основные элементы, составляющие новообразованные фазы, представлены Al, K, Ca, иногда Ti. Безусловно, химический состав новообразованных фаз напрямую связан с составом флюидов, законсервированных в ГЖВ.

### *Газово-жидкие включения*

ГЖВ могут быть разные по фазовому и химическому составу. Это могут быть газовые, газово-жидкие, с содержанием твердой фазы, углекисло-водные включения (рис. 7, 8). Поскольку ГЖВ также являются источниками элементов-примесей, в основном Na, K, Ca, Mg, их повышенное содержание может значительно загрязнять кварцевые концентраты.



**Рис. 7. Водно-солевые ГЖВ (фото шлифов, николи||): а – газовые и существенно газовые (газ-жидкость), б – многофазные с твердой фазой (жидкость-газ-кристалл)**



**Рис. 8. Углекисловодные включения (фото шлифов, николи ||): а – жидкость-углекислота-газ, б – многофазные с твердой фазой (жидкость-углекислота-кристалл(мусковит)-газ)**

Проведенная корреляция плотности ГЖВ с содержанием элементов-примесей в кварце некоторых проявлений Карелии показала, что в высокотемпературном гранулированном и частично гранулированном кварце участка Рухнаволоок наблюдается связь ГЖВ с примесями Ti и Ca, а для негранулированного перекристаллизованного кварца характерна небольшая корреляция плотности ГЖВ с примесью Al, Fe и высокая корреляция с примесью Ca, что связано с присутствием в данном кварце большого количества вторичных газожидких включений с твердой фазой кальцита (табл. 4). В перекристаллизованном, частично гранулированном кварце участка Хизоваара наблюдается корреляция плотности ГЖВ с содержанием Ca, Mg, K и небольшая корреляция с содержанием Al и Li (табл. 4).

Таблица 4

Коэффициенты корреляции плотности ГЖВ с содержанием элементов-примесей в кварце

Местопроявление	Разновидность кварца	Коэффициенты корреляции плотности ГЖВ с элементами примесями							
		Al	Fe	Ti	Li	Na	K	Ca	Mg
Рухнаволоок	Гранулированный, частично гранулированный	-0,4	0	<b>0,7</b>	0	0,4	0	<b>0,5</b>	0,2
	Негранулированный	<b>0,5</b>	<b>0,6</b>	-0,3	0,1	-0,1	0,2	<b>0,8</b>	0,3
Хизоваара	Гранулированный, частично гранулированный	<b>0,5</b>	0,4	<b>-0,5</b>	<b>0,5</b>	0	<b>0,6</b>	<b>0,8</b>	<b>0,8</b>

В целом ГЖВ играют огромную роль в процессах переработки кварцевого сырья. Из-за высокой вязкости кварцевого расплава ГЖВ сохраняются в стеклах в виде пузырей, понижают температуру кристобалитизации, ускоряя при этом скорость процесса плавления. При этом, количественные характеристики газонасыщенности кварца важны не только для определения степени его чистоты, но и для выбора способов плавки стекла. При небольших содержаниях ГЖВ можно использовать все основные методы получения стекла из кварцевого сырья, а при повышенных содержаниях – только электротермические методы с применением вакуума, с помощью которых получают стекла с ограниченным диапазоном свойств [1].

В процессах технологического передела кварцевого сырья используют различные способы удаления ГЖВ. Частичное удаление ГЖВ осуществляется на стадиях обогащения, часть удаляется в процессе плавки (вакуум-компрессионные методы). Традиционно ГЖВ удаляются на стадиях измельчения, особенно при использовании термодробления, а также при обжиге. В процессе измельчения вскрываются наиболее крупные включения и включения, развитые на границах зерен и по трещинам. Количество вскрываемых включений увеличивается в зависимости от времени измельчения. Кроме того, существуют нетрадиционные методы удаления ГЖВ.

В частности, проведенные в лаборатории исследования влияния СВЧ-излучения на кварцевые концентраты, показали, что ГЖВ при СВЧ-обработке являются центрами выделения теплоты в минерале: при перемещении зарядов под действием быстропеременных СВЧ-полей в них за счет вязкого трения выделяется большое количество теплоты, температура включений растет, а плотность падает. При этом объем жидкости увеличивается, в результате чего создается избыточное давление. Когда давление превышает предел прочности минерала, ГЖВ «вскрывается». В экспериментах по СВЧ-обработке кварца установлено, что концентрация включений с увеличением времени воздействия уменьшается. Вместе с тем, характерным для кварца является некоторое увеличение количества включений в течение первой минуты облучения [6]. Это явление можно объяснить делением исходных включений в результате повышенного в них давления.

На удаление ГЖВ из кварца влияет размер включений, их распределение в кварце. Наиболее легко удаляются включения, распределенные по микротрещинкам, и образующие ореолы вблизи границ зерен (рис. 9 а,б,в), в то время как включения, распределенные в общем объеме зерен трудно удалимы (рис. 9 г).

Важной характеристикой является размерность включений, точнее процентное содержание включений размерами >20 мкм (рис. 10 а), которые наиболее легко удаляются при дроблении и отжиге, и включений размерами <10 мкм (рис. 10 б), которые не удаляются даже при отжиге до 900°C, а соответственно их большое количество может резко ухудшить обогатимость кварца.

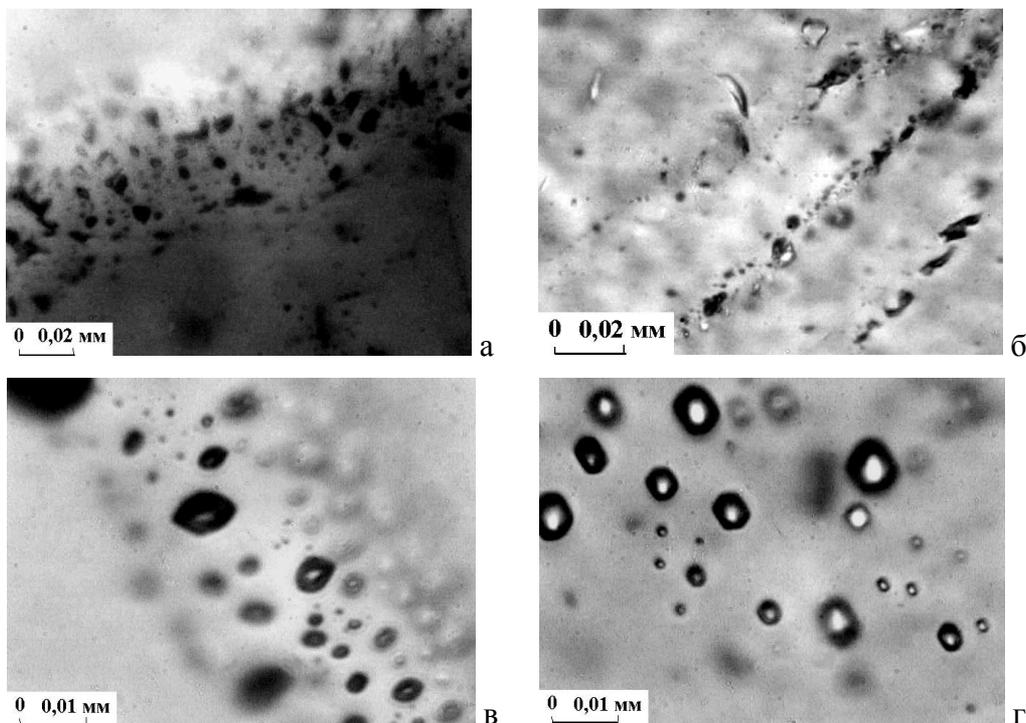


Рис. 9. Характер распределения ГЖВ в кварце: а – в межзерновом пространстве; б, в – по трещинкам залечивания; г – равномерно

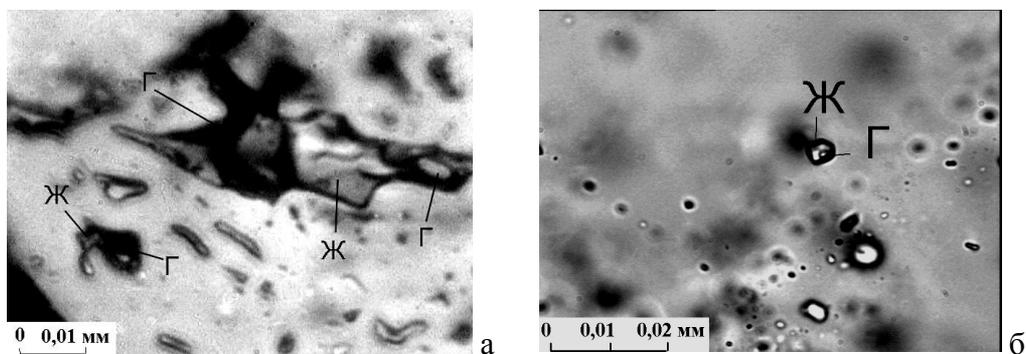


Рис. 10. Размерность ГЖВ в кварце: крупные (>20 мкм), б – мелкие (<10 мкм)

### Выводы

Обогащение кварцевого сырья – трудоемкий, многостадийный процесс, где при подборе технологий обогащения и стадийности их применения необходимо учитывать весь комплекс примесей, входящих в состав кварцевого сырья, который в свою очередь обусловлен геолого-геохимическими условиями формирования кварца конкретного месторождения. Таким образом, снижение концентраций вредных примесей в кварце до норм, позволяющих использовать его в высоких технологиях, возможно только при детальном минералого-геохимическом исследовании кварцевого сырья и подборе технологий обогащения применительно к конкретным кварцевым объектам.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Емлин Э.Ф., Синкевич Г.А., Якишин В.И. Жильный кварц Урала в науке и технике. Свердловск: Сред.-Урал. кн. изд-во, 1988. 272 с.
2. Крылова Г.И. Изучение физико-химических свойств основных типов кварцев Приполярного Урала с целью разработки рекомендаций по их рациональному обогащению // Отчет ВНИИСИМС. – Александров, 2001. 175 с.
3. Jung L. High purity natural quartz. Quartz Tehnology. - Inc., New. Jersey, 1995. 550 p.
4. Данилевская Л.А., Скамницкая Л.С., Щитцов В.В. Минералого-технологическая оценка и перспективы и использования сырья кварцевой жилы Меломайс (Карелия) // Обогащение руд. 2006. № 3. С. 11–15.

5. Страшненко Г.И. Исследование вещественного состава горного хрусталя и жильного кварца месторождений Южного и Среднего Урала с разработкой рекомендаций по их рациональному использованию // Отчет ЦУГРЭ, с. Новоалексеевское. 1990. Кн. 1. 100 с. Кн. 2. 170 с.

6. Скамницкая Л.С., Каменова Е.Е., Белашев Б.З. Изменение качественных характеристик кварца в условиях воздействия различными силовыми полями // Кварц. Кремнезем: Материалы Международного семинара. Сыктывкар: Геопринт, 2004. С. 52–53.

## ОСОБЕННОСТИ МИНЕРАЛОГО-АНАЛИТИЧЕСКОГО ИЗУЧЕНИЯ ПРИРОДНЫХ ТИПОВ ШУНГИТОВЫХ ПОРОД

*Ануфриева С.И., Ожогина Е.Г.*

ФГУП «ВИМС», г. Москва

Шунгитовые породы представляют собой достаточно трудный объект для исследования, в связи с тем, что основные породообразующие фазы – шунгит и кварц, слагающие матрицу породы, являются тонкодисперсными, присутствуют в переменном количестве, представлены несколькими разновидностями и нередко характеризуются сложными границами срастания. В связи с этим для получения объективной информации о составе и строении шунгитовых пород и слагающих их минералов, обычно недостаточно традиционных минералогических методов исследования.

Изучение шунгитовых пород и продуктов их переработки на протяжении нескольких лет для решения различных, прежде всего, технологических задач, позволило разработать рациональный комплекс минералого-аналитических исследований этого вида сырья, позволяющий получать достоверную и всестороннюю информацию об объекте. Однако, такой комплекс методов включает в себя прецизионные физические методы, которые нередко являются дорогостоящими и требующими значительных временных затрат, например, аналитическая электронная микроскопия. Поэтому для решения рядовых (рутинных) задач или узко направленных обычно используется один или несколько методов, позволяющих получить ответ на конкретную задачу.

Минералогическое изучение технологических проб шунгитовых пород проводилось согласно рациональной схеме минералогических исследований для обеспечения технологических работ [1-3], включающей:

- текстурно-структурный анализ пород;
- определение минерального состава пробы, выяснение особенностей распределения типов сростков в породе и характера раскрытия шунгита на предварительно измельченном, усредненном, классифицированном и фракционированном по плотности и магнитным свойствам материале;
- изучение состава и свойств породообразующих минералов, выделенных комплексом методов: гравитационных, магнитных, электрических и других.

На первом лабораторном этапе изучения шунгитовых пород используется оптическая микроскопия, с помощью которой определяются все текстурно-структурные характеристики породы. Дальнейшие минералогические исследования направлены на определение всех минеральных фаз с их количественной оценкой, на детальное изучение состава и свойств главных минералов, на выявление характера раскрытия минералов. Эти исследования проводятся как на штучных образцах (выявление текстурных разновидностей), так и на предварительно измельченном, усредненном, классифицированном и фракционированном по плотности и магнитным свойствам материале.

Как показал опыт, традиционные минералогические методы исследования (оптико-минералогический и оптико-петрографический), проведенные на высокоразрешающих микроскопах Полми-А, Leica MZ 12<sub>5</sub> В, Leica RD DM (Германия), не всегда обеспечивают необходимую полноту определения минерального состава породы, предусматривающей диагностику всех минеральных фаз с количественной оценкой их содержаний. Это обусловлено, прежде всего, весьма тонким срастанием зерен главных породообразующих минералов (шунгита и кварца), которые образуют матрицу породы. В то же время методы оптической микроскопии являются главными при изучении текстурно-структурных особенностей шунгитовых пород и продуктов их переработки. Количественные морфоструктурные характеристики исходных пород и продуктов их переработки определены с помощью отечественных автоматических систем анализа изображений САИМ и Видео-Мастер.

Для четкого представления о характере взаимоотношений индивидов и их агрегатов в породе необходимо применение прецизионных методов. К числу которых относятся, прежде всего, аналитическая электронная микроскопия (электронные микроскопы Tesla-301В и Tesla-540В (Словения)) и рентгеновская вычислительная микротомография (промышленный микротомограф Геотом). Следует подчеркнуть, что эти методы также позволяют определять фазовый состав пород и продуктов их обогащения. В частности, среди методов электронной микроскопии для идентификации фаз используется микродифракционный анализ.

В связи с тем, что в шунгитовых породах в переменных количествах присутствуют железосодержащие минералы, была предпринята попытка их изучения методом мессбауэровской спектроскопии (ЯГРС), которая использовалась как для диагностики этих фаз, так и для выяснения особенностей состава минералов и, как следствие, объяснения их магнитности. При необходимости ЯГРС можно использовать для количественного фазового анализа железосодержащих минералов в породе. Исследования проводились на спектрометре ЯГРС-4 в режиме постоянных ускорений с источником  $^{57}\text{Co}$  в матрице хрома. Мессбауэровские спектры регистрировались в 256 каналах компьютера и обрабатывались на нем же по программе "Univem" (Ростов) с использованием лоренцевой формы описания резонансных линий и равенства их ширины в каждом дублете. Критерием наилучшего разложения мессбауэровского спектра на составляющие являлся параметр  $\min\chi^2$ , оценивающий приближение расчетного спектра к экспериментальному. Изомерный сдвиг определялся относительно  $\alpha\text{-Fe}$ . Для измерения использовались порошковые пробы, измельченные до 0,05–0,07 мм, навеской до 200 мг.

Термографический анализ шунгитовых пород и продукта их переработки – шунгитового сорбента крупностью  $-2,5+1,0$  мм проводился с целью изучения характера выгорания углеродистого вещества. При качественном определении РУВ (рассеянного углеродистого вещества) наиболее целесообразно ориентироваться на температуру начала экзотермического эффекта, обусловленного выгоранием РУВ, и его конфигурацию. Термографическое определение качества образцов проводили в соответствии с методическими указаниями № 12-Т НСОММИ [4].

Содержание РУВ в шунгитовых породах колеблется от единиц до нескольких десятков процентов. Наиболее информативными кривыми ДТА являются такие, которые получены для проб, содержащих около 2% РУВ. При содержании РУВ, значительно превышающем 2%, пробу рекомендуется разбавлять термоинертным веществом. В качестве термоинертного вещества обычно используют  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

В связи с тем, что исследованные образцы шунгитовой породы по данным химического анализа содержат:

- |  |                                     |
|--|-------------------------------------|
| - образец массивной шунгитовой породы      | – 31,62% $\text{C}_{\text{общ.}}$ ; |
| - образец брекчированной шунгитовой породы | – 26,64% $\text{C}_{\text{общ.}}$ ; |
| - образец выветренной шунгитовой породы    | – 67,44% $\text{C}_{\text{общ.}}$ ; |
| - сорбент шунгитовый (кр. $-2,5+1,0$ мм)   | – 34,40% $\text{C}_{\text{общ.}}$   |

Проведение термографических исследований требует специальной пробоподготовки.

В минералого-технологических исследованиях важная роль принадлежит химическим методам фазового анализа. Химический фазовый анализ пород, основанный на использовании эффекта селективного растворения анализируемых минералов с последующим анализом полученных растворов, имеет обычно достаточно высокую (III категорию) точность. Помимо порообразующих компонентов, проводилось определение углерода.

Для понимания особенностей процессов при глубоком обогащении шунгитовых пород важное значение имеет знание физических и физико-химических (технологических) свойств порообразующих минералов, большую часть которых можно определить минералогическими методами согласно нормативным документам НСОММИ.

### ***Текстурные разновидности шунгитовых пород и их минеральный состав***

По текстурным признакам выделяются слоистые, массивные, трещиноватые и брекчированные шунгитовые породы, количественное соотношение которых в пределах изученных залежей неодинаково. В Максиковской и Зажогинской залежах порядка 60% запасов пород представлены брекчированными породами, на долю массивных приходится около 40%, а слоистых – менее 1%.

В изученной технологической пробе, отобранной в пределах Зажогинской залежи, установлено три текстурные разновидности шунгитовых пород – брекчированные (по визуальной оценке порядка 30-40% материала пробы), массивные (порядка 60%) и слоистые (порядка 1%), условно названные «выветренными». В соответствии с промышленной классификацией массивные и брекчированные породы можно отнести к III типу (содержание углерода 20–35%), а слоистые – ко II типу (содержание углерода 35–75%).

**Массивные шунгитовые породы** – это плотные скрытокристаллические породы черного цвета с неравномерно рассеянной вкрапленностью пирита (рис. 1). В породах нередко наблюдаются прожилки разной мощности, сложенные в основном средне-кристаллическим кварцем.

Судя по химическому составу (табл. 1), главным порообразующим компонентом является кремнезем, представленный как собственной минеральной фазой – кварцем, так и входящий в состав других порообразующих минералов. Главным компонентом породы является и органический углерод, хотя присутствует по отношению к кремнезему в подчиненном количестве. Невысокое содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  связано с полевыми шпатами и в меньшей степени со слоистыми силикатами, а  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – с пиритом, магнетитом и гидроксидами железа. Следует отметить, что данные химического анализа не согласуются с данными минералогических

анализов (рентгенографическим и рентгенотомографическим), что, вероятно, связано с одной стороны, с особенностями состава и строения породы, с другой, – методикой подготовки средней пробы, ее усреднением и гомогенизацией.



**Рис. 1. Шунгитовые породы массивной текстуры**

*Таблица 1*

Химический состав текстурных типов шунгитовых пород

№ пробы	С <sub>орг.</sub>	С <sub>общ.</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	S <sub>общ.</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
ШМ	31,43	31,62	51,8	4,54	0,73	0,06	1,33	0,14	1,30	0,31	3,54
ШБ	25,66	26,64	57,6	3,93	0,56	0,10	1,04	0,11	0,94	0,32	4,32
ШВ	63,02	67,44	10,07	3,40	0,01	0,03	1,18		0,31	2,47	1,63

Шунгитовые породы массивной текстуры сложены главным образом шунгитом и кварцем (табл. 2). При этом количественно в матрице породы преобладает шунгит, что отчетливо видно на томограммах (рис. 2). В подчиненном количестве присутствуют слоистые алюмосиликаты, полевоы шпат и карбонаты. Из рудных минералов отмечаются пирит, магнетит, гетит. В качестве аксессуарных минералов встречаются сферит, халькопирит.

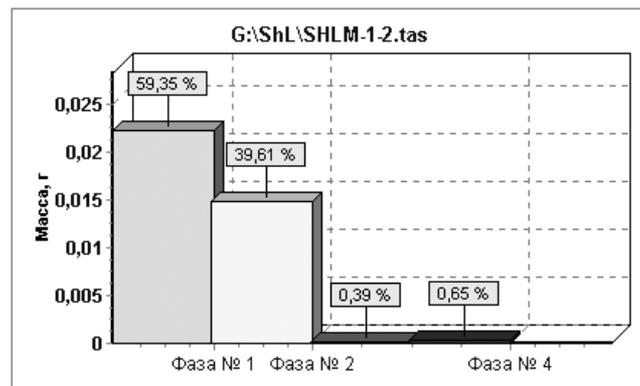
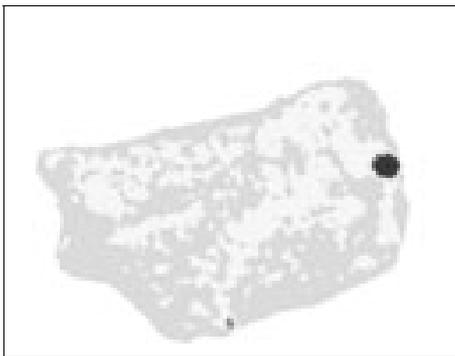
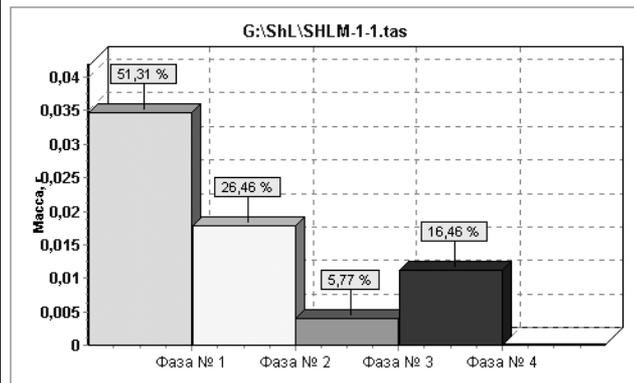
Главные породообразующие минералы – шунгит и кварц присутствуют в тесной ассоциации, образуя нередко монолитную матрицу (см. рис. 2). Создается впечатление, что шунгит как бы «пропитывает» кремнистую матрицу, обтекая зерна кварца, за счет чего последние имеют заливообразные, лапчатые очертания. В прозрачно-полированных шлифах под микроскопом отмечается две разновидности шунгита, которые отличаются между собой отражением и присутствуют в тонкой смеси, что не всегда дает возможность установить четкие границы между ними. Следует отметить, что в полиминеральной матрице иногда наблюдаются небольшие участки, в основном линзо- и полосовидной формы, сложенные шунгитом с более низким отражением.

Кварц, помимо того, что присутствует в матрице породы, встречается в виде окатанных, реже угловатых обломков алевритовой и псаммитовой размерности. Нередко такой кварц имеет волнистое погасание. В массивных породах иногда отмечаются реликты колломорфных выделений кварца. На рис. 3 видны реликты почковидного выделения кварца, которые замещаются шунгитом с периферии. При этом следует отметить, что шунгит имеет слабо выраженную флюидальную структуру.

*Таблица 2*

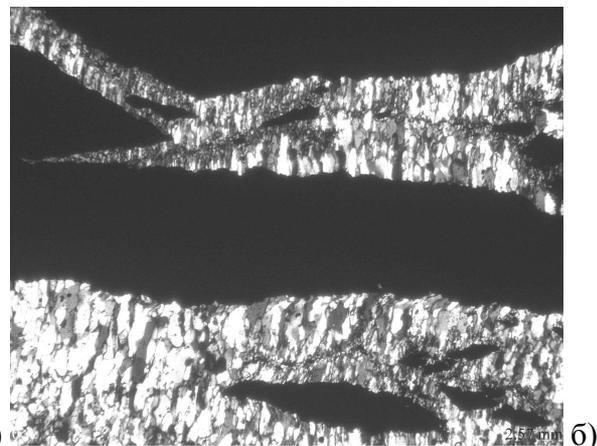
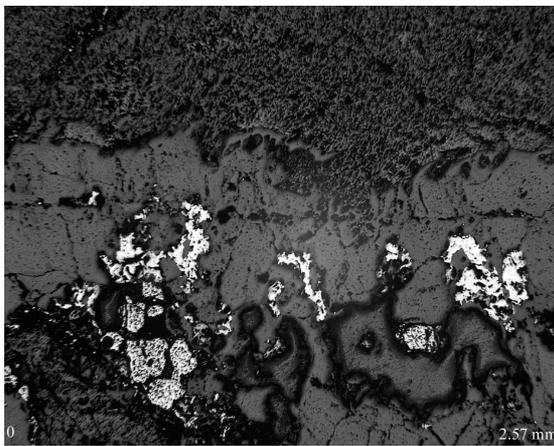
Минеральный состав шунгитовых пород (по данным рентгенографического количественного фазового анализа)

Номер пробы	ШМ	ШБ	ШВ
Минералы	Содержание, %		
Кварц	37	40	10
Микроклин	2	2	0,5
Сидерит	0,5		0,3
Доломит	0,6		
Гидролюда	4	3,5	3
Каолинит			9
Пирит	2,5	2,3	
Гидроксиды железа			3
Рентгеноаморфная фаза	53	52	80



**Рис. 2. Томограммы образцов шунгитовой породы массивной текстуры (серое – шунгит, светло-серое – кварц, темно-серое – пирит)**

В породах отмечается и более поздняя разновидность, а, вероятнее всего, генерация кварца. Это кварц, слагающий разноориентированные прожилки в породе, имеющие различную мощность. Мелко-среднекристаллические агрегаты кварца сформированы плотно прилегающими шестоватыми, призматическими, удлиненными зернами, нередко «припорошенными» тонкодисперсным шунгитовым материалом. Иногда наблюдается оконтуривание зерен кварца шунгитом. Кварц практически всегда имеет волнистое погасание и гранулированное, иногда весьма сложное строение. В отдельных случаях в центре таких прожилков присутствует практически однородный шунгит (рис. 3 б).



**Рис. 3. а – колломорфные выделения кварца в шунгитовой породе с вкрапленностью пирита, отраженный свет, увел. x250; б – прожилок кварца в массивной шунгитовой породе, проходящий свет, увел. x250**

Другие породообразующие минералы присутствуют в резко подчиненном количестве, обычно в виде индивидуализированных зерен или небольших гнезд и (или) линзовидных скоплений.

Особый интерес представляет характер распределения в породе железосодержащих фаз, главной из которых, несомненно, является пирит. Диагностика железосодержащих фаз, помимо оптико-минералогического и минераграфического анализов, проведена методом Мессбауэровской спектроскопии. Этим же методом оценено количество фаз, исходя из того, что содержание всех минералов, содержащих железо, принято за 100% (табл. 3).

Таблица 3

Минеральные формы железа и распределение железа между ними

№ образца	Минеральные формы железа	Распределение железа по фазам С, % отн.
ШБ Брекчированная шунгитовая порода	Магнетит	22
	Гидрогетит	26
	Пирит	40
	Силикат с Fe <sup>2+</sup>	12
ШМ Массивный шунгит	Магнетит	18
	Гидрогетит	19
	Пирит	55
	Силикат с Fe <sup>2+</sup>	8
ШС Слоистый выветренный шунгит	Магнетит	34
	Гидрогетит	23
	Пирит	41
	Силикат с Fe <sup>2+</sup>	2

Ошибки: % отн Fe = ±0,25С.

Пирит в массивных шунгитовых породах представлен явно несколькими генерациями, различающимися временем образования. Однако типоморфные особенности пирита на данном этапе исследований не изучались и поэтому ниже приведена лишь общая характеристика этого минерала. Пирит, присутствующий в матрице породы, представлен неравномерно рассеянными вкрапленниками различной формы: кубической, панидоморфной, округлой. За счет сегрегации пирита иногда наблюдается гнездовидная вкрапленность. Количественный морфоструктурный анализ, проведенный с использованием автоматического анализатора изображений, показал, что основная масса зерен пирита, сосредоточенного в матрице породы, имеет размер менее 0,074 мм (рис. 4).

Основная масса зерен пирита (86,62%) концентрируется в классах крупности  $-0,044+0,005$  мм. Массовая доля зерен пирита размером менее 0,005 мм весьма незначительна (2,34%). Пирит характеризуется невысокой степенью изрезанности и удлинением, близким к среднему, что свидетельствует об его форме, близкой к изометричной (округлой, кубической). Морфоструктурные особенности пирита позволяют говорить о возможности его удаления из породы механическими методами. Освобождение породы от пирита возможно при ее измельчении до крупности  $-0,074$  мм. При более тонком измельчении количество извлекаемого пирита будет увеличиваться.

Помимо этого, гнездовидные выделения пирита отмечаются в выделениях кварца колломорфного строения (см. рис. 4). Пирит также преимущественно имеет панидоморфную форму, склонен к сегрегации и в значительной степени подвержен процессам окисления.

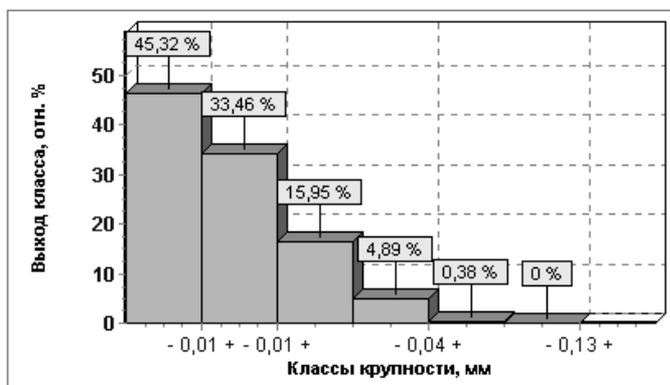
В кварцевых прожилках присутствует пирит в виде кристаллов и метакристаллов, размер которых колеблется от долей мм до 8 мм.

В породе в незначительном количестве присутствуют и другие рудные минералы – магнетит и гидрогетит. Причем, магнетит встречается в виде мелких кристаллов в матрице породы. Значимых скоплений, как правило, не образует и при фракционировании пробы в тяжелой жидкости концентрируется в тяжелой магнитной фракции. Минералы группы гидрогетита присутствуют в глинистых агрегатах, иногда замещают в различной степени пирит и редко отмечаются в виде вкрапленности (пятна) непосредственно в кварцево-шунгитовой массе породы.

Минерал	Содержание, масс. %	Изрезанность	Размерность, мкм			Удлинение
			мин.	средн.	макс.	
Пирит		0,71	2	6	51	1,75

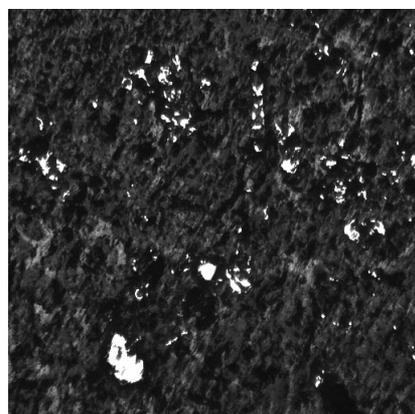
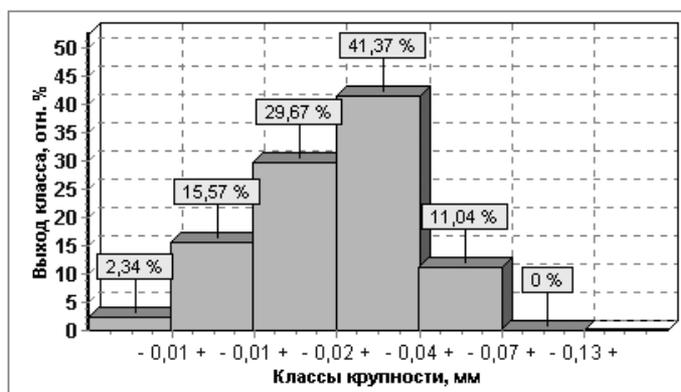
**КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКИЙ СОСТАВ (отн.%)  
И ГИСТОГРАММА ЕГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПО КЛАССАМ КРУПНОСТИ**

Кл. крупности, мм	пирит
- 0,5 + 0,25	0,00
- 0,25 + 0,125	0,00
- 0,125 + 0,074	0,00
- 0,074 + 0,044	0,38
- 0,044 + 0,02	4,89
- 0,02 + 0,01	15,95
- 0,01 + 0,005	33,46
- 0,005 + 0	45,32



**МАССОВЫЙ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКИЙ СОСТАВ (мас.%)  
И ГИСТОГРАММА ЕГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПО КЛАССАМ КРУПНОСТИ**

Кл. крупности, мм	пирит
- 0,5 + 0,25	0,00
- 0,25 + 0,125	0,00
- 0,125 + 0,074	0,00
- 0,074 + 0,044	11,04
- 0,044 + 0,02	41,37
- 0,02 + 0,01	29,67
- 0,01 + 0,005	15,57
- 0,005 + 0	2,34



Микрофотография шунгитовой породы (белое пирит). Увел.х100.  
Отраженный свет. Размер поля зрения - 512x512 мкм.

**Рис. 4. Результаты расчета образца «ШМ» на системе анализа изображений «Tomanalysis»**

**Брекчированные шунгитовые породы** – это плотные породы черного и буро-черного цвета, рассеянные многочисленными прожилками кварца разной мощности (рис. 5). Эти породы большей частью имеют брекчиевидную, реже брекчиевую и псевдобрекчиевую текстуры, обусловленные присутствием блоков существенно шунгитового состава, сцементированных либо кварц-шунгитовым материалом, либо кварцем мелко-среднекристаллической структуры. Макроскопически блоки размером от нескольких миллиметров до 100 мм, выглядят монолитными, обнаруживают скрытокристаллическую структуру.



**Рис. 5. Шунгитовая порода брекчиевидной текстуры**

В прозрачно-полированных шлифах под микроскопом наблюдается, что обломки (блоки) кварц-шунгитового состава, в меньшей степени обломки минералов (кварца, нередко гранулированного, полевого шпата и карбонатов) сцементируются существенно шунгитовым материалом. Тип цемента контактово-поровый и базальный. Участки породы, в которой обломки сцементированы кварцем (тип цемента контактовый и базальный) образовались, видимо, за счет того, что кварцевые прожилки как бы «слились» с кварцованными участками породы. Кварцевый агрегат в данных случаях имеет в основном мелкокристаллическое строение. Обломки пород в различной степени рассеяны трещинами, прожилками мощностью от долей до первых десятков миллиметров.

По химическому и минеральному составу брекчированные породы близки к массивным породам (см. табл. 1, 2). Некоторые отличия отмечаются по характеру распределения и взаимоотношению главных минералов. Во-первых, породы этой разновидности практически полностью представлены полиминеральным агрегатом с переменным содержанием кварца и шунгита (рис. 6) в отличие от массивных пород, в которых не только отмечается полиминеральная матрица, но и довольно однородные участки, сложенные кварцем или шунгитом. Во вторых, четко фиксируются участки породы, сложенные преимущественно кварцем. Кварц в данном случае имеет мелко-тонкокристаллическую аллотриоморфнозернистую структуру.

Необходимо отметить, что в породах этой разновидности нередко наблюдаются полиминеральные агрегаты слюдисто-кварцевого и кварцево-глинистого состава, иногда содержащие гидроксиды железа. Микростроение агрегатов существенно глинистого и слюдистого состава чешуйчатое, спутано-волокнистое, псевдоаморфное. Иногда гидрослюдистый материал неравномерно раскристаллизован до индивидуализированных кристаллов таблитчатой и пластинчатой формы. Немногочисленные обломки полевого шпата представлены микроклином (наблюдается явно выраженная микроклиновая решетка) таблитчатой формы со слабо сглаженными очертаниями.

Особо следует отметить, присутствие в брекчированных породах концентрически-зональных образований (рис. 7 а). Концентры в таких образованиях в основном дифференцированы по составу и различны по мощности. Центральная часть их обычно сложена изотропным скрытокристаллическим шунгитом. Кварцевые концентры – это в основном мелкокристаллический агрегат, состоящий из плотно прилегающих зерен. Конфигурация концентров нередко сложная – веерообразная, слабо фестончатая.

В брекчированных породах, наряду с кварцем, слагающим матрицу, присутствуют обломки кварца алевритовой и псаммитовой размерности в основном окатанной и полуокатанной формы с неровной ямчатой поверхностью. Кластогенный кварц имеет волнистое погасание, нередко слабо гранулирован, особенно по периферии. Поверхность таких обломков в дезинтегрированном материале всегда присыпана шунгитом.

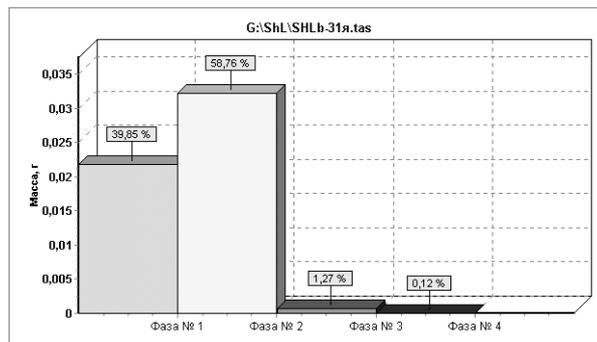
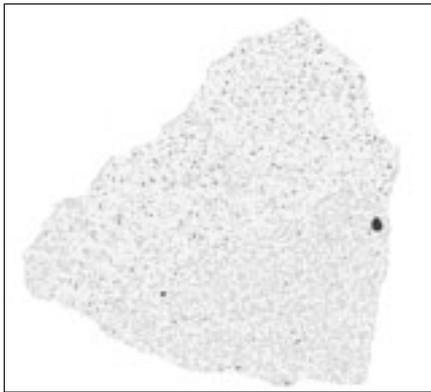
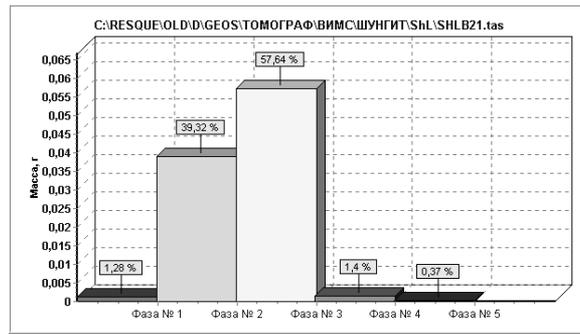
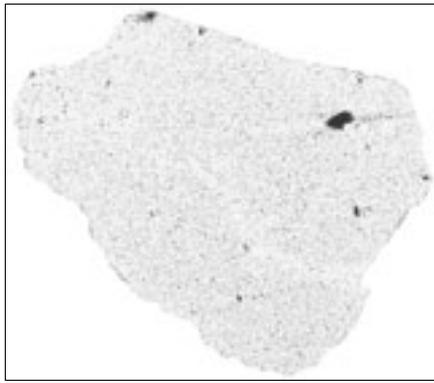


Рис. 6. Томограммы образцов брекчированной шунгитовой породы (серое – шунгит, светло-серое – кварц, темно-серое – пирит)

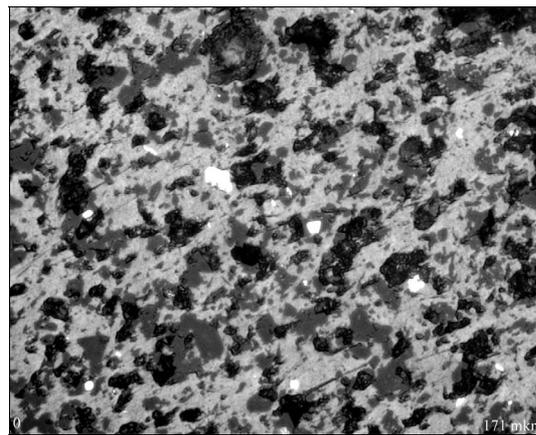
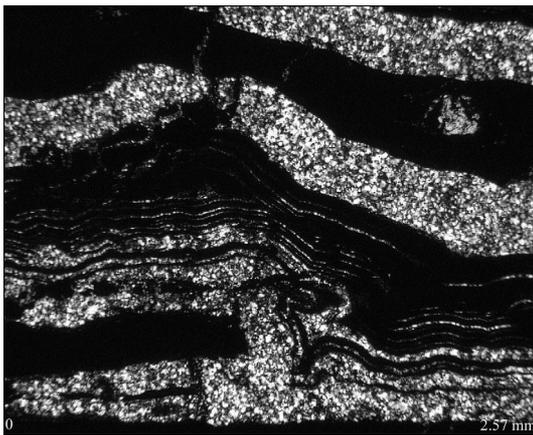


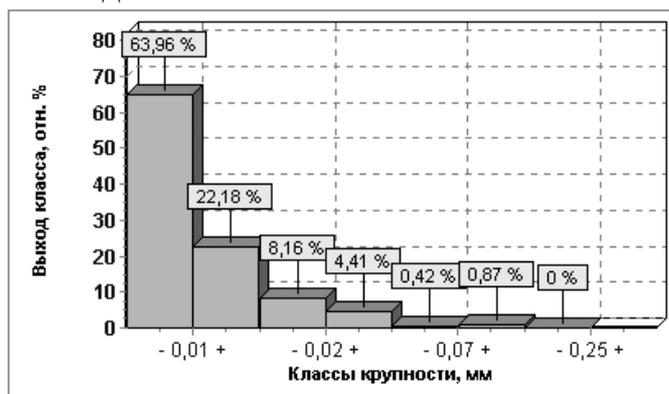
Рис. 7. а – шунгитовая порода концентрически-зонального строения, проходящий свет, увел. x250; б – вкрапленники пирита в шунгитовой породе, отраженный свет, увел. x400

Из рудных минералов в породе также преобладает пирит (см. табл. 3), представленный неравномерной тонкой вкрапленностью. Зерна пирита в основном кубической, округлой и панидиоморфной формы. Нередко отмечаются метакристаллы и кристаллы пирита пан- и гипидиоморфной формы размером до 0,37 мм. Автоматическим анализом изображений установлено, что зерна пирита характеризуются невысокой изрезанностью и средним удлинением (рис. 8). Средний размер зерен пирита равен 0,006 мм (6 мкм). Основное количество (86,14%) зерен имеет размер менее 0,01 мм. По массовому гранулометрическому составу пирит брекчированных пород резко отличается от пирита массивных пород. Основная масса (47,66%) зерен пирита сосредоточена в классе крупности  $-0,125+0,074$  мм. Именно к этому классу крупности относятся кристаллы и метакристаллы. И почти 35% зерен пирита приходится на класс крупности  $-0,044+0,01$  мм, в котором сосредоточены индивидуализированные зерна.

Минерал	Содержание, масс. %	Изрезанность	Размерность, мкм			Удлинение
			мин.	средн.	макс.	
пирит		0,76	2	6	95	1,50

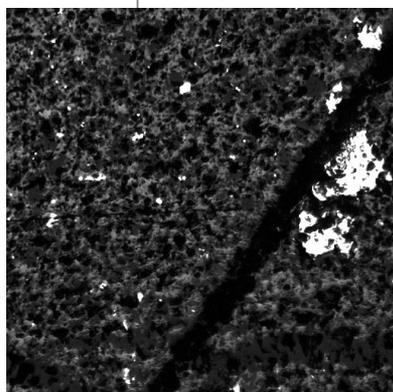
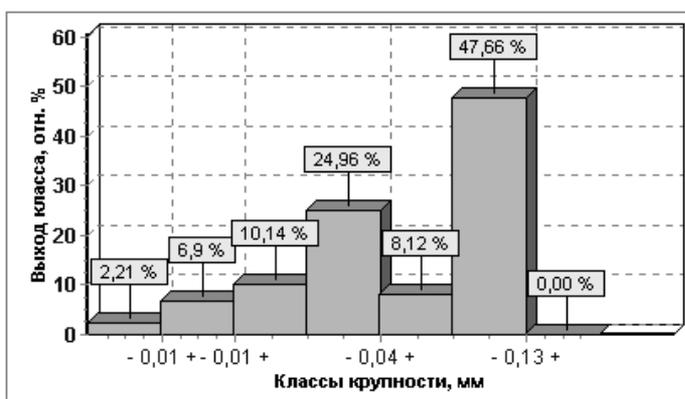
КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКИЙ СОСТАВ (отн.%)  
И ГИСТОГРАММА ЕГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПО КЛАССАМ КРУПНОСТИ

Кл. крупности, мм	пирит
- 0,5 + 0,25	0,00
- 0,25 + 0,125	0,00
- 0,125 + 0,074	0,87
- 0,074 + 0,044	0,42
- 0,044 + 0,02	4,41
- 0,02 + 0,01	8,16
- 0,01 + 0,005	22,18
- 0,005 + 0	63,96



МАССОВЫЙ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКИЙ СОСТАВ (мас.%)  
И ГИСТОГРАММА ЕГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПО КЛАССАМ КРУПНОСТИ

Кл. крупности, мм	Пирит
- 0,5 + 0,25	0,00
- 0,25 + 0,125	0,00
- 0,125 + 0,074	47,66
- 0,074 + 0,044	8,12
- 0,044 + 0,02	24,96
- 0,02 + 0,01	10,14
- 0,01 + 0,005	6,90
- 0,005 + 0	2,21



Микрофотография шунгитовой породы (белое - пирит). Увел.х100.  
Отраженный свет. Размер поля зрения - 512х512 мкм.

Рис. 8. Результаты расчета образца «ШБ» на системе анализа изображений «Tomanalysis»

В породе в весьма незначительном количестве присутствуют магнетит и гетит. Причем, магнетит идентифицируется лишь в тяжелой магнитной фракции дробленной пробы в виде мелких остроугольных осколков кристаллов.

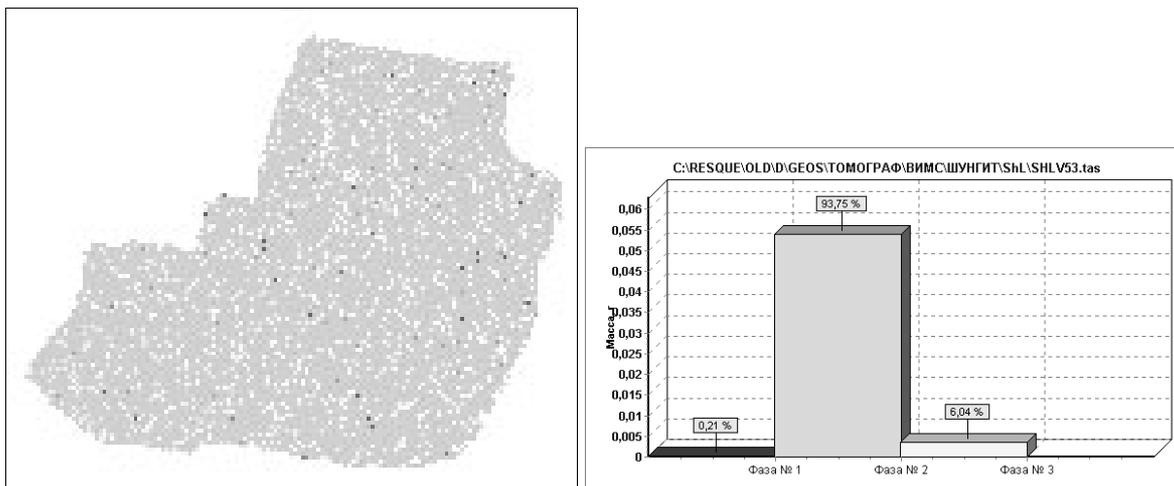
**Слоистые («выветренные») шунгитовые породы** – это весьма плотные антрацитоподобные породы с плитчатой отдельностью, черные, блестящие. Породы неравномерно- и прерывисто слоистые, участками массивные. Слоистая текстура обусловлена чередованием слоев мощностью до первых сантиметров, сформированных антрацитоподобным материалом и органическим веществом, обладающим более низким отражением.

Слоистые шунгитовые породы по химическому и минеральному составу (см. табл. 1, 2) резко отличаются от предыдущих разновидностей. Эти породы высоко углеродистые, низкремнистые и практически не содержат пирита.

В прозрачно-полированных шлифах слоистые породы выглядят практически гомогенными, сформированы однородным материалом, похожим по отражению и структуре на гелиофицированное вещество углей. При высоких увеличениях в иммерсионном масле фиксируется слабо выраженная слоистость, обусловленная наличием более плотного материала, который имеет более высокое отражение. Иногда отмечается блочное микростроение органического вещества, связанное, прежде всего, с трещиноватостью.

Рентгеномографическое исследование образцов пород, визуально отнесенных к слоистым, показало, что в шунгитовой матрице в незначительном количестве присутствуют зерна кварца остроугольной и ксеноморфной формы (рис. 9). Наряду с кварцем в породе отмечается значительное количество глинистых минералов, распределенных весьма неравномерно, образующие линзовидные, прерывисто-слоистые выделения. Глинистые агрегаты, по данным рентгенографического анализа, имеют гидрослюдисто-каолинитовый состав. В шлифах под микроскопом наблюдается спутано-волоконистое, чешуйчатое микростроение глинистого материала. Иногда отмечаются индивидуализированные чешуйки и пластинки гидрослюды и веерообразные чешуйки каолинита. В таких агрегатах нередко присутствуют гидроксиды железа.

Слоистые породы интенсивно трещиноваты, трещины разной мощности преимущественно ориентированы по наслоению, сухие, либо выполнены мелкокристаллическим кварцевым агрегатом. Также отмечаются трещинки, секущие более крупные трещины (по наслоению), в которых отмечаются гидроксиды железа в виде корочек и пленок, очень редко кварц и пирит.



**Рис. 9. Томограмма слоистой («выветренной») породы (серое – шунгит, светло-серое – кварц)**

Из вышеизложенного следует:

- природные шунгитовые породы представлены тремя главными текстурными разновидностями, содержание которых в технологической пробе крайне неравномерно;
- минеральный и химический состав преобладающих в пробе массивных и брекчированных шунгитовых пород практически однотипны, некоторые различия отмечаются в количественном содержании главных породообразующих минералов, на долю которых приходится порядка 85-95%;
- слоистые («выветренные») породы резко отличаются по минеральному и химическому составу от первых двух разновидностей тем, что главным компонентом в них является углеродистое вещество (около 70%);
- рудная минерализация во всех разновидностях пород преимущественно представлена пиритом, как минимум двух генераций;
- морфоструктурный анализ пирита, рассеянного в породах массивной и брекчированной текстур, показал, что при определенной крупности материала возможно его извлечение.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Филиппов М.М., Голубев А.И., Медведев П.В. и др. Органическое вещество шунгитоносных пород Карелии (генезис, эволюция, методы изучения). Петрозаводск: изд. КарНЦ РАН, 1994. 208 с.
2. Шунгиты – новое углеродистое сырье // Под ред. Соколова В.А., Калинина Ю.К., Дюккиева Е.Ф. Петрозаводск: изд. Карелия, 1984. 182 с.
3. Шунгиты Карелии и пути их комплексного использования // Под ред. Соколова В.А. Петрозаводск, Карелия, 1975. 239 с.
4. Термографическая методика определения качества и количества рассеянного углеродистого вещества. Кристаллохимические методы. Методические указания № 12. Т. М.: ВИМС, 1982.

## ВЫСШИЕ АНТРАКСОЛИТЫ БИТУМОЛИТОВЫХ ПОРОД ЗАЖОГИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

*Кевлич В.И., Филиппов М.М.*

Институт геологии Карельского НЦ РАН, г. Петрозаводск

Высшие антраксолиты нижнего протерозоя Карелии являются традиционным объектом исследования природных битумов, находящихся на предграфитовой стадии углефикации. Активно изучают их молекулярную и надмолекулярную структуру (степень упорядоченности, дефекты, вакансии и др. структурные особенности), изотопный состав углерода, эволюцию состава и свойств битумов при их углефикации [6]. Антраксолиты привлекают исследователей своей «чистотой» (содержание углерода 94,92–98,35%), что существенно при изучении свойств шунгитового вещества (ШВ) пород, с другой стороны, они сами по себе интересны, поскольку форма их проявлений, взаимоотношение с вмещающей средой позволяют выявить специфику миграции углеводородов и накопления природных битумов в палеопротерозойских отложениях. Современные, пусть и робкие, тенденции развития практического применения шунгитоносных пород проявляются в создании новых технологий получения, например, нанокластеров углерода, специальных покрытий, медицинских препаратов. Они могут быть успешно реализовываемы, если удастся решить проблему получения концентратов ШВ с низкой зольностью. В статье обосновывается положение о том, что это возможно лишь при использовании битумолитовых пород, в которых ШВ представлено только антраксолитом.

Впервые проблема обогащения шунгита<sup>1</sup> Шуньгского месторождения была поставлена в 1931 г. В институте «Механобр» при обогащении использовали операции дробления, измельчения в комплексе метода: ручная разборка, разделение в тяжелых жидкостях, на концентрационных столах, отсадка, флотация [2, 7]. Были получены концентраты ШВ с зольностью более 15%. В институте Прикладной химии проводились исследования по обогащению разогретого шунгита путем воздействия на него газообразного хлора [4]. Наиболее эффективно процесс протекает при температуре 1000°C, продукты обогащения содержали 11,06% золы. В этом же институте проводились опыты по хлорированию шуньгского антраксолита с исходной зольностью около 3%; получены продукты, содержащие 0,66% золы. В 1984 г. Дюккиев Е.Ф., Кондратьева Л.В. и Калинин Ю.К. в опытах по обогащению максовитов Зажогинского месторождения использовали автоклавирование в щелочной среде, а также термообработку с целью дегидратации слюд и перевода других минералов в аморфное состояние, выдерживание в автоклаве, избирательное химическое растворение в кислотах и повторное автоклавирование [1]. Получены концентраты с зольностью 12,8% и 2,5%. В 2000 г. исследована возможность применения МГС-сепарации и индукционного радиорезонансного метода [5] с целью получения концентратов с повышенной электропроводностью. Электропроводность продуктов обогащения действительно существенно повышается, однако их зольность остается высокой. Итак, при использовании шунгитов и максовитов, которые генетически относятся к сапробитумолитовым породам (со смешанным органическим веществом – первично-осадочным, и миграционным), проблема получения концентратов шунгитового вещества с применением традиционных методов обогащения не была решена. В том и другом случае основная доля шунгитового вещества приходится на органо-минеральные соединения, сформированные на коллоидной стадии развития как органического (протошунгитового), так и минерального вещества. В шунгитах и максовитах первичные органо-кремнистые и органо-глинистые гели на зеленосланцевой стадии метаморфизма представлены криптокристаллическим серицитом и кварцем, с

---

<sup>1</sup> Шунгиты – породы, содержащие от 45 до 80% ШВ; имеют параллелепипедальную отдельность, пелитоморфные, относятся к сапробитумолитовым породам, слагают субпластовые тела или локальные участки среди максовитов.

Максовиты – породы, содержащие от 10 до 45% ШВ, плотные, пелитоморфные; относятся к экструзивным сапробитумолитовым породам.

которыми ШВ сохраняет химические связи. Это пленки и глобулы на поверхности коллоидных агрегатов и отдельных кристаллов кварца. При дроблении пород связь шунгитового и минерального вещества не разрушается, именно поэтому экспериментальные работы по обогащению шунгитов и максовитов, с использованием весьма тонкого измельчения и гравитационных методов, флотации, оказались мало эффективными. Более сложные операции такие, как: термоудар, обработка кислотами и автоклавирование в присутствии щелочей, относятся к экономически затратным, экологически небезопасным. Кроме того, глубокая химическая обработка влияет на структуру и свойства ШВ.

Среди битумолитовых пород выявлены типичные бывшие коллекторы углеводородов, в которых антраксолит занимает поровое пространство (песчаники, туфопесчаники петрозаводской свиты калевия; породы, в которых антраксолит присутствует в виде цемента брекчий (доломитов и лидитов заонежской свиты людиковия); собственно жилы битумов (субпластовые или секущие) на месторождениях шунгитового<sup>2</sup> и максовитового типа; наконец, линзообразные включения антраксолита в вулканогенно-осадочных породах – переотложенные битумы, образованные за счет высачивания углеводородов из коллекторов, переноса их в осадочный бассейн и захоронения в прибрежной зоне вместе с терригенным материалом (кондопожская свита калевия). В битумолитовых породах минеральное вещество химически не связано с антраксолитом, поэтому предполагается, что их разделение возможно уже в процессе механического дробления.

Необходимость технолого-минералогического изучения битумолитовых пород (песчаников, туфопесчаников, алевролитов, брекчированных доломитов и лидитов), содержащих высшие антраксолиты, обусловлена известной неоднородностью пород и самих антраксолитов разных проявлений [6], причины которой объясняются геолого-генетическими факторами: составом исходного вещества, его метаморфизмом, дальностью миграции углеводородов, составом флюидов, транспортирующих углеводороды и др.

Свойства природных минералов определяются составом, формой вхождения компонентов, структурой и типом химической связи, в том числе и для антраксолита, и отражают состояние объекта в настоящий момент и вместе с тем являются величиной интегральной и формируются на протяжении всей жизни минерала [9, 10, 11]. Существенно не только соотношение рудных и нерудных минералов в битумолитовых породах, характер их сростаний, морфология, особенности границ, состояние поверхности с учетом реальных структур, но и их свойства на различных уровнях организации вещества – агрегатном, монокристаллическом, макро- и микрокристаллическом. Это связано с тем, что переход от одного уровня к другому сопровождается усложнением состава, изменением характера действующих сил, появлением новых форм и связей, отношений минеральной системы. Свойства вещества на атомно-молекулярном уровне в ряде случаев проявляются в свойствах монокристаллов, которые в свою очередь оказывают влияние на свойства минеральных агрегатов.

Объектом настоящего исследования являются кварц-кальцит-антраксолитовые жилы Забогинского месторождения максовитов на агрегатном, макро- и микроминеральном уровнях.

### ***Агрегатный уровень***

Путем рудоразборки образцов были составлены лабораторные минералого-технологические пробы с различным содержанием антраксолита. Антраксолит имеет черный цвет, металлический блеск, раковистый излом, параллелепипедальную отдельность (рис. 1). В микротрещинах присутствуют бурые пленки (железистые), кварц, карбонат, слюда. Характер разрушения горных пород и минеральных зерен в значительной мере определяется текстурно-структурными особенностями. По геометрическим признакам выделены следующие типы ассоциаций зерен и границ их сростания: 1 – простые, параллелепипедальные выделения антраксолита с кварцем, имеющие прямолинейные границы сростания; 2 – комбинированные сростки – агрегаты из нескольких, двух или более, простых минеральных сростков (антраксолит-кварц-карбонат-слюда-пирит), имеющих также прямолинейные границы, визуалью порой несколько более рыхлые и ослабленные; 3 – микровключения антраксолита от 1–0,5 мм с прямолинейными границами и до 0,05 мм и менее в виде точечных включений в кварце.

---

<sup>2</sup> В 1932–1933 г. месторождение Шунгит разведывалось и параллельно разрабатывалось; добывали шунгит и антраксолит, причем последний извлекали из горной массы путем ручной разборки. За 1932 и 1933 гг. было добыто антраксолита соответственно 53,07 т. и 11,03 т. Антраксолит добывали для производства микрофонного порошка, однако большая часть его так и не была реализована. Антраксолитсодержащие жилы месторождения практически мономинеральные. Более крупные проявления битумов жильного типа, чем шунгитские, и пригодные для разработки, до настоящего времени не выявлены.

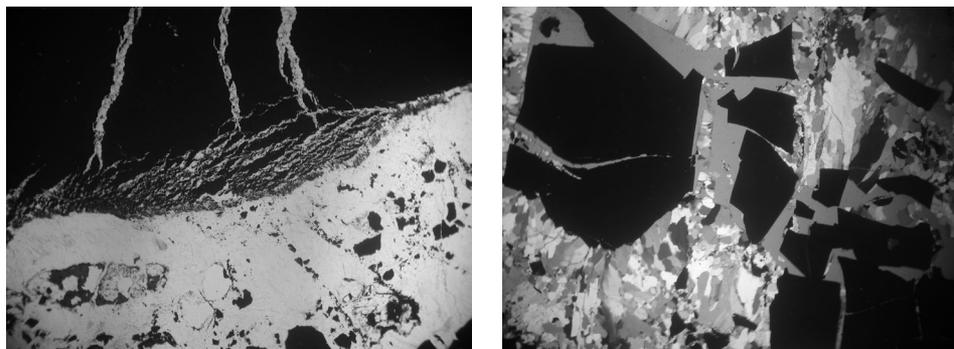


Рис. 1. Прозрачные шлифы кварц-антраксолитовой породы месторождения Зажигоно: черное – антраксолин; серое – кварц, кальцит

Для всех типов сростков границы минеральных зерен прямолинейные, редко округленные, их прочность определяется вторичными процессами изменения пород. Минеральные выделения, составляющие сростки всех трех типов, в разных пробах существенно отличаются по твердости: антраксолин 2–3,5 (по шкале Мооса) и до 4; кварц – 7; кальцит – 3; пирит – 6–6,5. Это свидетельствует о том, что для сложных форм срастаний минеральных зерен, имеющих гетерофазные границы, напряженное состояние при измельчении может быть крайне неоднородным, и каждое зерно под действием нагрузок подвергается различным деформациям. С этих позиций следует выделить два класса границ срастания, определяющих раскрытие минералов при рудоподготовке: а) гомофазную, разделяющую два зерна одного минерала или параллелепипедальные отдельности в минеральном выделении или зерне, и б) гетерофазную для двух или более минералов. Для гетерофазных границ прочность связи зерен минералов в значительной мере коррелируется с величинами диэлектрической проницаемости минералов. В нашем случае диэлектрическая проницаемость кварца ( $E = 4.2-5.0$ ) и антраксолита  $>81$  является благоприятным фактором для их раскрытия.

### Макрокристаллический уровень

В соответствии со степенью раскрытия минеральных агрегатов в кварц-антраксолитовой породе, как показано в работе [8], измельчение проб для минералогического изучения проводилось до крупности  $-0,5$  мм, с выводом готового класса. Фракционирование проб для минералогического анализа предусматривало мокрый рассев проб на сите (в спирте) на классы  $-0,5 + 0,05$  мм и класса  $-0,05 + 0$  мм, разделение в тяжелых жидкостях (бромформ с плотностью  $2,89 \text{ г/см}^3$ ) зернистой части  $-0,5 + 0,05$  мм проб. Магнитная сепарация с выделением магнитной, двух электромагнитных и немагнитной фракции. Минералогический анализ выделенных фракций свидетельствует о том, что исходные пробы существенно отличаются по содержанию антраксолита и максовита (табл. 1).

Таблица 1

Минералогический состав экспериментальных проб

Номер пробы	Содержание, вес. %						
	Антраксолин	Максовит	Кварц	Мусковит + биотит	Пирит + халькопирит	Сфалерит	Циркон
1	13,6	27,2	57,02	2,34	0,28	Ед. зерна	Ед. зерна
2	3,37	55,82	39,92	0,02	0,84	0,03	–

Антраксолин в измельченном материале находится в виде обломков с размерами  $0,1 \times 0,05$  и до  $0,016$  мм, имеет раковистый излом, черный цвет, металлический блеск, на поверхности зерен нередко видны ямчатые отпечатки округлой и остроугольной формы, радиально лучистые орнаменты, отражающие особенности его отложения и углефикации. В зернах антраксолита встречаются микроскопически диагностируемые включения кварца величиной от  $0,1 \times 0,1$  до  $0,25 \times 0,3$  мм и более.

Максовит в исходных пробах присутствует в виде остроугольных, пелитоморфных зерен и обломков матово-черного цвета, в которых иногда визуальнo и под микроскопом наблюдаются включения кварца, слюды, сульфидов и др. В концентратах антраксолита редкие зерна максовита содержат перечисленные выше минералы, а также тонко и грубозернистые включения антраксолита.

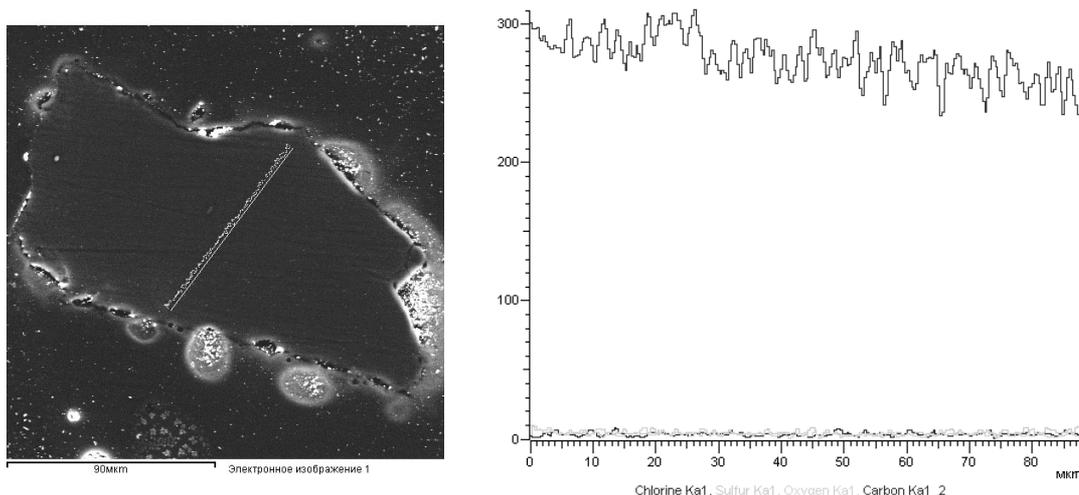
Для исходных проб и измельченного до  $0,5$  мм материала характерны как массивный жильный кварц, так и его выделения с шестовато-волокнистым строением (на границах с антраксолитом и в трещинках, где волокна расположены перпендикулярно стенкам). Визуально и под микроскопом зерна кварца бесцветны, прозрачны иногда с черными в виде точек включениями ШВ (антраксолита?).

Среди слюд встречаются чешуйки биотита и мусковита с размером 0,4x0,3мм до 0,1x 0,1мм и менее, в межплоскостных пространствах которых присутствуют точечные включения ШВ с размером 0,02 мм до 0,01 мм и менее.

### **Микроминеральный уровень**

Анализ антракосолита и максовита с применением сканирующего электронного микроскопа TESCAN в сочетании с энергодисперсионным рентгеновским анализатором предусматривал изготовление аншлифа из кварц–антракосолитовой жильной породы, отбор под микроскопом частиц антракосолита и максовита из продуктов обогащения (концентраты, промежуточные продукты и хвосты обогащения), фиксацию их на стекле в эпоксидной смоле. После чего препарат шлифовался и полировался по поверхности зерен антракосолита и максовита, очищался спиртом.

Анализ зерен антракосолита в концентрате свидетельствует, прежде всего, о высоком содержании углерода (94–96% и выше), о равномерном его распределении по всему объему, о наличии весьма редких включений кварца, пирита, слюды и, возможно, полевого шпата с размером от 5 до 10 мкм. Спорадически встречающиеся минеральные включения, приуроченные к микротрещинам и контактам антракосолита с алюмосиликатами и кварцем, распределены достаточно равномерно. Это подтверждается и данными сканирования зерен антракосолита (анализ содержания Al, O, Si, S, Mg, K, Fe), приведенными на рис. 1, 2.



**Рис. 2. Микрозондовые снимки зерен антракосолита и характер распределение в них углерода**

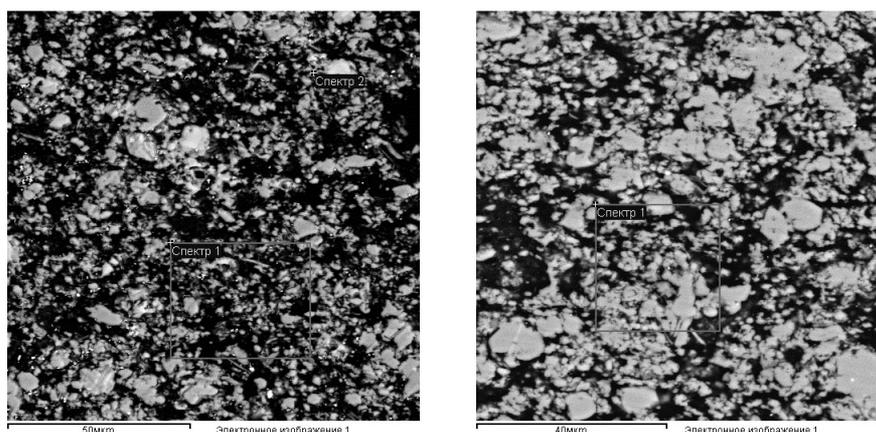
Анализ зерен антракосолита в промпродуктах и хвостах свидетельствует о том, что он присутствует в виде зерен с присыпками и примазками кремнезема, слюды, пленок гидроокислов железа на зернах, а также вместе с тонкими останцами пограничных слоев максовита и микровключениями, или как тонкие его прожилки в максовите. Следует отметить присутствие зерен, у которых поверхность не гладкая, как у типичных антракосолитов, а с видимыми элементами зернистости, при этом их блеск сохраняется.

*Таблица 2*

Результаты рентгеноспектрального анализа антракосолита

Элемент	Линия	Весовой, %	Атомный, %
C	K $\alpha$ SERIES	94,09	95,59
O	K $\alpha$ SERIES	5,64	4,3
S	K $\alpha$ SERIES	0,27	0,1
Итого		100	

Максовит, который попадает в концентраты антракосолита в количестве 5–10%, отличается от максовита породы плотностью, блеском (матово-блестящий), содержанием углерода и приближается к антракосолиту характером поверхности (рис. 3). При этом визуальное и микроскопическое, наряду с кремнеземом и алюмосиликатами в основной матрице зерен максовита, отчетливо видны обособленные в виде моноагрегатов зернистых включений антракосолита, микротрещины, заполненные антракосолитом, и тонкие примазки на сколах зерен.



**Рис. 3. Максовит из антраксолитового концентрата (слева) из породы (справа). TESKAN: шунгитовое вещество – черное, кварц, серицит – светлое)**

Данные, полученные на сканирующем микроскопе TESKAN, свидетельствуют о более высоком содержании углерода (60–62%) в максовите концентратов по сравнению саксовитами месторождения (27–30%). Это обусловлено генезисом породы (смешанный тип вещества) и закономерной неоднородностью ее обогащения миграционным веществом.

*Таблица 3*

Результаты рентгеноспектрального анализа максовита из концентрата антраксолита

Элемент	Линия	Весовой, %
C	K $\alpha$ SERIES	45,42
O	K $\alpha$ SERIES	35,94
Al	K $\alpha$ SERIES	0,21
Si	K $\alpha$ SERIES	18,44
Итого		100

Для определения генетического типа загогинского антраксолита проведен его сравнительный анализ с широко известными проявлениями пос. Шуньги и о. Суйсарь. На получение фуллеренов из шуньгского антраксолита, относящегося к тектонафтоидам, указано в работе [3].

*Таблица 4*

Результаты рентгеноспектрального анализа максовита из породы

Элемент	Линия	Весовой, %	Атомный, %
C	K $\alpha$ SERIES	45,42	56,51
O	K $\alpha$ SERIES	35,94	33,57
Al	K $\alpha$ SERIES	0,21	0,11
Si	K $\alpha$ SERIES	18,44	9,81
Итого		100	

Данные рентгенографии антраксолитов Загогинского месторождения указывают на то, что находящиеся в нем микровключения кварца, слюды, сульфидов следует относить к минералам транспортной (жильной) системы, а не к продуктам, определяемым составом первичных гетеросоединений органического вещества.

Приведенное в табл. 5. содержание биофильных элементов в антраксолитах, свидетельствует о том, что изучаемый антраксолит можно считать пиронафтоидом со слабой дифференциацией исходного углеводородного состава, то есть  $\beta$ -нафтоидом (по В. А. Успенскому).

*Таблица 5*

Содержание основных биофильных элементов в антраксолитах разной степени дифференцирования исходного органического вещества, г/т

Тип, C <sub>орг</sub> , %	V	Ni	Mo	Co	Zn	U	As	Se
Пиронафтоид, п-ов Суйсарь, 98,7%	19	21	1,7	0,9	4,4	0,2	4,0	0,2
Тектонафтоид, Шуньга, 96,5%	561	980	240	20	260	2,6	220	2,9
Загогино, 96,5%	354	115	нд	6	нд	нд	нд	нд

Примечание: нд – нет данных.

Дифрактограммы антраксолита месторождения Загогино и высших атраксолитов иных месторождений достаточно схожи между собой. Полученные значения межплоскостных расстояний для антраксолита месторождения Загогино  $d_{0,02} = 0,354$  нм. На рентгенограмме положение наиболее интенсивных пиков близко к максимуму рассеяния графита (001) и (hkl), но существенно отличается от последних формой, полушириной пиков. Размер блоков в направлении нормали к графеновым плоскостям около 4,5 нм. Величина случайных флуктуаций межплоскостных расстояний  $E_{cp} = 0,06$  объясняется дифракционными эффектами, возникающими из-за малых размеров областей когерентного рассеяния, искажениями в решетке и дефектами структуры,<sup>3</sup> обусловленными присутствием в исходном веществе гетероатомов и металлоорганических соединений, например порфиринов V, Ni и др. Большое значение  $d_{0,02}$  и его вариаций свидетельствуют о «рыхлой» молекулярной структуре антраксолита и о присутствии дефектов, включающих, изогнутые графеновые слои. Эти особенности, вероятно, можно отнести к благоприятным факторам, если рассматривать загогинские антраксолиты в качестве исходного материала для производства нанокластеров углерода.

Итак, собранные к настоящему времени данные технолого-минералогического изучения свидетельствуют о том, что:

1. Антраксолиты Загогинского месторождения по комплексу признаков следует отнести к слабо дифференцированным пиронафтоидам.

2. По содержанию углерода, примесей и по молекулярной структуре они могут рассматриваться в качестве исходного сырья для использования в различных технологиях получения конструкционных материалов и фуллеренов.

3. Механическое разделение антраксолита и основных породообразующих минералов битумолитовых пород возможно на крупности дробления, позволяющей использовать традиционные и недорогие методы обогащения.

4. Содержание антраксолита в изученных пробах существенно отличается; в зернах антраксолита от макро до микроразмеров фиксируются включения кварца, слюды, сульфидов и полевого шпата, а также маковита.

5. В углеродной матрице маковита отмечается присутствие макро- и микровключений кварца, сульфидов, слюд, антраксолита. При этом кварц и другие минералы в шунгитовой матрице имеют размерность от 20–10 мкм и до 1 мкм, которые находятся в химической связи с углеродистым веществом матрицы, что не позволяет надеяться на возможность их раскрытия с помощью механических методов измельчения и извлечения углерода заданной степени чистоты.

В целом выполненные минералого-технологические исследования битумолитовых пород и антраксолита Загогинского месторождения позволяют представить кварц-кальцит-антраксолитовую жильную породу, как объект обогащения и предсказать вариативность поведения антраксолита и маковита в технологических процессах.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Дюккиев Е.Ф., Кондратьева Л.В., Калинин Ю.К. Обогащение шунгитовых пород // Шунгиты – новое углеродистое сырье. Петрозаводск, 1984. С. 99–104.
2. Оршанский Д. Л. Разработка технологии изготовления угольных порошков для микрофонов из шунгита // Фонды КарНЦ РАН 1. 1932. Опись 24, ед.хр. 529. Л. 11–64.
3. Алешина В.И., Подгорный В.И., Стефанович Г.Б., Фофанов А.Д. Исследование распыления шунгитов с помощью дугового разряда // Журнал технической физики (Петрозаводский государственный университет). 2004. Т. 74. Вып. 9.
4. Рождественский Б.А. Хлорирование шунгита // Фонды КарНЦ РАН. Ф. 1. 1932. Оп. 24, ед. хр. 387.
5. Скамницкая Л.С., Галдобина Л.П., Бархатов А.В. Вещественный состав и обогатимость шунгитовых пород Толвуйской структуры // Углеродсодержащие формации в геологической истории. Петрозаводск, 2000. С. 149.
6. Филиппов М. М. Шунгитоносные породы Онежской структуры. – Петрозаводск, 2002. 280 с.
7. Яшин П.И. Отчет об испытании обогатимости карельского шунгита // Фонды КарНЦ РАН. Ф. 1. 1932. Оп. 24. Ед. хр. 387.
8. Кевлич В.И., Филиппов М.М., Медведев П.В. Особенности рудоподготовки битумолитовых пород месторождения Загогино // Минералогия, Петрология и минерагения докембрийских комплексов Карелии. Петрозаводск, 2007. С. 32–35.
9. Барский Л.А. Основы минераллургии. Теория и технология разделения минералов. М., 1985. 384 с.
10. Современные проблемы обогащения минерального сырья в России // Вестник ОГГГН РАН. 1998. № 4(6). С. 39–61.
11. Пирогов Б.И. Методология технологической минералогии и природа технологических свойств минералов // Результаты фундаментальных и прикладных исследований по разработке методик технологической оценки руд металлов и промышленных минералов на ранних стадиях геологоразведочных работ: матер. Всерос. семинара. Петрозаводск, 2006. С. 7–17.

---

<sup>3</sup> Надмолекулярная структурная организация антраксолита – это глобулы с размерами около 2–10 нм, которые собраны в блоки с размером 100–1000 нм, в агрегаты или слои длиной около 1 мкм.

# ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЩЕЛОЧНЫХ СИЕНИТОВ И ОТХОДОВ ОБОГАЩЕНИЯ С ЦЕЛЬЮ КОМПЛЕКСНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

*Лебедева Г.А., Ильина В.П., Скамницкая Л.С.*

Институт геологии Карельского НЦ РАН, г. Петрозаводск

Ельтозерский массив щелочных сиенитов расположен в северной Карелии в 35 км к северо-западу от станции Лоухи Октябрьской железной дороги.

В минеральном составе сиенитов преобладают полевые шпаты, составляющие 72–75% (микроклин, альбит, олигоклаз), кроме того, присутствуют нефелин (3–4%), железосодержащие силикаты (амфиболы, слюды, пироксены), титано-магнетит, магнетит, гематит, акцессории (сфен, гранат, апатит, карбонат).

В результате ранее проведенных исследований установлено, что нефелин-полевошпатовый концентрат, полученный при магнитном обогащении породы, пригоден для производства бытового фарфора и фаянса, электрокерамики, облицовочной и санитарно-технической керамики, тарного стекла, абразивов, керамогранитной плитки [1, 2].

По заказу ЗАО "Транском" в период с 2002 по 2004 г. была осуществлена геологическая разведка Северной части месторождения по оценке сырья для производства керамо-гранитной плитки. Запасы по месторождению утверждены протоколом № 14-04 ТКЗ при Управлении МПР России по Карелии в количестве 4, 3 млн.т по категории С<sub>1</sub>+С<sub>2</sub>.

При обогащении сиенитов образуется более 50% отходов, к которым относятся магнитная фракция и шлам (фракция –0,1мм). Минеральный состав пробы нефелинового сиенита и отходов обогащения, так же, как и материалов, полученных при технологических исследованиях, определен с помощью рентгенофазного анализа (РФА) на автоматическом дифрактометре ДРОН-3М, 40 kV, 25 mA, на медном излучении в области углов 2θ 5–75°. Дифрактограммы исследованного сырья представлены на рис. 1, химические составы в табл. 1.

Магнитная фракция содержит повышенное количество магнетита и гематита, а также железистых силикатов (слюд, амфиболов). По химическому составу исходный щелочной сиенит и шлам достаточно близки. Отличием состава шлама является меньшая кислотность (на 4%) и незначительное повышение содержания оксидов железа (на 2%). Магнитная фракция существенно отличается по химическому составу от сиенита и шлама: содержит значительно меньше SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и намного больше оксидов железа (19%) (табл. 1).

Таблица 1

Химический состав щелочных сиенитов и отходов обогащения

Оксиды, масс %	Щелочной сиенит	Шлам, –0,1мм	Магнитная фракция
SiO <sub>2</sub>	58,08	54,03	46,15
TiO <sub>2</sub>	0,71	0,8	2,60
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,05	18,63	12,33
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,2	2,67	7,00
FeO	3,10	4,24	12,12
MnO	0,14	0,2	0,63
MgO	0,90	1,38	2,50
CaO	2,27	3,37	6,71
Na <sub>2</sub> O	6,6	6,50	4,12
K <sub>2</sub> O	6,58	5,62	4,34
H <sub>2</sub> O	0,11	0,10	0,27
П.п.п.	0,47	1,67	1,00
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,31	0,53	0,12

На основании изучения вещественного состава продуктов обогащения сиенитов определены направления технологических исследований с целью получения на их основе керамических, стеклокристаллических и стекломатериалов.

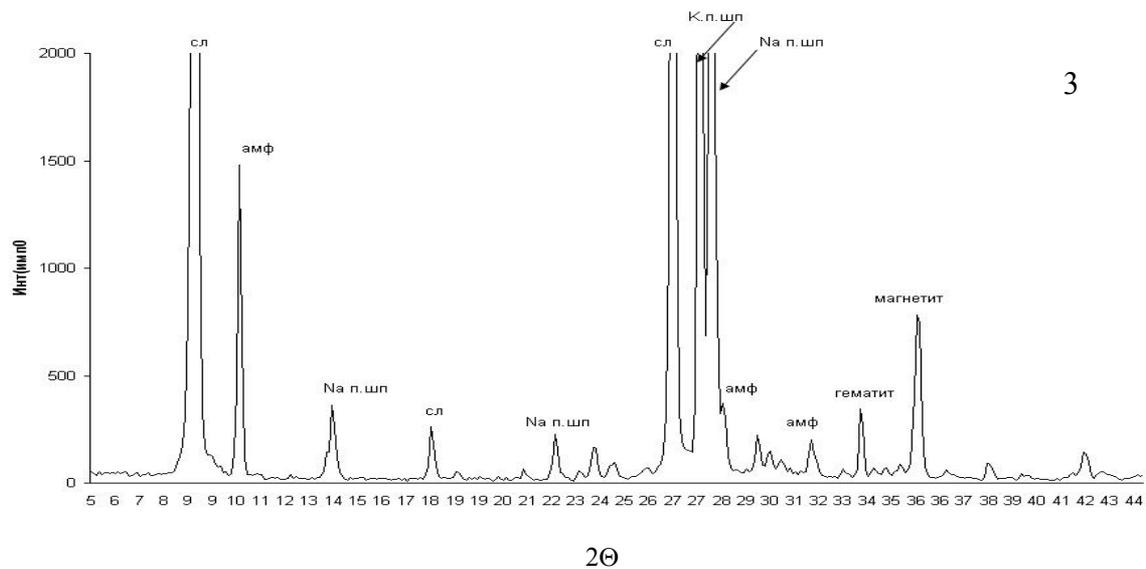
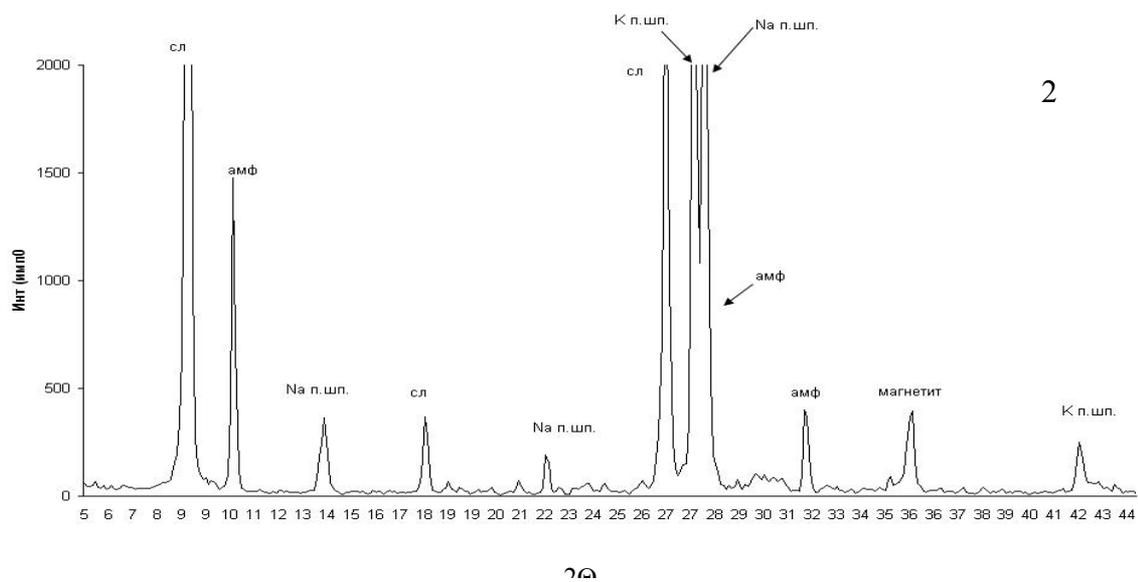
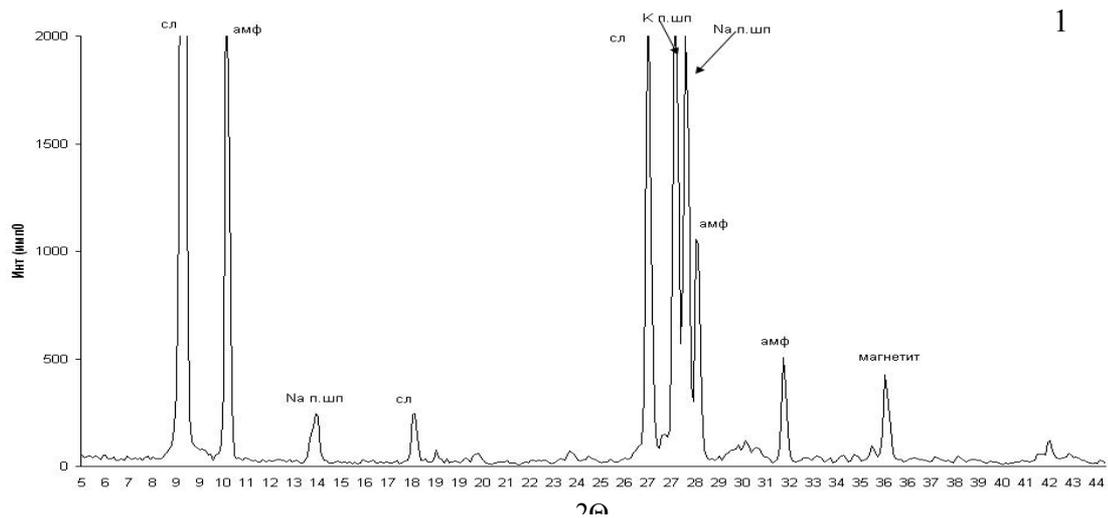


Рис. 1. Дифрактограммы щелочного сиенита (1), шлама (2), магнитной фракции (3)

## Керамическая плитка

Для выяснения возможности применения техногенного сырья продуктов обогащения (магнитная фракция, шлам) нефелиновых сиенитов месторождения Елетьозеро в составе керамической плитки исследовано влияние этого сырья на физико-механические свойства изделий и проведено сравнение со свойствами образцов из массы, применяемой Никольским керамическим заводом.

Основной целью исследования явилось снижение количества компонентов в керамических массах.

Магнитная фракция, представленная тонкоизмельченным порошком (менее 0,5 мм) и шлам (фракция –0,1 мм) использованы в качестве плавня, обеспечивающего спекание масс. Пластифицирующим компонентом является кембрийская глина Чекаловского месторождения, применяемая Никольским заводом для изготовления керамической плитки.

Подготовка опытных масс осуществлялась по общепринятой технологии включающей: сушку, измельчение, просеивание, взвешивание и перемешивание компонентов в лабораторной шаровой мельнице до остатка на сите 0,063–1,5%. После суточного вылеживания рабочая влажность массы составляла 18–20%. Для определения свойств формовались плитки размером 50 × 50 × 8 мм.

Плитки подвергались предварительной сушке при 105°C, а затем обжигались в лабораторной силитовой печи КО – 14 при 900–1100°C, с интервалом 50°C. Средняя скорость подъема температуры составляла 2-3 град/мин, выдержка образцов в печи при достижении необходимой температуры – 40 мин. Образцы охлаждались вместе с печью.

По ГОСТ 6141-91 («Плитки керамические облицовочные для внутренней облицовки стен») водопоглощение плиток не должно превышать 16% (п. 2.10), а средняя величина предела прочности при изгибе должна быть не менее 12 Мпа (п.2.11). По ГОСТ 6787-80 («Плитки керамические для полов»)– водопоглощение не более 3,8%, потери в массе при истирании не более 0,07 г/см<sup>2</sup>.

Кембрийские глины характеризуются пелитовой и алевро-пелитовой структурой, слоистой и массивной текстурой. По минеральному составу они относятся к типу полиминеральных, существенно гидрослюдистых глин и состоят из кварца, гидрослюд, хлорита, полевого шпата. Механический и химический состав глин однородный [3]. Исследованы свойства двухкомпонентных масс, включающих кембрийскую глину и 30% магнитной фракции (масса 1) или шлама (масса 2) (табл. 2).

Таблица 2

Составы масс керамических плиток

Сырье	Составы керамических масс, (мас. %)			
	1	2	3	4 (масса завода Никольский)
Глина Чекаловская	70	70	70	63
Магнитная фракция	30	–	20	–
Шлам	–	30	–	–
Кварцевый песок	–	–	10	17
Каолин Просяновский	–	–	–	16
Известняк	–	–	–	6

Количество плавня (30%) принято как оптимальное по опыту работ и литературным источникам [3]. В таблице 3 представлены свойства керамических масс.

Таблица 3

Свойства керамических плиток

Свойства	Номера плиточных масс			
	1	2	3	4
Усадка, % При температуре, °С : 100				
900	3,07	6,30	5,60	6,1
950	5,00	6,40	6,00	
1000	7,00	8,20	6,40	8,93
1050	9,80	8,40	8,50	9,87
1100	11,20	8,93	10,00	10,60
	11,80	9,87	10,6	11,93
Водопоглощение, % При температуре, °С : 950				
1050	11,95	16,03		14,63
1100	5,96	13,71	3,78	10,20
	2,35	13,67	3,11	6,63
Прочность при изгибе, МПа При температуре, °С : 1050				
1100		23,63	29,92	29,11
	29,05	31,10	33,25	28,35

Установлено, что общая усадка плиточных масс до 1100°C равномерно повышается, что свидетельствует об улучшении их спекания. Это обуславливает снижение водопоглощения и увеличение механической прочности при конечной температуре обжига. Таким образом, оптимальной температурой обжига плиток можно считать 1050–1100°C.

При оптимальных составах и температуре плитки с использованием магнитной фракции (масса 1) имеют значительно меньшее водопоглощение – 2,35% по сравнению с плитками, содержащими шлам (масса 2) – 13,67% и с плитками (масса 4) Никольского завода (6,63%). Очевидно, это является следствием лучшей спекаемости за счет большего количества стеклофазы. Различий в общей усадке и механической прочности плиток массы 1 и заводской массы не наблюдается.

Проведено сравнение физико-механических свойств плиток, содержащих продукты обогащения нефелиновых сиенитов, в соответствии с требованиями ГОСТ 6141-91 и ГОСТ 6787-80.

По водопоглощению (2,35%) плитки, содержащие магнитную фракцию и кембрийскую глину, соответствуют требованиям ГОСТ 6787-80 (не более 3,8%) только при 1100°C, а при 1050°C значительно выше необходимого показателя (5,96%). Добавка кварцевого песка в количестве 10% в массе 3, позволяет снизить водопоглощение при 1050°C до 3,78%, что находится в пределах требования ГОСТ 6787-80.

Плитки со шламом имеют большее водопоглощение по сравнению с заводской массой (на 25% при 1050° и в 2 раза при 1100°C), но находятся в пределах требования ГОСТ 6141-91 (до 16%) для облицовочной плитки.

Таким образом, применение магнитной фракции в качестве плавня способствует получению керамической плитки с низким водопоглощением (менее 3,8%) и высокой механической прочностью, что соответствует требованиям к плиткам для полов. Плитки с применением шлама соответствуют по водопоглощению и прочности ГОСТ 6141-91 для облицовочной плитки.

### ***Декоративные стекломатериалы***

Нефелиновый сиенит и шлам исследованы в качестве сырья для получения декоративных глушеных стекол.

Ранее было установлено, что маложелезистое алюмосиликатное сырье в сочетании с титаносодержащими компонентами при плавлении и последующим охлаждением застывает в виде непрозрачных и полупрозрачных глушеных стекол с огненно-полированной поверхностью, с полосчатой окраской [4]. Причиной глушения являются процессы расслоения в расплавах при температурах выше и ниже ликвидуса (стабильная и метастабильная ликвация), обусловленные структурной несовместимостью алюмосиликатных и титаносиликатных комплексов [5].

На основе нефелиновых сиенитов и шламов в лабораторных условиях Института геологии разработаны составы и получены образцы глушеных стекол. Технологические свойства (температура плавления, вязкость) и цвет стекол из шлама и нефелинового сиенита близки. Укрупненные испытания проведены в (ЛТИ) с использованием пробы щелочного сиенита. Шихты плавил в печи, работающей на жидком моторном топливе в кварцевых тиглях объемом 3-4 литра при 1500–1550°C. Получены плитки размером 8×12×1 см с огненно-полированной поверхностью и полосчатой окраской в синих, голубых, бежевых и других тонах с высокой химической стойкостью в кислотах (96–99,8%), щелочи, (NaOH – 97,3%), и воде.

Глушеное стекло может быть использовано в качестве декоративно-подделочного (при ручной выработке) и облицовочного материала (при непрерывном поточно-механизированном производстве).

### ***Каменное литье***

Отходы обогащения (магнитная фракция) исследованы в качестве железистой добавки при получении каменного литья на основе пироксенового порфирита (месторождение Хавчозеро).

По химическому составу порфирит относится к полю первичной кристаллизации пироксена, этим обусловлена низкая скорость объемной кристаллизации расплава в отсутствие нуклеаторов [6]. Использование порфирита в цехе каменного литья Кондопожского завода камнелитых изделий и минерального сырья (КИМС) показало, что скорость кристаллизации расплава является оптимальной для получения крупногабаритного каменного литья, но недостаточна для мелкогабаритных плиточных изделий. Малогабаритное литье получают из более железистых расплавов, относящихся к полю первичной кристаллизации магнетита.

Магнетит, выделяющийся в качестве 1-й фазы с высокой скоростью, образует центры кристаллизации пироксена, что способствует быстрой кристаллизации и затвердеванию отливок.

В лабораторных условиях исследовано влияние добавки 30–50% магнитной фракции на кристаллизацию расплава пироксенового порфирита.

Шихты плавят в силитовой печи КО-14 при 1350°C 2,5 ч в тиглях объемом 50 мл. Каменное литье получают при охлаждении тиглей с расплавом от температуры плавления до комнатной со средней скоростью 100 град/ч. Стеклогранулят получен при резкой закалке расплава (отливкой в воду) от температуры плавления. Фазовый состав сырья и каменного литья определен с помощью рентгенофазового анализа и оптической микроскопии, измерения магнитной восприимчивости. Относительное изменение степени кристалличности каменного литья оценивали по значениям плотности методом гидростатического взвешивания. Результаты исследований даны в табл. 4.

Таблица 4

Характеристика каменного литья и стеклогранулята

№ сост.	Состав шихты	Каменное литье		
		$\alpha \cdot 10^{-3}$	Плотность кг/м <sup>3</sup>	Микроструктура
1	Пироксеновый порфирит	1,9	2,78	Стекло с редкими сферолитами пироксена
2	Порфирит (70%)+отходы обогащения сиенитов (30%)	1,6	2,82	Сферолиты пироксена в тонкозернистой магнетит-пироксеновой массе
3	Порфирит (60%)+отходы обогащения сиенитов (40%)	2,6	2,86	Сферолиты пироксена с точечными кристаллами Мт в центре
4	Порфирит (50%)+отходы обогащения сиенитов (50%)	8,4	2,94	

Эксперименты показали, что расплав пироксенового порфирита застывает в виде стекла с редкими сферолитами пироксена-авгита (рис. 2а), стеклогранулят имеет парамагнитные свойства. Расплав, содержащий 30% отходов обогащения щелочных сиенитов, объемно кристаллизуется без ведения нуклеаторов, но имеет неравномернозернистую структуру (рис. 2б) вследствие недостаточного количества центров кристаллизации.

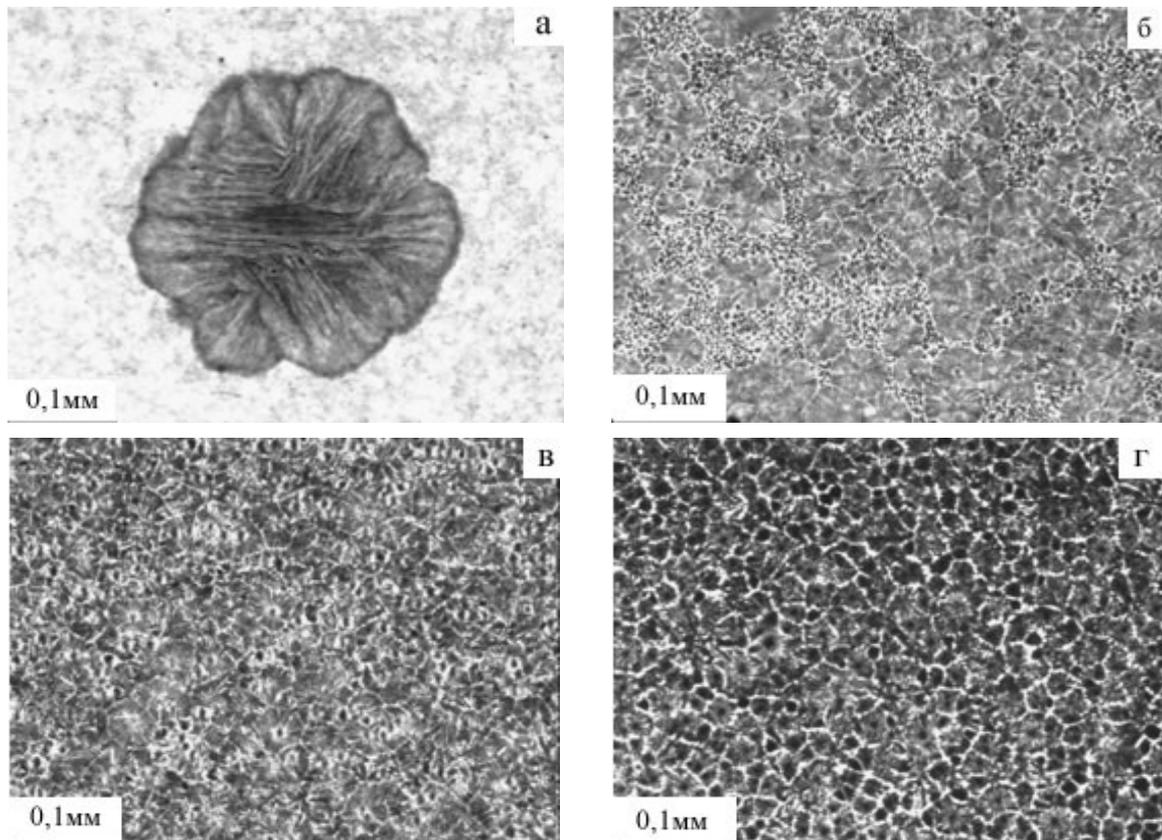


Рис. 2. Микроструктура каменного литья из сырья различного состава: а – пироксеновый порфирит, б – порфирит (70%) + отходы обогащения щелочных сиенитов (30%), в – порфирит (60%) + отходы обогащения щелочных сиенитов (40%), г – порфирит (50%) + отходы обогащения щелочных сиенитов (50%)

Гранулят имеет слабо выраженные ферромагнитные свойства, что свидетельствует о частичном выделении зародышей магнетита уже в процессе закалки расплава.

При содержании 40–50% отходов резко повышается  $\alpha$  гранулята и наблюдается равномерная объемная кристаллизация расплава за счет образования большого числа магнетитовых центров (рис. 2в,г),  $\alpha$  каменного литья также увеличивается. Эти свойства характерны для составов, относящихся к полю первичной кристаллизации магнетита.

Таким образом, хвосты обогащения щелочных сиенитов способствуют повышению скорости объемной кристаллизации петругических расплавов и поэтому являются перспективной добавкой при производстве средне- и мелкогабаритного каменного литья. Количество добавки должно определяться составом основного сырья и видом производимой продукции.

### **Выводы**

В результате проведенных исследований:

- показана возможность использования отходов обогащения сиенитов (шлама и магнитной фракции) в качестве наполнителя керамических масс: при производстве плиток для пола (наполнитель – магнитная фракция) и облицовочных плиток (наполнитель – шлам);
- разработаны составы декоративных стекломатериалов на основе щелочного сиенита и шлама;
- установлено положительное влияние добавки магнитной фракции на повышение скорости объемной кристаллизации петругических расплавов, что особенно важно для получения мелкогабаритного каменного литья.

Для подтверждения результатов лабораторных исследований необходимо проведение полупромышленных и промышленных испытаний.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Кулмала Т.К., Скамнищя Л.С., Щипцов В.В., Марьина С.П., Патковская Н.А. Петрохимия, геохимия и обогащение щелочных сиенитов Елетьозерского массива // Минеральное сырье Лоухского района. – Петрозаводск, 1991. С. 20–34.
2. Киселев В.А., Ноздря В.И., Самородкова В.Р., Рябов Ю.В., Щипцов В.В., Скамнищя Л.С. Опыт обогащения нефелинсодержащих сиенитов в качестве сырья для изготовления керамо-гранитной плитки // Проблемы рационального использования природного и техногенного сырья Баренцева региона в технологии строительных и технических материалов: матер. Межд. конф. Петрозаводск, 2005. С. 100–102.
3. Ильина В.П., Озерова Г.П., Лебедева Г.А. Облицовочные плитки на основе полевошпатового сырья и кембрийской глины Чекаловского месторождения // Стекло и керамика. 2005. № 3. С. 22–23.
4. Лебедева Г.А. Влияние химического состава титаносодержащих стекол на процесс ликвации // Геолого-технологическая оценка промышленных минералов и пород Республики Карелия и отдельных регионов Европейского континента. – Петрозаводск, 1997. С. 61–63.
5. Ходаковская Р.Я. Химия титаносодержащих стекол. М., 1978. 285 с.
6. Лебедева Г.А., Озерова Г.П., Калинин Ю.К. Классификация петругического сырья. Л.: Наука, 1979. 120 с.

## **КАЙВОМЯКСКОЕ И РАЙВИМЯКСКОЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ КОМПЛЕКСНОГО ПОТЕНЦИАЛЬНОГО СТРОНЦИЙ-БАРИЙСОДЕРЖАЩЕГО ЩЕЛОЧНОПОЛЕВОШПАТОВОГО, РЕДКОЗЕМЕЛЬНО-ТИТАНИТОВОГО И АПАТИТОВОГО СЫРЬЯ**

**Хазов Р.А.**

Институт геологии КарНЦ РАН, г. Петрозаводск

Месторождения представлены неизвестным ранее в бывшем СССР и за рубежом типом Sr-Ba-содержащего щелочнополевошпатового и сопутствующего ему редкоземельно-титанитового и апатитового сырья. Они открыты в начале 80-х годов XX столетия и изучались научными сотрудниками лаборатории "Геологии рудных месторождений" ИГ КарНЦ РАН – Хазовым Р.А., Поповым М.Г., Бискэ Н.С., Павловым Г.М. и др., при участии геологов Карельской КГРЭ – Ладнера И.А., Дегтярева Н.К. и др.

По масштабам прогнозных запасов сырья, его новизне и ожидаемой высокой рентабельности месторождения, несомненно, являются уникальными. Они находятся в Западном Приладожье, в Лахденпохском районе Карелии (рис. 1) и представлены двумя массивами с расстоянием между ними 4 км:

Кайвомяки (рис. 2), площадью около 10 км<sup>2</sup>, расположенном в 1 км южнее железнодорожной станции Элисенваара и Райвмяки (рис. 3), площадью около 6 км<sup>2</sup>, расположенном в 8 км восточнее той же железнодорожной станции.

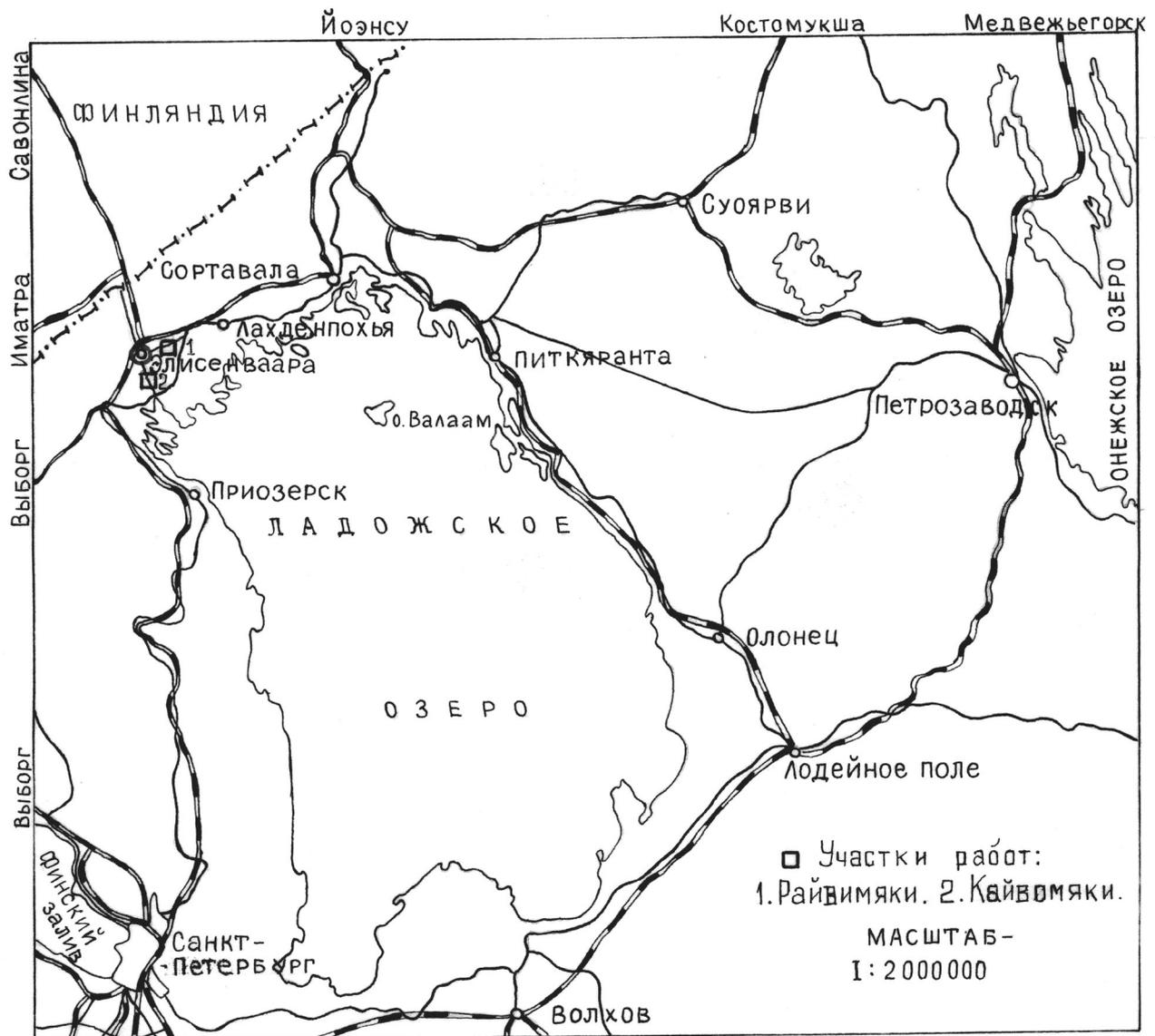
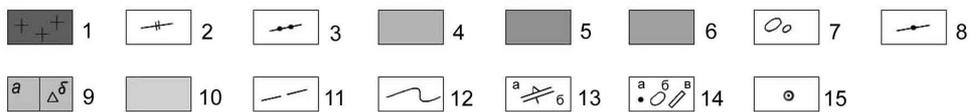
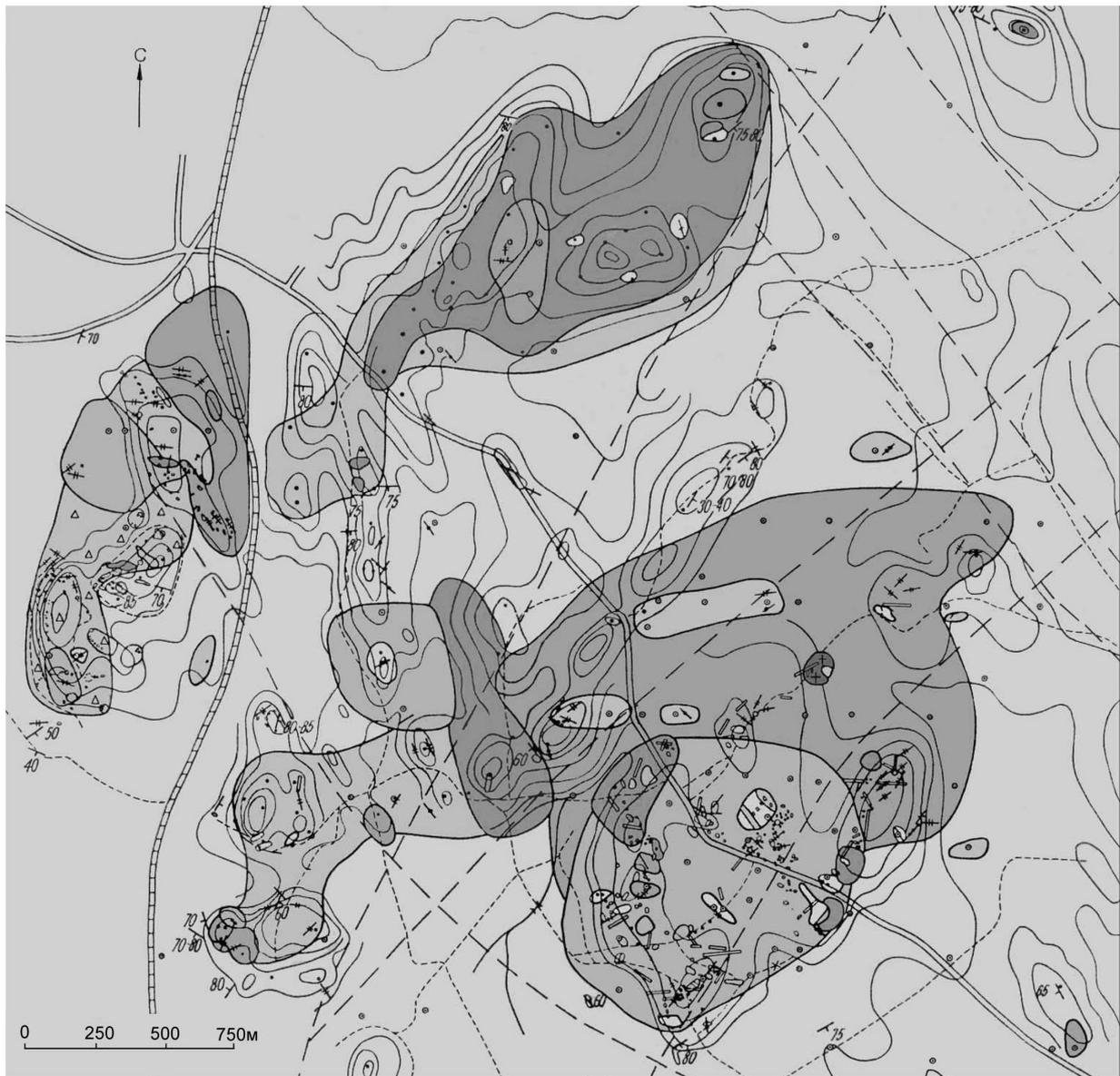


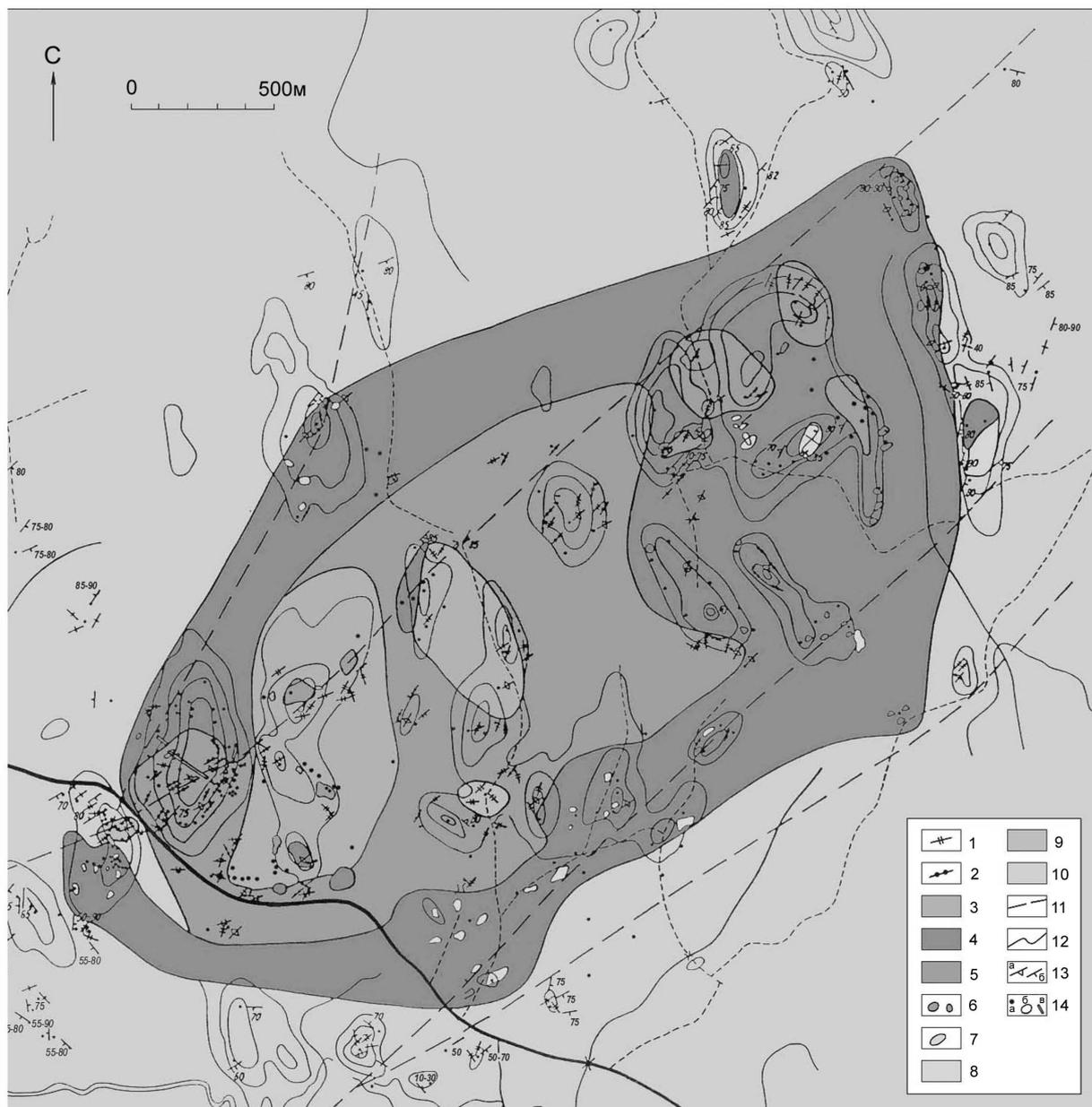
Рис. 1. Обзорная географическая карта Приладожья

В строении массивов участвует естественный ряд апатитсодержащих калиевых щелочных пород: биотит-щелочнополевошпатовые пироксениты (невоиты, меланолодогиты), биотит-щелочнополевошпатовые габброиды (мезо- и лейколадогиты), щелочнополевошпатовые сиениты (тенсбергиты, нордмаркиты). Они образуют вулcano-плутонический комплекс, представленный интрузивными (гипабиассальными), диатремовыми (эксплозивными) и дайковыми телами. Внедрение щелочнокалиевой магмы произошло, как минимум, в две фазы: интрузивную и диатремово-дайковую. Геологическое время установлено как пост-свекофенское-субиотнийское; радиологическое, определенное Rb-Rb методом, составляет  $1574 \pm 46$  млн. лет. Обе фазы, включая дайковый комплекс, характеризуются практически идентичными петро-геохимическими составами (рис. 4) типоморфными для калиевой щелочной серии пород: недосыщенностью SiO<sub>2</sub>, высоким содержанием (в мас. %) суммы щелочей 3,5–13,2; при преобладании K<sub>2</sub>O над Na<sub>2</sub>O, за некоторым исключением для даек (рис. 4).



1 - щелочные граниты; 2 - сиениты (дайки); 3 - ладогиты (дайки); 4 - ладогалиты диатремовые; 5 - сиениты гипабиссальные; 6 - ладогалиты гипабиссальные; 7 - ксенолиты гипабиссальных ладогалитов. 8-10 - СВЕКОКАРЕЛЬСКИЕ ПОРОДЫ: 8 - габбродиабазы, диабазовые порфиры (дайки); 9a - диориты, габбро, 9б - они же брекчированные, 10 - нерасчлененные ладожская и сортавальская серии - амфибол-плагиоклазовые и др. сланцы, амфиболиты, гнейсы; 11 - разломы; 12 - границы по род (предполагаемые в том числе); 13 - элементы залегания: а - трахитоидность, магматическая расслоенность; б - слоистость, полосчатость, сланцеватость, гнейсовидность; 14 - обнажения коренных пород: а - внемасштабные, б - масштабные, в - каналы; 15 - скважины.

**Рис. 2. Геологическая карта Кайвомякского массива**



1 - сиениты (дайки); 2 - ладогиты (дайки); 3 - ладогалиты диатремовые; 4 - сиениты гипабиссальные; 5 - ладогалиты гипабиссальные; 6 - ксенолиты гипабиссальных ладогалитов; 7 - ксенолиты свекокарельских пород (диоритов, габбро-диабазов, габбро, диабазовых порфиритов, андезитов, сланцев, гнейсов и др.). 8 - 10 - СВЕКОКАРЕЛЬСКИЕ ПОРОДЫ: 8 - плагиоклазовые граниты; 9 - диориты, габбро; 10 - нерасчлененные ладожская и сортавальская серии - амфибол-плагиоклазовые, графитистые, кварц-биотит-плагиоклазовые и др. сланцы, амфиболиты, гнейсы; 11 - разломы; 12 - границы пород (предполагаемые в том числе); 13 - элементы залегания: а - трахитоидность, магматическая расслоенность; б - слоистость, полосчатость, сланцеватость, гнейсовидность; 14 - обнажения коренных пород: а - внемасштабные, б - масштабные, в - канавы.

**Рис. 3. Геологическая карта Райвмякского массива**

Однако при этом существует принципиальное отличие модального состава породообразующих типоморфных минералов: отсутствие фельдшпатоидов и оливина, при их нормативном содержании (соответственно до 24 и 14%), и наличии сквозного типоморфного барий-стронцийсодержащего натрий-калиевого микропертита-антипертита. Эти особенности, как представляется, обусловлены кристаллизацией щелочнокалиевого базальтового расплава при специфических условиях, обеспечивших вместо оливина и фельдшпатоидов кристаллизацию биотит-флогопита и барий-стронцийсодержащих натрий-калиевых полевых шпатов. Благодаря этим и ряду других особенностей в составе породообразующих и аксессуарных минералов калиевые гипербазиты и базиты не имеют аналогов в существующих классификациях на уровне семейств и видов горных пород и поэтому они выделены в новое семейство (серию) "Ладогалитов".

Рудами в рассматриваемых месторождениях являются собственно ладогалиты и тенсбергиты, причем на долю ладогалитов ориентировочно в пределах массивов приходится около 4–5 км<sup>2</sup>. Содержание P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в ладогалитах (комплексная руда) варьирует от 1 до 10%, в среднем в невоитах 3,5–4%, в ладогалитах 2,5–3% и в тенсбергитах от 0,2 до 1,5%, в среднем – 0,6–0,7%. Кроме того, в них содержатся: РЗЭ (La, Ce, Nd и др.) в среднем 0,25% и SrO около 1%, BaO около 1%. Последние концентрируются, главным образом, в щелочном (K, Na) полевоом шпате. Частично SrO – в апатите, а BaO – в слюде и РЗЭ – в титаните и апатите.

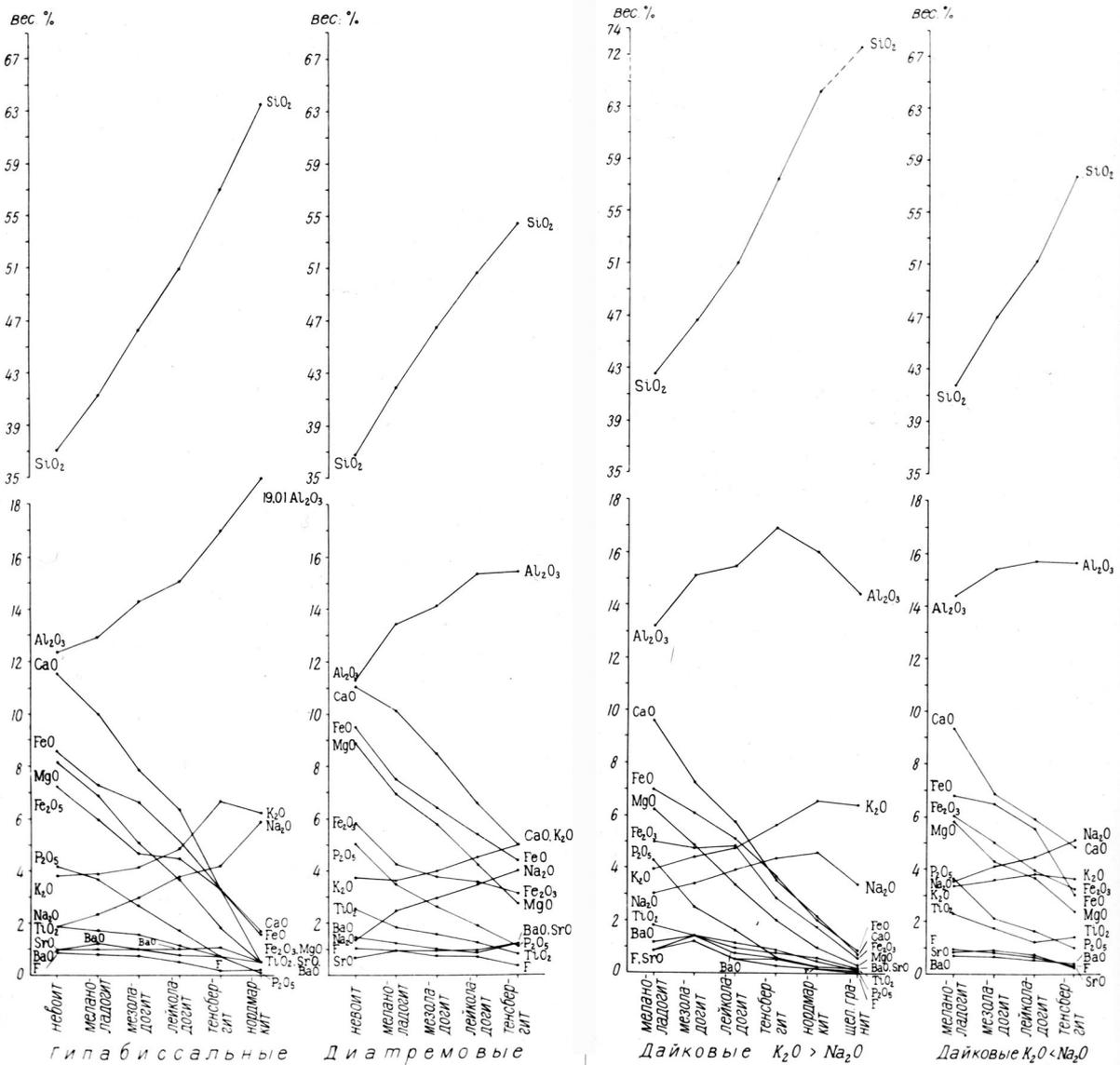


Рис. 4. Вариационные диаграммы окислов щелочных пород Кайвомякского и Райвмякского массивов (гипабиссальные интрузивные, диатермовые и дайковые)

В связи с этим полевои шпат (микрпертит-антипертит), присутствующий в количествах от 0–10% в невоитах до 80% в ладогалитах и содержащий в сумме SrO+BaO от 3 до 9%, рассматривается в качестве нового потенциального природного стронций-барийсодержащего щелочнополевошпатового сырья, комплексного (в ладогалитах) апатитовому и редкоземельно-титановому сырью, или самостоятельного в тенсбергитах. Особенностью этого сырья, повышающей его ценность, является наличие стронция, бария и фосфора, которые специально добавляются или на их основе изготавливаются: стекла, не подвергающиеся выщелачиванию, термостойкие, гасящие рентгеновское излучение, стекла специального назначения, включая фосфатные и цветные; глазури для бытового и строительного фаянса; керамические ферромагнитные соединения для постоянных магнитов; радиокерамика для конденсаторов, термисторов, полупроводниковые материалы, электроизоляторы повышенного качества, высоковольтные изоляторы и изоляторы запальных свечей; барий-стронциевые огнеупоры, цементы высокой прочности и низкой растворимости в пресной и морской воде и прочее.

Проведенные в Институте геологии КарНЦ РАН и в Горном институте КНЦ РАН предварительные технологические исследования (Бархатов А.В., Скамницкая Л.С., Гершенкоп А.Ш. и др.) показали принципиальную возможность получения из ладогалитов стронций-барийсодержащего щелочнополевошпатового, апатитового, редкоземельно-титанитового, слюдяного (флогопит-биотитового) и амфибол-клинопироксенового, а из тенсбергитов – стронций-барийсодержащего ( $\text{SrO} + \text{BaO} = 2\text{--}3\%$ ) щелочнополевошпатового концентратов, что могло бы обеспечить в будущем организацию малоотходного производства. Возможность использования полевошпатовых концентратов была проверена на 2 лабораторных пробах – ладогита и тенсбергита в Гусевском филиале ГИСа. Они оказались пригодными в качестве сырья для производства тарного и сортового стекла. Полученные стекла по своим свойствам близки к аналогичным промышленным. Однако, изучение влияния повышенных концентраций в них Sr, Ba, P, так же как и получение спецстекел не проводилось.

Кроме того, огневые испытания полевошпатовых концентратов в керамических массах позволили получить спеки: матовые, чистые без "мушки" со слегка сероватым оттенком.

Проведенные Ильиной В.П., Клабуковым Б.Н. исследования электрических свойств, термического коэффициента линейного расширения, а также рН, полученных в результате обогащения нетрадиционных видов кварц-полевошпатового сырья и сравнения их с традиционными для керамики – пегматитами, показали, что наиболее перспективным сырьем для электрофарфора можно считать сиениты (тенсбергиты, нордмаркиты) Элисенваары, также как и в качестве наполнителя в строительных и лакокрасочных композициях, т.к. рН его суспензии 8,25, что соответствует ГОСТу (рН=6-9) и выпускаемого в Кемио (Финляндия) полевошпатового сырья (рН=8,3).

Технологические исследования показали возможность получения апатитовых концентратов с содержанием  $\text{P}_2\text{O}_5$  равным 37–40%, при извлечении 74–93% из руд 6 проб с содержанием  $\text{P}_2\text{O}_5$  от 2,5 до 7,0%, по качеству превосходящих Ковдорские, близкие к Хибинским.

В получаемом титанитовом концентрате, при содержании в руде титанита от 1 до 4, в среднем около 2,5%, содержание  $\text{TiO}_2$  составляет 36–37% и "редких земель" до 1,5%. Последний наряду с апатитовым может явиться источником редкоземельных элементов цериевой группы (Ce, La, Nd и др.).

Прогнозные ресурсы ( $\text{P}_3$ ) потенциального комплексного стронций-барийсодержащего щелочнополевошпатового, апатитового и редкоземельно-титанитового сырья в ладогалитах составляют: руды – 6-7,5 млрд. т, SrO – 60–70 млн. т, BaO – 60–70 млн. т.,  $\text{P}_3\text{Э}$  – 15–18 млн. т; из них концентратов: стронций-барийсодержащего (3–9%), щелочнополевошпатового – 2 млрд. т, апатитового (содержащего 37–40%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 1,5% SrO и 1,0%  $\text{P}_3\text{Э}$  (Ce, La, Nd и др.) – 500 млн. т и редкоземельно-титанитового содержащего 36–37%  $\text{TiO}_2$  и 1,5%  $\text{P}_3\text{Э}$  (Ce, La, Nd и др.) – 150 млн. т. Прогнозные ресурсы стронций-барийсодержащего (2–3%), щелочнополевошпатового сырья в тенсбергитах (сиенитах) оцениваются в 10–12 млрд. т.

Месторождения пригодны для открытой разработки.

По предварительной геолого-экономической оценке сырья, даже без учета стоимости SrO и BaO в полевошпатовом шпате,  $\text{P}_3\text{Э}$  в титанитовом и апатитовом концентратах, а также слюдяного и амфибол-пироксенового концентратов, уровень рентабельности (это размер прибыли на 1 руб. затрат в%) составляет по полевошпатовому сырью в тенсбергитах 250% и до 120% в ладогалитах. Для лучших месторождений полевошпатового сырья он равняется 60–70%. С учетом стоимости SrO и BaO, а также  $\text{P}_2\text{O}_5$  в полевошпатовом концентрате уровень рентабельности по ладогалитовой руде несомненно значительно возрастет.

Для реализации потенциальных перспектив Кайвомякского и Райвимиакского месторождений в первую очередь нужно продолжать технологическое изучение сырья, физико-химических свойств стекла и керамики, получаемых из концентратов с целью определения отраслей промышленности, в которых целесообразнее, на основе технико-экономических расчетов, их использование. Необходимо также проведение геологоразведочных работ для изучения месторождений, в том числе и для отбора технологических проб и их промышленной оценки.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Бархатов А.В., Скамницкая Л.С. Технологическая оценка обогатимости апатитовых руд Райвимиакского щелочного массива (Западное Приладожье) // Геология и полезные ископаемые Карелии. Петрозаводск, 1981. С. 48–50.
2. Бархатов А.В., Хазов Р.А. Природное барий-стронцийсодержащее полевошпатовое сырье // Стекло и керамика. 1988. № 9. С. 27.
3. Ильина В.П., Клабуков Б.Н. Полевошпатовое сырье Карелии и сравнительный анализ результатов изучения его физико-технологических свойств // Геология и полезные ископаемые Карелии: сб. статей. Вып. 6. Петрозаводск, 2003. С. 109–113.
4. Хазов Р.А. Металлогенический пояс длительно развивавшихся глубинных разломов в юго-восточном обрамлении Балтийского щита // Докл. АН СССР. 1980. Т. 255. № 4. С. 949–953.
5. Хазов Р.А. Ладогалиты – новые апатитоносные щелочные ультраосновные породы // Докл. АН СССР. 1983. Т. 268. № 5. С. 1199–1203.
6. Хазов Р.А. Необычный тип магматических месторождений стронция // Геология рудных месторождений. 1984. № 4. С. 101–103.
7. Хазов Р.А., Иващенко В.И. Новые проявления щелочного магматизма и апатитового оруденения на Балтийском щите // Докл. АН СССР. 1980. Т. 252. № 4. С. 944–947.
8. Хазов Р.А., Пекки А.С., Иващенко В.И. и др. Апатитовое оруденение, прогнозная оценка и направление поисков в Западном Приладожье Карельской АССР // Проблемы прогнозирования, поисков и разведки месторождений нерудных полезных ископаемых. М., 1981. С. 55–57.

9. Хазов Р.А., Попов М.Г., Бискэ Н.С. Ладогалиты и их диатремы. Проблемы кимберлитового магматизма. Новосибирск: Наука, 1989. С. 164–170.

10. Хазов Р.А., Попов М.Г., Бискэ Н.С., Германов Е.П. Природные стронций-барийсодержащие полевые шпаты // Докл. АН СССР. – 1989. Т. 304. № 3. С. 698–701.

11. Хазов Р.А., Шаров Н.В., Исанина Э.В. Глубинное строение и металлогения Приладожья // Геология и полезные ископаемые Карелии. Вып. 7. Петрозаводск, 2004. С. 55–74.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ ОРГАНОМОНТМОРИЛЛОНИТОВЫХ КОМПЛЕКСОВ И ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ОРГАНОБЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН ИЗ НИЗКОСОРТНОГО БЕНТОНИТОВОГО СЫРЬЯ

*Трофимова Ф.А., Лыгина Т.З., Демидова М.И., Губайдуллина А.М.*

ФГУП «ЦНИИГеолнеруд», г Казань

В органоментмориллонитовых комплексах (ОМК) раскрываются новые, еще не выявленные ранее, структурно-кристаллохимические характеристики и физико-химические свойства монтмориллонита. В органоглинистых комплексах сочетаются положительные свойства глинистых минералов и органических соединений. Так, если алюмосиликаты – это, главным образом, твердые хрупкие вещества, не набухающие в органических средах, недостаточно эластичные при переработке их в изделия, то органоглинистые комплексы, в зависимости от характера органических веществ, сорбированных на поверхности глин, приобретают новые ценные свойства: легко набухают в органических средах, образуя тиксотропные гели; в виде активных наполнителей связываются с полимерными материалами; легко перерабатываются в изделия (рис. 1).

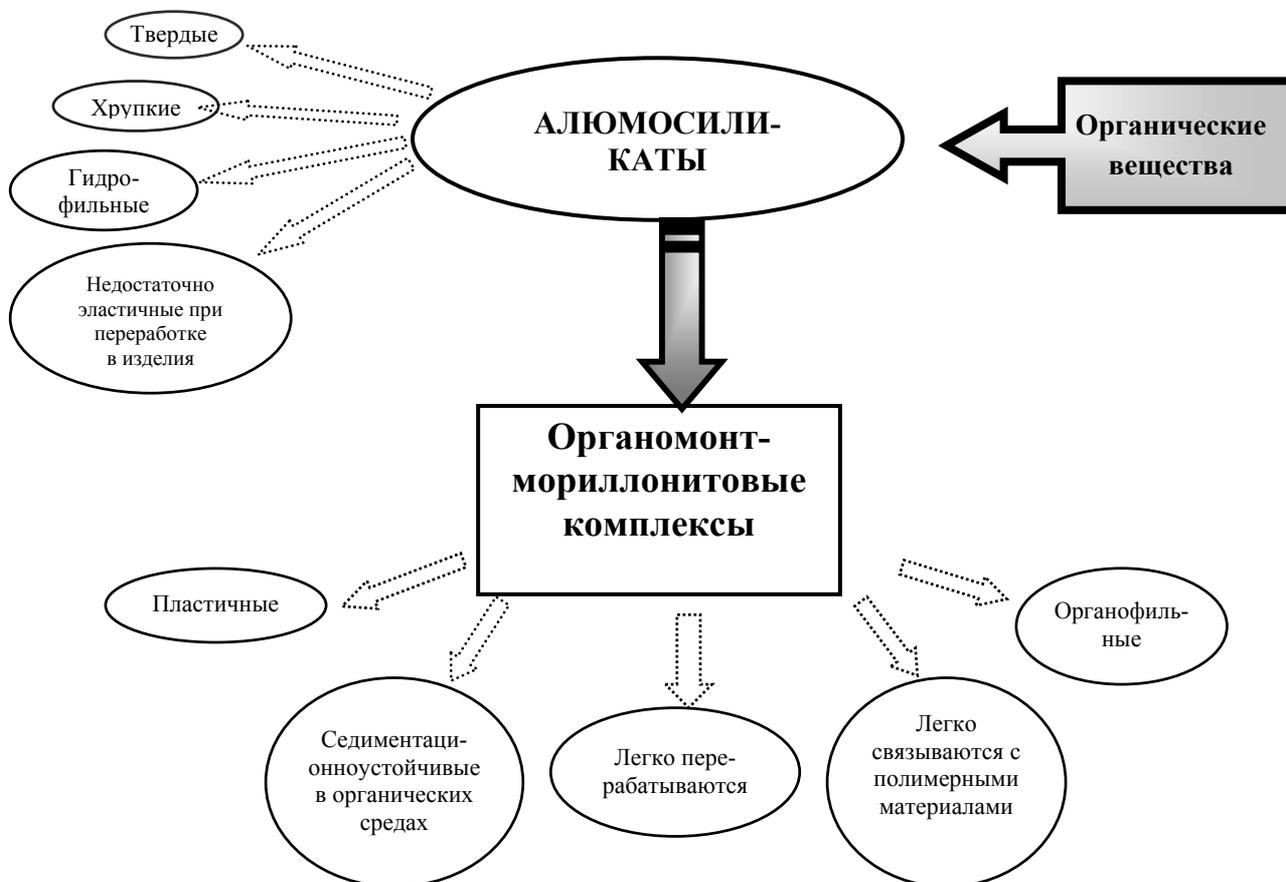


Рис. 1. Влияние органических веществ на свойства глинистых минералов

Так, органофильные бентониты широко применяют во многих отраслях промышленности: в лакокрасочной промышленности в качестве универсальных структурообразователей и загустителей масляных сред; в качестве наполнителей пластмасс и резин; в машиностроительной промышленности в качестве связующего компонента безводных формовочных смесей для получения тонкого литья из алюминиевых и магниевых сплавов; в нефтедобывающей промышленности в качестве структурообразователей буровых растворов на углеводородной основе. Органофильные бентониты (бентоны) используются также в качестве наполнителей в пигментных концентратах для окраски кож, как высокоэффективные добавки для увеличения прочности цементного камня, как адсорбенты для очистки сточных вод от анионных красителей и ПАВ в литейном производстве и т.д. (рис. 2).

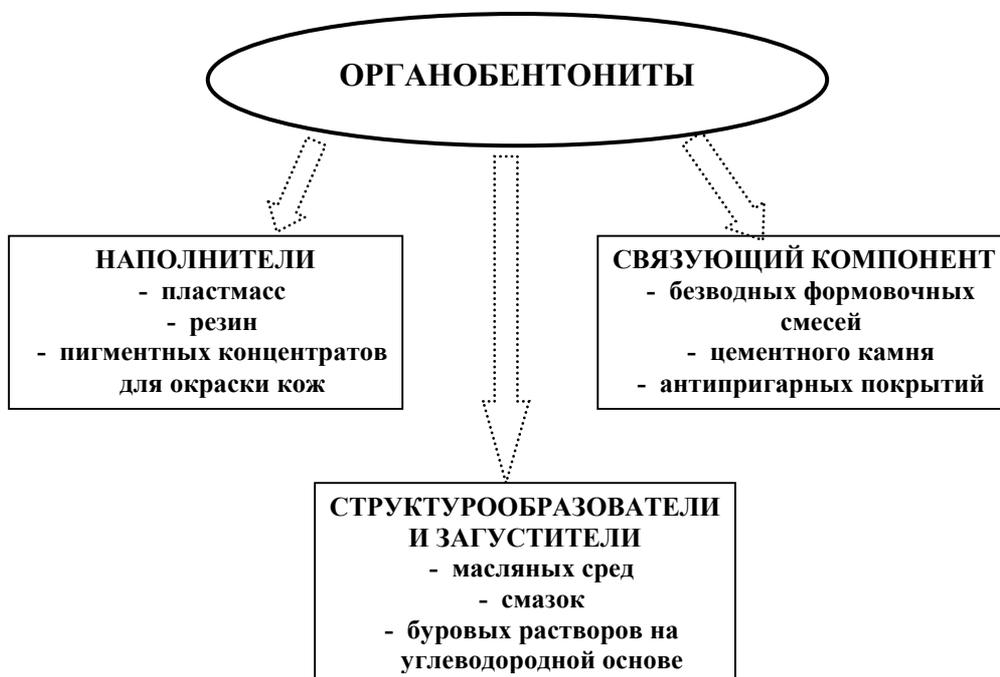
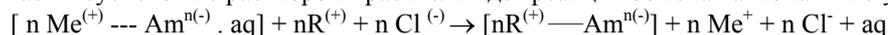


Рис. 2. Области применения органофильных бентонитов

Процесс образования ОМК всесторонне исследован на продуктах синтеза монтмориллонита с органическими красителями и люминофорами катионного типа. Использовались красители ароматического ряда с молекулярным весом более 200 – родамин-6Ж, хризоидин. Крупные органические катионы при адсорбции на силикатных слоях занимают площадь несколько десятков метров, что соизмеримо с площадью, приходящейся на один (-) заряд базальной поверхности монтмориллонита.

Установлено, что в процессе образования органоментмориллонитовых комплексов при контакте глинистых паст и суспензий с раствором красителя идет реакция обмена катионами по уравнению:



где n – число одновалентных обменных катионов  $\text{Me}^{(+)}$  в глине,

$\text{Me}^{(+)}$  – те же катионы, вытесненные в раствор,

$\text{Am}^{n(-)} \cdot \text{aq}$  – гидратированный макроанион (силикатный слой);

$\text{R}^{(+)}$  – катион органического красителя;

$[n\text{R}^{(+)} \text{---} \text{Am}^{n(-)}]$  – органоментмориллонитовый комплекс.

Пунктиром и сплошной линией отмечено различие в прочности связей, соответственно, неорганических и органических катионов с поверхностью силикатного слоя.

Процесс образования ОМК включает ряд стадий: замещение неорганических катионов с разрушением исходных гидратно-ионных прослоев и адсорбция органических катионов; формирование полимерных ассоциатов на базальных поверхностях силикатных слоев; образование новых частиц – кристаллитов, в которых связующим звеном могут служить органические ассоциаты [1,2].

Положение катионов красителя родамина 6Ж в межслоевых промежутках смежных силикатных слоев схематично показано на рисунке 3.

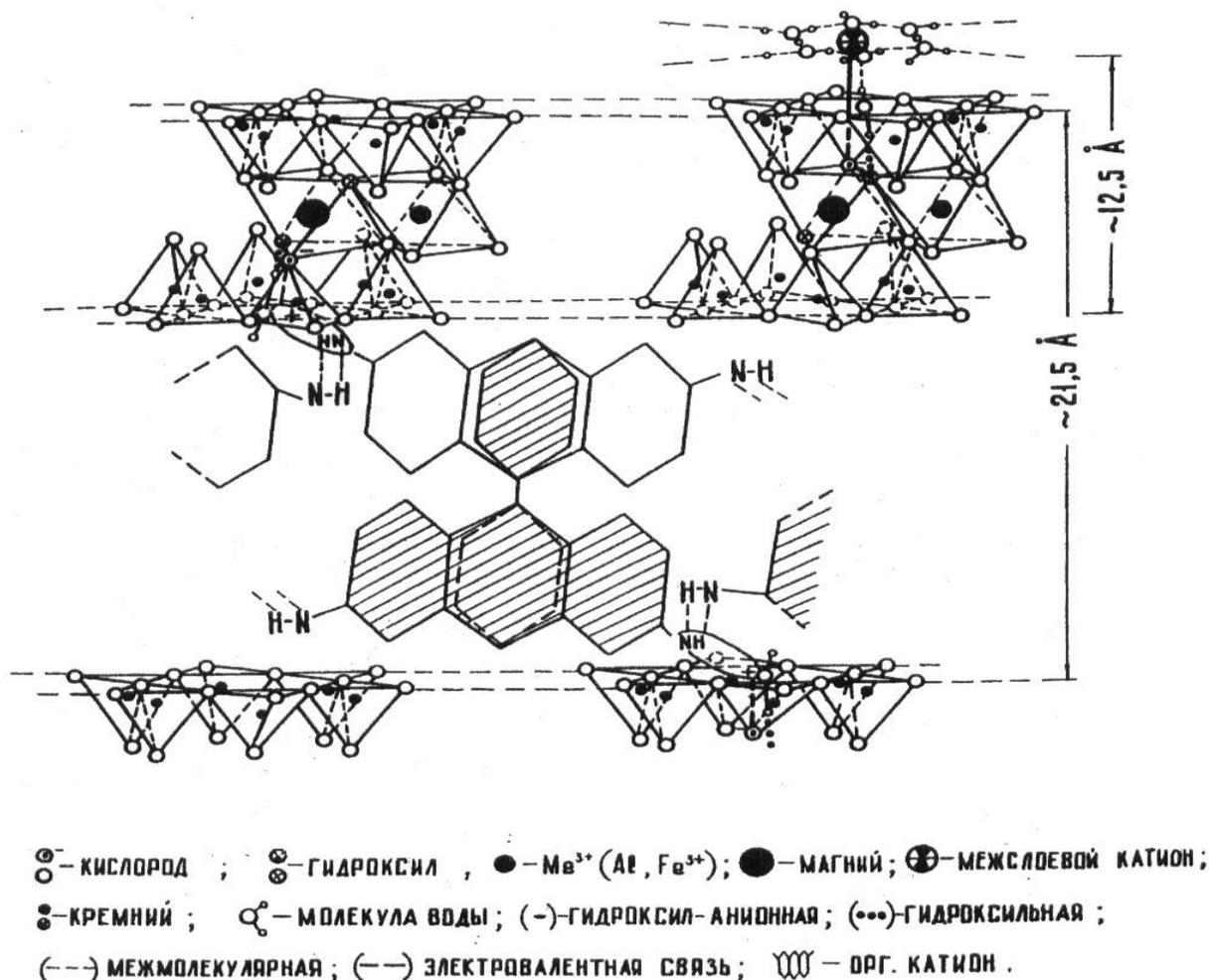


Рис. 3. Структурная схема органоментмориллонитового комплекса

Наряду с основной электрoвалентной связью у контактирующих катионов проявляются межмолекулярные водородные связи как в плоскости «ав», так и в направлении «с». В конечном итоге, после вытеснения межслоевого гидратно-ионного слоя формируется полимерный ассоциат удвоенной толщины, покрывающий обе базальные поверхности. На наружных поверхностях двухслойного или многослойного кристаллита могут сохраняться гидратно-ионные слои или образуется ассоциат толщиной в один слой катионов красителя.

Основной метод исследования строения микрочастиц-кристаллитов ОМК – электронная микродифракция [3,4]. Измерялся параметр “в” силикатных слоев монтмориллонита с высокой точностью  $-0,001-0,002 \text{ \AA}$ . Готовились препараты исходной глины и ОМК при разных соотношениях неорганических и органических сорбированных катионов. В каждом препарате определялся параметр “в” для всех микрочастиц с достаточно четкими дифракционными картинками. От микрочастиц, сохранившихся неокрашенными, как и в препаратах исходных глин, наблюдались кольцевые дифракционные картины с тремя значениями параметра ‘в’  $-9,005, 9,030$  и  $9,051 \text{ \AA}$  (рис. 4а, 4б).

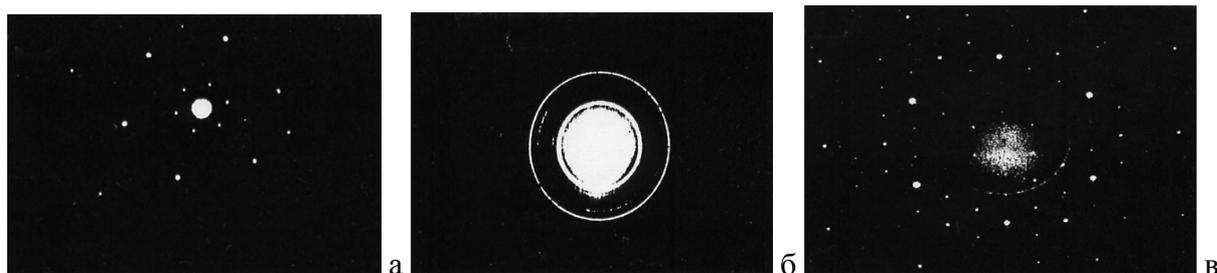


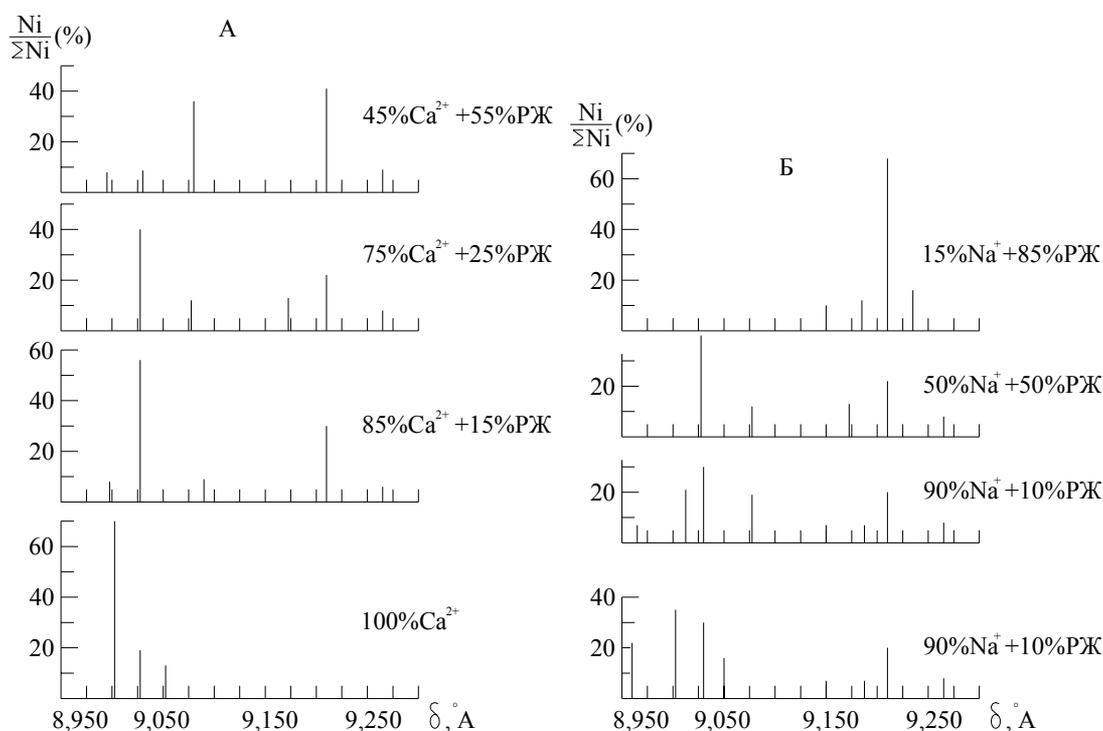
Рис. 4. Электронные микрофотографии: а - от кристаллитов ММ I-й разновидности (бентонит Березовского месторождения); б - от кристаллитов ММ 3-ей разновидности. (Тихменевский уч.); в - от микрочастиц ОМК

В препаратах микрочастиц ОМК фиксировались дифракционные картины в виде ярких точечных рефлексов с гексагональной симметрией распределения (рис. 4в). Значения параметра «в» варьировали в пределах от 9,080 до 9,262 Å.

Гистограммы распределения частиц по размерам параметра «в» показаны на рисунке 5. После введения в глину дозы красителя 10-15% от ОЕ зафиксировано наличие микрочастиц ОМК с тремя-четырьмя параметрами «в», но преобладают частицы, дающие кольцевые дифракционные картины, т.е. неокрашенные.

При введении 85% от ОЕ родамина в Na-форму глины наблюдались картины только с точечными рефлексами, характерными для микрочастиц ОМК. Для них найдены четыре значения параметра «в», в том числе с максимальной величиной  $v = 9,236 \text{ Å}$ .

В препаратах, полученных на основе Са-формы с 55% от ОЕ красителя, наблюдались преимущественно микрочастицы с рефлексами, характерными для ОМК с тремя значениями параметра «в», но еще сохранились и неокрашенные частицы. Для промежуточных доз введенного красителя закономерно менялись соотношения покрашенных и непокрашенных частиц в зависимости от количества поглощенного родамина.



**Рис. 5. Гистограмма распределения по размерам параметра «в» частиц-кристаллитов в препаратах исходной глины в Na- и Са-формах (Б и А) и производных от них органомонтмориллонитовых комплексов с красителем родамином бЖ при разных соотношениях неорганических и органических сорбированных катионов**

Установленные для ОМК столь высокие значения параметра  $v \sim 9,080 \text{ Å}$  и более и их вариации обусловлены двумя причинами; при формировании ассоциатов катионов красителя конфигурация и размер силикатного слоя изменяется под действием механизма деформации тетраэдров путем их сплющивания (уменьшается  $\delta$  – угол связи  $O_{\text{верх.}} - O_{\text{баз.}}$ ). В результате параметр «в» возрастает до максимальных значений 9,236 или 9,262 Å. С другой стороны, отдельные микрочастицы ОМК могут включать как силикатные слои, покрытые ассоциатами красителя, так и сохраненные гидратно-ионные слои ( $v=9.005 \text{ Å}$ ) или несущие негидратированные катионы ( $v=9.051 \text{ Å}$ ). В зависимости от соотношения этих трех видов силикатных слоев и их аддитивного вклада варьирует экспериментально определяемый параметр  $v_{\text{экс.}}$

Высокий трехмерный порядок в упаковке силикатных слоев в микрочастицах ОМК обеспечивается активным связующим действием межслоевых полимерных ассоциатов катионов красителя. Под электронным микроскопом видны крупные частицы в основном прямоугольной формы с размером около 1 мкм.

Замещение неорганических катионов на органические катионы проходит более полно и интенсивно у щелочных бентонитов с высокой обменной емкостью (не менее 100 мг·экв), с высоким содержанием монтмориллонитового компонента  $МК > 70\%$  [5,6,7,8,9]. Это связано со строением микрочастиц кристаллитов – у Na формы глины они представлены первичными микрочастицами-кристаллитами, в идеальном случае – единичными силикатными слоями с большой площадью активной базальной поверхности. Частицы щелочноземельных глин представлены многослойными кристаллитами, поэтому для получения органотфильных бентонитов их предварительно переводят в активную Na-форму. В результате модифицирования многослойные

частицы деламинируют на отдельные силикатные пластинки или их дуплеты и триплеты и активная базальная поверхность для взаимодействия с органическими катионами возрастает (рис.6).

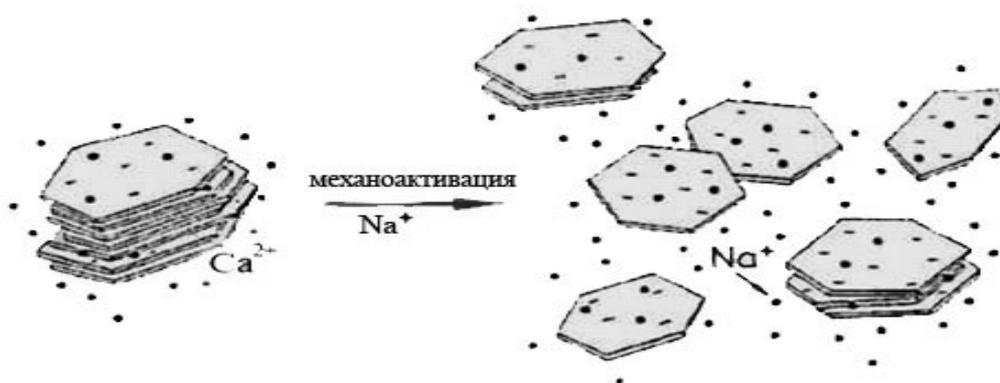


Рис. 6. Схема деламинирования кристаллов монтмориллонита в результате механохимической активации

Процессы взаимодействия щелочноземельных бентонитовых глин с различными органическими соединениями изучены на примере месторождений Десятый Хутор (Республика Хакасия) и Березовское (Республика Татарстан).

Реакции взаимодействия с  $\beta$ -аланином, акриламидом, тетраметиламмоний йодистым не привели к изменению свойств глинистого сырья. Связано это с тем, что у используемых реагентов короткая цепь углеводородных радикалов (не превышает 10), и глина не изменила свои леофильные свойства на олеофильные.

Следующим этапом было проведено аминирование глинистого сырья четвертичной аммониевой солью (ЧАС) алкилбензидиметиламмоний хлоридом с  $R = C_{10}-C_{17}$  (торговое название КАТАМИН-АБ). Способ осуществлен следующим образом: модифицированный в Na-форму бентонитовый глинопорошок смешивают с водным раствором КАТАМИНа на смесительном аппарате "Воронеж" со скоростью перемешивания 600 об/мин при комнатной температуре, время перемешивания – 30 минут. Затем полученную смесь отмывают от остаточного амина, отфильтровывают на центрифуге, высушивают и измельчают. При перемешивании органоглинистой суспензии амины адсорбируются на поверхности глины, в результате возникает эффект адсорбционного понижения твердости глины, что способствует дальнейшему ее диспергированию, проникновению аминов ко вновь образующимся поверхностям и адсорбции. Присутствие воды, которая является самым активным прочностно-активным веществом по отношению к глине, облегчает процесс адсорбционного понижения прочности и диспергирования глины [10, 11].

При взаимодействии монтмориллонита с раствором соли амина происходит насыщение обменной емкости органическими катионами, что приводит к гидрофобизации поверхности. Наибольшая степень гидрофобизации поверхности монтмориллонита достигается при замене неорганических  $Na^+$  катионов на эквивалентное количество органических катионов, что будет выражаться в наивысших седиментационных объемах осадков. В ходе синтеза органобентонитов варьировались соотношение глинопорошок/ЧАС и концентрация аммонийной соли. Концентрация аммониевой соли должна быть максимальной, при которой возможно перемешивание суспензии на данном оборудовании. Лучшие показатели седиментационной устойчивости показали органобентониты, синтезированные при соотношении глина /ЧАС=1:0,75. В результате реализации данного способа получения органофильного бентонита, получается органопродукт хорошего качества (табл. 1). Объем гелеобразного осадка органобентонита в органической дисперсионной среде (бензол, толуол) из 0,5 г. сухого продукта составил 14,8 см<sup>3</sup> через 3 часа выдержки суспензии и лишь незначительно снизился через 72 часа (10–12 см<sup>3</sup>), т.е. в результате аминирования увеличилась степень гидрофобизации (объем гелеобразного осадка органобентонита увеличился в двадцать раз и достиг стабильности во времени).

Наличие гидрофобно-гидрофильных участков в органофильных бентонитах играет важную роль при сорбции различных органических соединений, присутствующих в среде. Подтверждением этого служит удельный седиментационный объем осадков органобентонитов в системе "масло-вода" (табл. 1). Так, набухание 0,5 г органобентонита на основе глины Березовского месторождения в бензоле составил 11,4 см<sup>3</sup>, а в смеси "бензол-вода" (1:1), "толуол – вода" (1:1) – 14 см<sup>3</sup>, в смеси "дизельное топливо-вода" (1:1) – 12 см<sup>3</sup>. Используя свойства органофильных бентонитов набухать в органических средах, можно создавать системы из компонентов, которые в обычных условиях несовместимы, например, удерживать в воде, или в масле специальные вещества, или химические элементы – носители определенных заданных свойств. Особенно важно это при приготовлении буровых растворов на углеводородной основе (гидрофобные эмульсии типа масло – вода), предназначенные для вскрытия продуктивных пластов с любой проницаемостью, с низким пластовым давлением, для проводки скважин в осложненных геологических условиях, в частности при высоких температурах, а также для горизонтального бурения.

Таблица 1

Определение седиментационной устойчивости органобентонита, синтезированного на основе Березовского месторождения

Органическая среда	Время выдержки, час	Удельный седиментационный объем, см <sup>3</sup>
Бензол	3	14,8
	24	13,0
	72	11,4
Бензол-вода (1:1)	3	14,6
	24	14,6
	72	14,0
Толуол	3	14,8
	24	13,0
	72	11,4
Толуол-вода (1:1)	3	14,6
	24	14,0
	72	14,0

Оценка качества полученных органоомонтмориллонитовых глин проведена комплексом методов анализов. Подтверждением того, что в результате аминирования в глине произошли структурные изменения служат данные РФА. После насыщения глины азотсодержащим соединением (алкилбензилдиметиламмоний хлоридом) дифракционная картина существенно изменяется; резко возрастает интенсивность первого рефлекса, максимум сдвигается в область малых углов, межплоскостное расстояние приобретает значение  $d_{001} = 32,0 \text{ \AA}$ . Помимо интенсивности первого рефлекса на дифрактограмме проявляются слабые размытые линии со значением межплоскостных расстояний 15,8-10,6-5,2-4,5 $\text{ \AA}$ , которые можно интерпретировать как базальные отражения 002-003-006-007, образующие практически целочисленную серию от  $d_{001} = 32,0 \text{ \AA}$ . После прокаливания при температуре 300<sup>0</sup>С в течение 1 часа величина  $d_{001}$  приобретает значение 13,7 $\text{ \AA}$ , т.е. приближается к значению межплоскостного расстояния, как у исходной глины, т.к. КАТАМИН при высоких температурах разлагается, покидает обменные позиции, а глина практически возвращается в исходное положение. Все эти данные свидетельствуют об образовании органоминарального комплекса монтмориллонит – КАТАМИН-АБ с межслоевым промежутком 32 $\text{ \AA}$  (рис. 7).

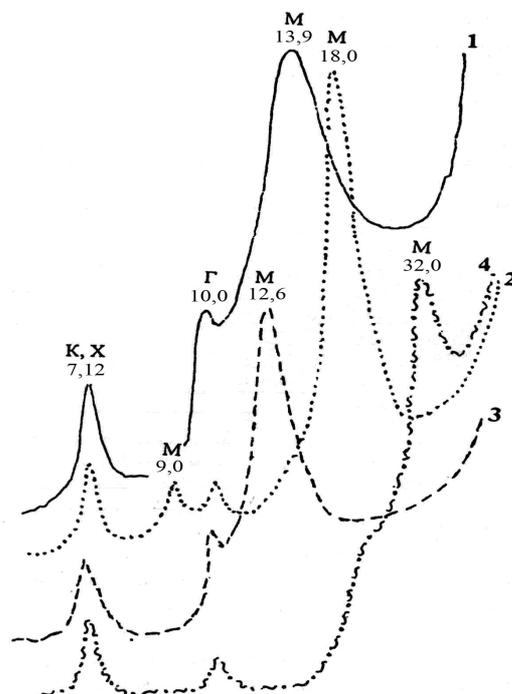
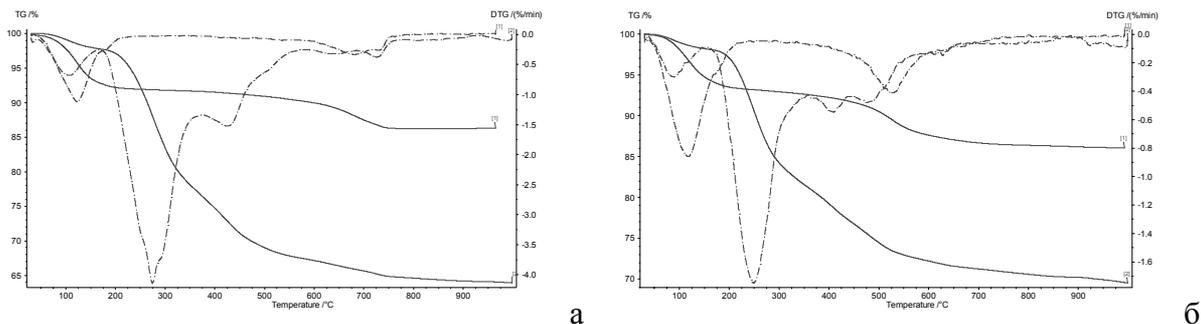


Рис. 7. Фрагменты дифрактограмм бентонитоподобной глины Березовского месторождения (ориентированные препараты) 1 – исходная проба, воздушно-сухой препарат; 2 – исходная проба, насыщенный глицерином препарат; 3 – проба после механоактивации (5 мин) воздушно-сухой препарат; 4 – проба после механоактивации, насыщенная алкилбензилдиметиламмонийхлоридом (Катамином). М – монтмориллонит; Г – гидрослюда; К – каолинит; Х – хлорит. Значения межплоскостных расстояний приведены в  $\text{ \AA}$

Степень гидратации органоомонтмориллонитового комплекса в сравнении с исходными глинами изучалась термогравиметрическим методом по воздушно-сухим образцам. По конфигурации ДТГ-кривых в низкотемпературной области были выделены два явно выраженных эндотермических эффекта (рис.8). У органобенто-

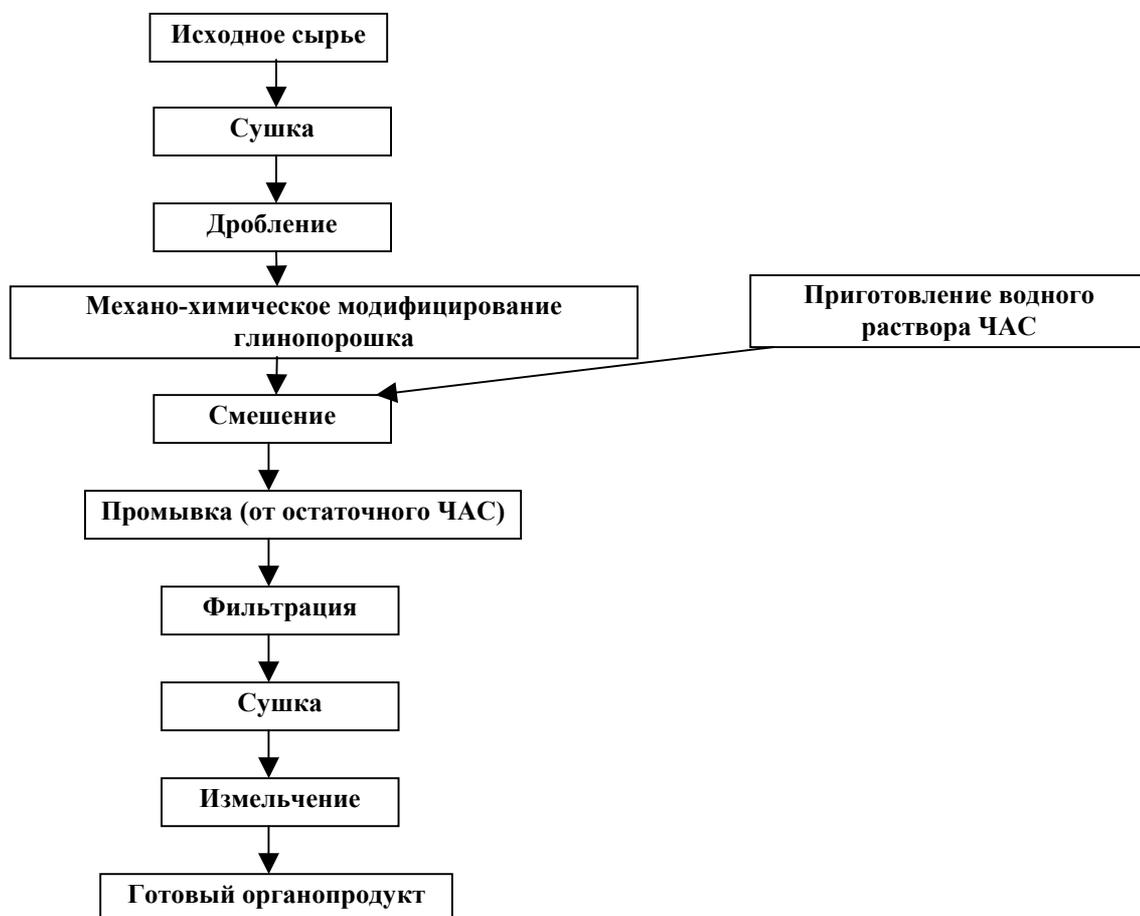
нитов в интервале температур 20–200°C зафиксировано минимальное количество адсорбированной воды – 1–2% по сравнению с исходными – 7–9%. Наличие достаточно большого эндотермического эффекта в интервале 200–350°C с потерей массы 15–20% для органобентонитов связано с деструкцией органического вещества.



**Рис. 8. Термические (ТГ-ДТГ) кривые исходных бентонитов (верхние линии) и органобентонитов (нижние линии) месторождений: А-Березовское, Б-Десятый Хутор**

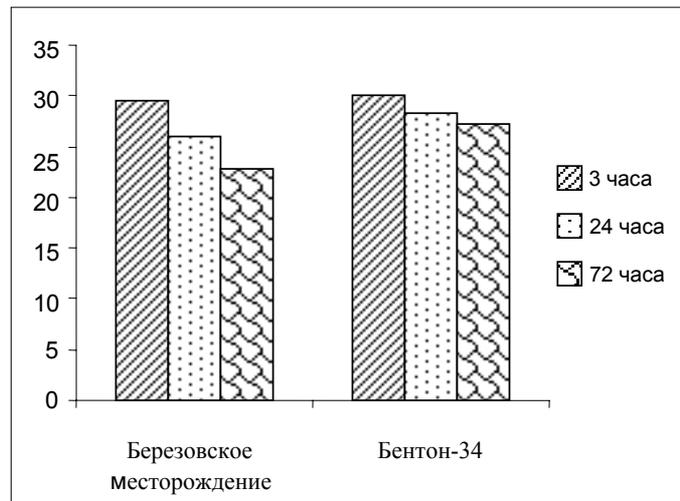
Таким образом, результаты термического метода демонстрируют резкое повышение адсорбционной способности модифицированных образцов и подтверждают предположение, что при модифицировании происходит вытеснение из межслоевого промежутка гидратно-ионных слоев воды органическими катионами.

В результате лабораторно-технологических исследований предложена принципиальная схема получения органопродуктов из щелочноземельных бентонитов, включающая две стадии: 1 – переводение щелочноземельного бентонита в активную Na-форму способом механохимической активации; 2 – аминирование модифицированного бентонита азотсодержащими длинноцепочечными органическими соединениями (рис. 9).



**Рис. 9. Принципиальная технологическая схема получения органофильных бентопродуктов из щелочноземельных бентонитов**

Полученный органопродукт из глины Березовского месторождения по седиментационной устойчивости практически не уступает лучшему зарубежному аналогу – Бентону-34 (рис.10). Объем гелеобразного осадка у Бентона-34 через 3 часа выдержки составил 30 см<sup>3</sup>, через 24 часа – 28,3 см<sup>3</sup>, через 72 часа – 27,2 см<sup>3</sup>; у органобентонита, синтезированного на основе глины Березовского месторождения, объем осадка составил 29,6 см<sup>3</sup> через 3 часа выдержки, 26 см<sup>3</sup> – через 24 часа.



**Рис. 10. Зависимость седиментационной устойчивости органодисперсий от времени выдержки образцов в органической среде**

Таким образом, показана принципиальная возможность получения качественных органопродуктов из низкосортных щелочноземельных бентонитовых глин.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Шаркина Э.В. Строение и свойства органоминеральных соединений. Киев: изд. Наукова думка, 1976.
2. Вдовенко Н.В., Бондаренко С.В., Жукова А.И. Кинетика образования и свойства органофильных минералов // Бентонитовые глины Чехословакии и Украины. Киев, 1966. С. 68–75.
3. Эйриш М.В. Изучение кристаллической структуры органо-монтмориллонитовых комплексов с применением методов электронной микроскопии и микродифракции // Литология и полезные ископаемые. 1976. № 4.
4. Горбунов Н.И. Высокодисперсные минералы и методы их изучения. М.: Изд-во АН СССР, 1963.
5. Hauser E.A., Leggett M.V. Color reactions between clay and amines // J. Am. Chem. Soc. 1940. V. 62. P. 1811.
6. Пат. СССР № 1320220. Способ получения структурообразователя для буровых растворов на углеводородной основе // Овчинский К.Ш., Файнштейн И.З., Рахматуллин Р.К. С 09 К 7/06, Заявл. 12.02.86. Оpubл. 30.06.87. Бюл. № 24.
7. Пат. СССР № 1816784. Способ получения органофильного бентонита / Файнштейн И.З., Касьянов Н.М. С 09 К. 7/00. Заявл. 28.06.91. Оpubл. 23.05.93. Бюл. № 19.
8. Пат. СССР № 994541. Способ получения органофильного бентонита // Литяева З.А., Воеводин Л.И., Вахрушев Л.П. С 09 К 7/00. Заявл. 29.09.81. Оpubл. 17.02.83. Бюл. № 5.
9. Smith C. R. Base exchange reactions of bentonites and salts of organic based // J. Am. Chem. Soc. 1934. V. 56. P. 1561.
10. Вдовенко Н.В., Жукова А.И., Походня Г.А. Набухание модифицированного бентонита в органических средах / Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. Киев, 1968. С. 209–213.
11. Макеев Е.Д., Вайсман С.Г. Пластичные смазки на основе амминированных бентонитовых глин // Химия и технология топливных масел. 1964. № 2. С. 34.

## СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ГЛИН

**Пермяков Е.Н., Лыгина Т.З., Корнилов А.В.**

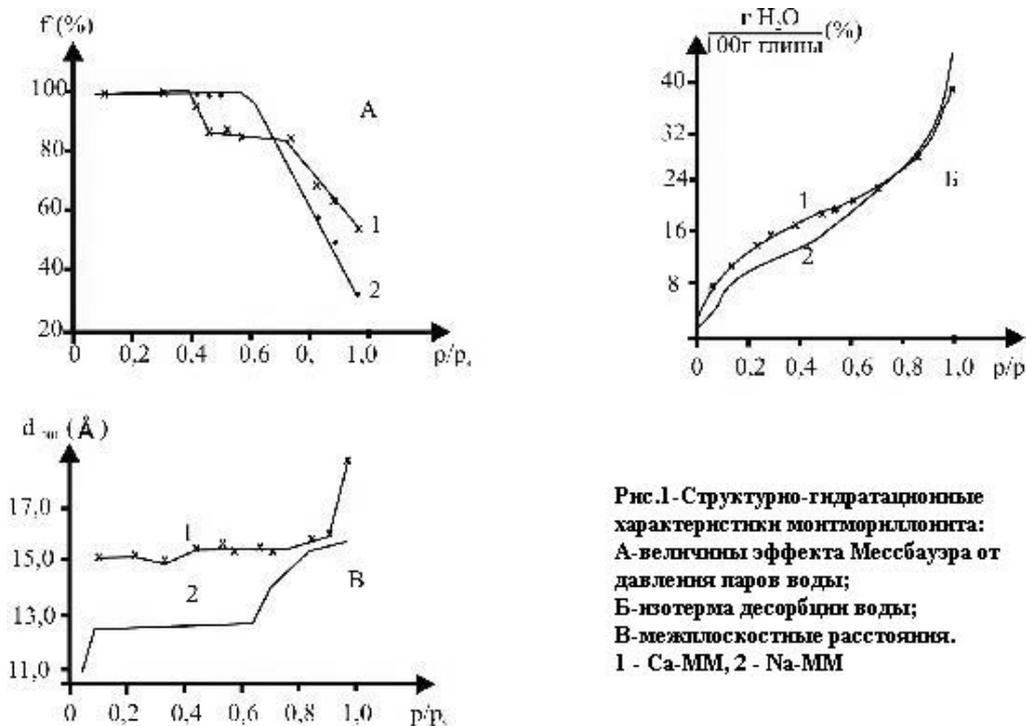
ФГУП «ЦНИИгеолнеруд», г Казань

Включение в кристаллическую структуру монтмориллонита (ММ) и участие в химических связях внеслоевых гидратированных катионов и молекул воды, образующих гидратно-ионные прослои, предопределяет важнейшие особенности строения глинистых частиц и тел, и собственно само свойство глинистости. В широком интервале условий связь между силикатными слоями осуществляется через посредство гидратно-

ионных прослоев, т.е. отсутствует непосредственное наложение и взаимодействие силикатных слоев. Слабые связи в пределах гидратно-ионных прослоев не обеспечивают образования нормальных трехмерных кристаллов с высоким порядком в наложении силикатных слоев, как например, в слюдах. Методом рентгеновского анализа в препаратах ММ глины установлена только двухмерная периодичность, фиксируемая по межплоскостным расстояниям  $d_{001}$ , характеризующим суммарную толщину единичного силикатного слоя и межслоевого промежутка (1,9 нм). Возможности структурного анализа ММ глины методами дифракции ограничены. Рациональное их использование, как и других методов анализа, требует рассмотрения структурных характеристик в тесной связи с гидратационными, т.е. исследования структурно-гидратных состояний минерала. Такой путь необходим и при изучении различных свойств глины, в том числе имеющих технологическую значимость.

На рисунке 1 представлены данные изопиестического и рентгеновского методов анализа. Изотермы десорбции воды (рис.1-Б), снятые при 25°C, характеризуют изменение содержания молекулярно-связанной воды в глине в интервале относительных давлений паров воды ( $P/P_s$ ) от 0,05 до 0,98. Кривые на рисунке 1-В отражают изменение межплоскостных расстояний (параметра  $d_{001}$ ) в тех же пределах  $P/P_s$ . Кривые на этих рисунках относятся к образцам содержащим в обменном комплексе в основном ионы  $Ca^{2+}$  (кривые 1) и ионы  $Na^+$  (кривые 2).

Ход кривых изотерм десорбции воды типичен для ММ глины. При давлении паров воды  $P/P_s = 0,98$  содержание воды в Na-ММ 46 г в расчете на 100 г сухого образца, в Ca-ММ – около 39 г. При снижении  $P/P_s$  количество связанной воды быстро уменьшается, особенно у Na-ММ. В области низких и средних давлений паров воды содержание  $H_2O$  в образце 1 значительно выше, чем в образце 2. Так при  $P/P_s = 0,05$  содержание  $H_2O$  в Ca-ММ втрое выше, чем в Na-ММ. Такая большая разница объясняется тем, что при низких давлениях паров воды в глине сохраняются только молекулы воды, которые координационно связаны с межслоевыми катионами.



**Рис.1-Структурно-гидратационные характеристики монтмориллонита: А-величины эффекта Мессбауэра от давления паров воды; Б-изотерма десорбции воды; В-межплоскостные расстояния. 1 - Ca-MM, 2 - Na-MM**

Специфика кристаллической структуры ММ выявляется в том, что увеличение степени гидратации и, в первую очередь, числа координационно-связанных межслоевыми катионами молекул воды, возможно лишь при раздвижении силикатных слоев, увеличении межслоевых промежутков по направлению оси с. Этот процесс четко фиксируется методом рентгеновского анализа по величине параметра  $d_{001}$ . Как следует из рисунка 1-В, при  $P/P_s = 0,98$  зафиксированы существенно разные значения параметра  $d_{001}$ : 1,87 нм для Ca-MM глины и 1,58 нм для Na-MM. Если учесть, что диаметр молекулы  $H_2O$  около 0,28 нм, а толщина силикатного слоя 0,94 нм, при указанной влажности толщина гидратно-ионного прослоя у ММ соответствует примерно утроенному диаметру молекулы воды, а Na-MM – лишь удвоенному. При снижении  $P/P_s$  до 0,9 в случае Ca-MM параметр  $d_{001}$  скачкообразно уменьшается до 1,6 нм, а при  $P/P_s = 0,84$  – до 1,57 нм. Близкое значение  $d_{001}$  при последней влажности воздуха наблюдается и у Na-MM. Такому межплоскостному расстоянию (гидратно-ионный прослой толщиной в две молекулы воды) соответствует, исходя из изотермы десорбции, 28-29% молекулярно-связанной воды. При более низких  $P/P_s$  наблюдается резкое различие в величине параметра

d001. От  $P/P_s = 0,65$  (20,5%  $H_2O$ ) и до  $P/P_s = 0,11$  (7%  $H_2O$ ) для Na-ММ фиксируется  $d_{001} = 1,28-1,26$  нм, что соответствует межслоевому промежутку толщиной примерно в одну молекулу  $H_2O$ . Для Са-ММ в широком интервале  $P/P_s$  от 0,90 и до 0,10 наблюдается постепенное снижение величины  $d_{001}$  от 1,6 до 1,5 нм, а при  $P/P_s = 0,05$  – более резкое до 1,43 нм. Такой ход кривой можно объяснить тем, что в большом интервале  $P/P_s$  сохраняются устойчивые аквакатионы  $[Ca(H_2O)_6]^{2+}$ , имеющие диаметр 5,5 нм. Соответственно значение  $d_{001}$  равно  $(9,4 + 5,5) = 1,49$  нм.

При  $P/P_s = 0,71$  для Na-ММ зафиксирован параметр  $d_{001} = 1,42$  нм. Он представляет собой усредненную величину для двух сортов частиц с межслоевыми промежутками, соответствующими образованию гидратно-ионных прослоев толщиной в 0,3 и 0,55 нм и межплоскостными расстояниями в 1,25 и 1,5 нм. У Са-ММ образование гидратно-ионного прослоя толщиной 0,95 нм и  $d_{001} = 1,9$  нм также, по-видимому, начинается при  $P/P_s$  меньше 0,90, но число таких частиц вначале мало и лишь при  $P/P_s$  выше 0,90 (более 33%  $H_2O$ ) резко возрастает. В рассмотренном интервале влажностей глина внешне выглядит как твердое тело, хотя в действительности в ее структуре происходят глубокие изменения.

Метод мессбауэровской спектроскопии (МС) в разработанном нами методическом варианте позволяет обнаружить, что на определенных стадиях гидратации ММ происходит резкое нарушение условий безотдачного резонансного поглощения и испускания гамма-квантов ядрами железа, находящегося в октаэдрах силикатного слоя. Это вызывает скачкообразное изменение величины мессбауэровского эффекта, фиксируемое по площади спектра поглощения.

В общем случае уравнение вероятности безфонных процессов резонансного поглощения (величина мессбауэровского эффекта) выглядит следующим образом [1]:  $f = \exp\left[-\frac{4\pi^2 \langle x^2 \rangle}{\lambda^2}\right]$ , где  $f$  – вероятность резонансного поглощения  $\gamma$ -квантов,  $\langle x^2 \rangle$  – компонента среднего квадратичного смещения ядра в направлении вылета  $\gamma$ -кванта;  $\lambda$  – длина волны  $\gamma$ -квантов. При этом не важен вид движения ядра в области среднего квадратичного смещения, важно, чтобы период колебания ядра был меньше жизни ядра в возбужденном состоянии, а  $\langle x^2 \rangle$  была сравнима с  $\lambda^2$ . Это присуще телам в твердом состоянии. Для высокодисперсных (коллоидных) структур можно записать средний квадрат смещения ядра, резонансно поглощающего  $\gamma$ -квант, в виде двух составляющих:  $\langle x^2 \rangle = \langle x^2 \rangle_y + \langle x^2 \rangle_c$ , где  $\langle x^2 \rangle_y$  – средний квадрат смещения ядра внутри частицы,  $\langle x^2 \rangle_c$  – средний квадрат смещения частицы, вследствие её колебания относительно центра локализации. В кристаллических силикатных слоях монтмориллонита, где резонируют ядра  $^{57}Fe$ , величина  $\langle x^2 \rangle_y$  зависит только от содержания ионов железа в слоях ММ. Но по мере увеличения влажности глины связи между силикатными слоями ослабевают, параметр  $\langle x^2 \rangle_c$  становится все более значимым, и величина  $f$  уменьшается ( $f = f_y \cdot f_c$ ).

Вводится понятие конденсационной, коагуляционной структуры с точки зрения МС. Конденсационная структура, в которой частицы (один или несколько силикатных слоев) проявляют эффект мессбауэра, и коагуляционная, когда связь между частицами ослабляется настолько, что они не проявляют эффект мессбауэра. Соответственно существуют конденсационно↔коагуляционные переходы.

На большом экспериментальном материале показано влияние различных факторов на конденсационно-коагуляционные переходы структуры ММ, бентонитовых и полиминеральных глин, что связано с их технологическими свойствами. На рисунке 1-А видно, что ход кривых  $f' = \varphi(p/p_s)$  коррелирует с изменением влажности глины и величиной  $d_{001}$ . При  $p/p_s = 0,98$  содержание конденсационной фазы в Са-ММ выше в два раза, чем в Na-ММ, хотя раздвижка слоев в нем произошла в большей степени. Это может указывать на более прочные связи между слоями, которые образуют ионы  $Ca^{2+}$ . Уменьшение доли конденсационной фазы у Са формы начинает наблюдаться при  $p/p_s = 0,4$  и в узком интервале  $p/p_s = 0,4-0,5$  уменьшается на 20%, затем площадь до  $p/p_s = 0,8$  и следующий спад на 30%. Для Na-ММ начало уменьшения  $f'$  с  $p/p_s = 0,6$  и дальнейший спад на 70% с небольшой задержкой в области  $p/p_s = 0,8$ .

Интересно, что после насыщения этиленгликолем глины величина  $f'$  оказалась равной 100%, хотя межплоскостное расстояние этого образца – 1,7 нм. При обработке глины молекулы этиленгликоля полностью замещают молекулярносвязанную воду и активно взаимодействуют с поляризованными координационносвязанными молекулами воды. При этом толщина сольватного прослоя этиленгликоля (0,75 нм) значительно превышает диаметр аквакатионов. Однако, последние сохраняют свои локальные положения и обеспечивают прочное сцепление между смежными силикатными слоями. Поэтому в отличие от гидратного прослоя в сольватном прослое этиленгликоля, по-видимому, отсутствует трансляционное движение молекул, нет перехода кинетической энергии на силикатные слои, и не происходит взаимное скольжение последних, глина проявляет свойства твердого тела.

Описанный выше механизм, по-видимому, может быть использован для объяснения процессов, происходящих в бентонитовых глинах при получении буровых растворов и органотфильных бентонитов. При получении буровых растворов основной задачей является повышение дисперсности частиц, что может быть достигнуто заменой межслоевых катионов на  $Na^+$ , в этом случае максимальное содержание коагуляционной

фазы. И, наоборот, в органофильных бентонитах требуется наибольшая гидрофобизация поверхности, что достигается заменой  $\text{Na}^+$  ионов на органические ионы и ведет к повышению конденсационной фазы.

Большой теоретический и практический интерес представляет выявление и контроль фазового перехода структуры коагуляционной в конденсационную при воздействии на глинопорошки давления прессования. На рисунке 2 приведены кривые изменения величины  $f^*$  для исходного и спрессованных глинопорошков при  $P_{\text{пр}} = 140$  и  $280 \text{ кг/см}^2$ .

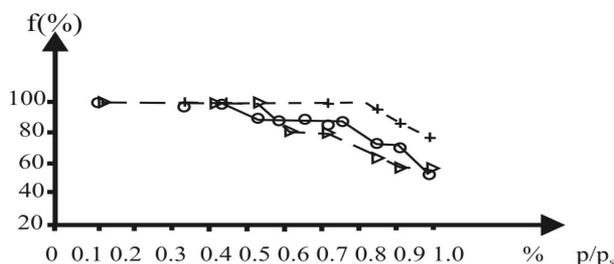


Рис. 2. Влияние давления прессования на ход зависимости  $f^* = F(P/P_s)$ . – исходный порошок, давление прессования  $140 \text{ кг/см}^2$ , + – давление прессования  $280 \text{ кг/см}^2$

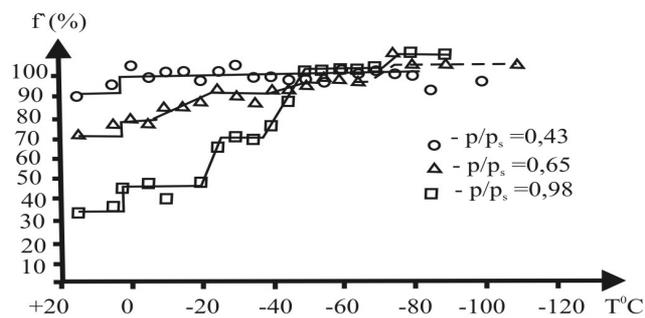


Рис. 3. Влияние температуры замораживания Na-ММ на величину эффекта Мессбауэра

Из рисунка 2 следует, что значение  $f^* = 100\%$  после воздействия давления прессования сохранилось до более высоких  $P/P_s$ : при  $P = 140 \text{ кг/см}^2$  – до 0,58, а при  $P = 280 \text{ кг/см}^2$  – до 0,75. В условиях влажности воздуха  $P/P_s = 0,98$  в образце, подвергнутому более высокому давлению, зафиксировано 75% конденсационной фазы, при среднем давлении – 58% конденсационной фазы, а в исходном образце – 50% конденсационной фазы.

Эффект возрастания доли конденсационной фазы после наложения давления прессования, т.е. твердение и упрочнение всей глиномассы имеет важное прикладное значение. Существенно, что фазовый переход при наложении давления происходит очень быстро даже в объёме кирпича. Это означает, что исходная двухфазная структура является метастабильной. Под воздействием давления прессования колебательное движение и скольжение силикатных слоёв резко тормозятся. Кинетическая энергия микрочастиц переходит на молекулы молекулярносвязанной воды, которая разрушает исходные структуры микроагрегатов и образует новые структуры с повышенной микропористостью.

Вода, заполняя микропоры, приобретает свойства капиллярной жидкости. Это явление используется в технологии керамики из ММ-содержащего глинистого сырья способом полусухого прессования. В результате действия указанного механизма спрессованный сырец обладает повышенной пористостью, а вода пор – меньшей прочностью связей, благодаря чему при быстрой термической сушке изделие не растрескивается.

Активное воздействие молекулярно связанной воды в форме гидратно-ионных прослоёв на величину мессбауэровского эффекта может быть ослаблено и даже полностью исключено при замораживании глиномасс. Съёмку проводили в специальной приставке-криостате к ЯГР-спектрометру. На рисунке 3 приведены кривые для образцов Na-ММ, предварительно выдержанных при трёх значениях:  $P/P_s = 0,43$ ;  $0,65$  и  $0,98$ . Отчётливо видна разница в изменении величины мессбауэровского эффекта в зависимости от исходной влажности при замораживании ММ.

Для образца, выдержанного при  $P/P_s = 0,43$ , медленный рост интенсивности эффекта идёт в широком интервале температур – от  $-2$  до  $-40^\circ\text{C}$ . Для образца, выдержанного при  $P/P_s = 0,65$ , первый участок роста интенсивности эффекта, фиксируется в интервале температур – от  $-8$  до  $-20^\circ\text{C}$ , а выше  $-35^\circ$  идёт постепенное возрастание эффекта до  $-70^\circ\text{C}$ . У образца, выдержанного при  $P/P_s = 0,98$ , все участки подъёма кривой более крутые, и только в интервале от  $-33^\circ$  до  $-37^\circ\text{C}$  и от  $-53^\circ$  до  $-67^\circ\text{C}$  фиксируются горизонтальные линии (постоянство эффекта). Таким образом, для Na-формы менее выражены разграничения отдельных участков почти во всем интервале температур от  $0^\circ$  до  $-55^\circ\text{C}$ . Очевидно, это обусловлено тем, что микрочастицы в основном представлены единичными силикатными слоями. С увеличением влажности глины при понижении температуры происходит постепенное замерзание воды с образованием фазы льда, уменьшение амплитуды колебания соответствующих силикатных слоёв и образование конденсационной структуры.

Для Ca-ММ последнее возрастание  $f^*$  завершается при  $-60^\circ\text{C}$ , а для Na-ММ при  $-50^\circ\text{C}$ . Это возможно объясняется тем, что в глубине многослойных кристаллитов (которые могут образоваться в Ca-ММ, нужен большой потенциал минусовых температур. Несколько участков роста  $f^*$ , видимо, отражают наличие нескольких типов микрочастиц с разным числом силикатных слоёв.

На основе проведенных исследований разработана методика, позволяющая подобрать оптимальные условия прессования для различных полиминеральных глин [2].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Суздаев И.П. Динамические эффекты в гамма-резонансной спектроскопии. – М.: изд. Атомиздат, 1979.
2. А.с. № 1665798. Способ оценки качества глины // Эйриш М.В., Пермяков Е.Н., Гонюх В.М., Тарасевич Б.П.. Заявл. 12.01.89 г. Оpubл. 22.03.91 г.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ АСПЕКТОВ ПОЛУЧЕНИЯ ПИГМЕНТОВ ИЗ ЖЕЛЕЗОКСИДНОГО ПРИРОДНОГО СЫРЬЯ

*Губайдуллина А.М., Лыгина Т.З., Власов В.В., Халепи Л.В., Трофимова Ф.А.*

ФГУП «ЦНИИГеолнеруд», г. Казань

Группа железооксидных соединений, окраска которых обусловлена наличием в их составе оксидов и гидроксидов железа, включает желтые, красные, черные пигменты, получаемые переработкой природных руд и синтетическим путем. Термин «пигмент» является правомерным, как для исходного необработанного сырья (руды), так и для полученных путем различной переработки продуктов, поэтому, как правило, термины «железооксидные соединения», «болотные железооксидные руды (БЖР)» и «пигменты» рассматриваются как синонимы. Синтетические железооксидные пигменты получают из солей осаждением или прокаливанием, а также путем окисления металлического железа.

В настоящее время в самостоятельном виде установлены и описаны следующие минеральные формы оксидов и гидроксидов железа: гетит, лепидокрокит, ферригидрит, ферроксицит, акагенит, гематит, магнетит, маггемит.

Анализ рынка пигментов показывает, что в настоящее время в РФ отсутствуют крупные производители железооксидных пигментов, и практически вся лакокрасочная промышленность ориентирована на импортное сырье, приобретение которого оценивается во многие десятки миллионов долларов США. В тоже время, опыт работы в этой области показывает, что на основе природных минеральных образований могут быть получены высококачественные пигменты. Это делает технологии получения пигментов из минерального сырья перспективными и исследования в этой области актуальными.

На технологии переработки железооксидных соединений влияют малейшие тонкости фазового состава, наличие примесей, дефекты кристаллической структуры, степень дисперсности и аморфности всех входящих в природные соединения фаз. Так, повышенное содержание квазикристаллических (аморфных) фаз приводит к получению пигментов с более низкими техническими характеристиками (типа охра). С учетом того обстоятельства, что основной стадией переработки природных пигментов является обогатительный обжиг, немаловажным аспектом становится изучение температурного воздействия на структурные и фазовые характеристики. Выявление взаимосвязи температура – структура – состав позволяет осуществить прогнозную оценку сырья и предложить оптимальные способы их переработки.

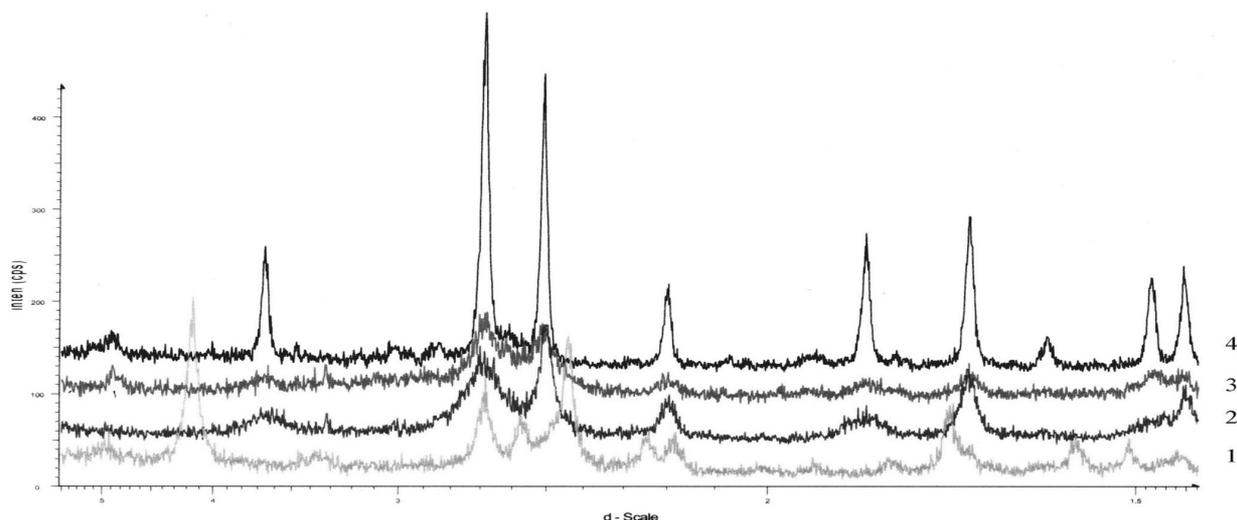
Гидроксиды железа при нагревании до определенных температур претерпевают необратимые фазовые превращения. Внимание к изучению фазовых превращений водных оксидов железа обусловлено, во-первых, широким распространением гидроксидов в природе, во-вторых, многообразием физико-химических процессов и, в-третьих, с определенными трудностями их диагностики.

При изучении фазовых превращений гидроксидов железа, происходящих в результате поэтапного, с интервалом 100°C (выборочно – 50°C) обжига до 900°C нами применялись различные виды анализа: рентгенографический, термические методы, мессбауэровская спектроскопия и другие.

Материалом для экспериментальных исследований послужили образцы железооксидных руд месторождений Калининское, Такерманское, Байларское и Шабизбашское Республики Татарстан. Эти руды по минеральному составу могут быть подразделены на два основных типа. К первому относятся руды Калининского и Такерманского, ко второму – Байларского и Шабизбашского месторождений.

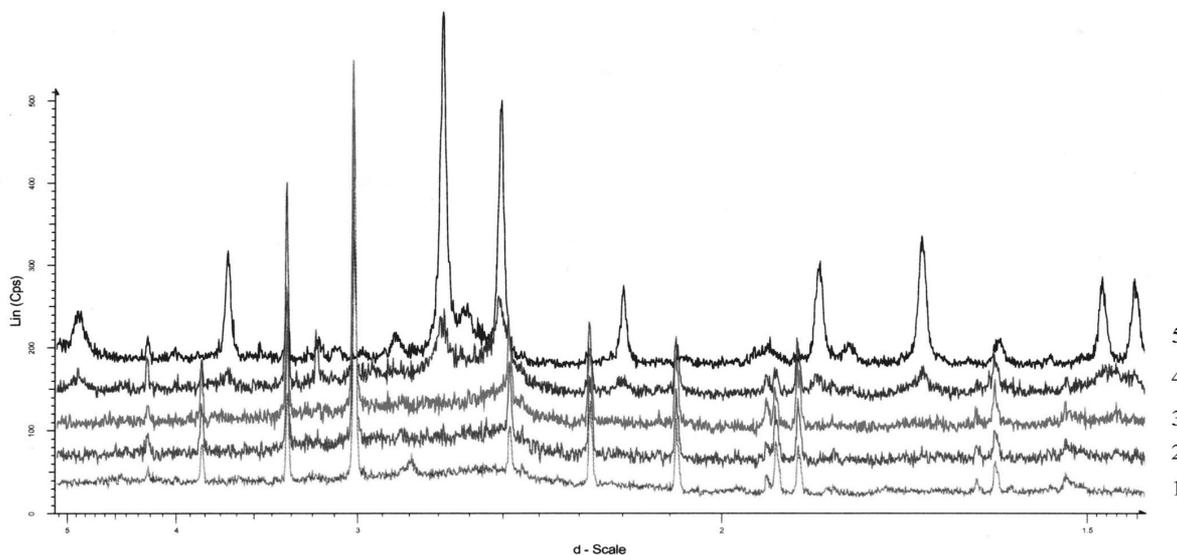
Руды первого типа состоят в основном из гетита ( $\alpha$ -FeOOH), содержание которого не менее 60% масс. и органического вещества. Гетит является относительно хорошо окристаллизованным. В некоторых образцах присутствуют незначительные примеси силикатных и карбонатных минералов.

Руды второго типа отличаются различными вариациями содержания оксид-гидроксид железистых минералов, их структурным состоянием, присутствием органического вещества, карбонатов (кальцит, сидерит, кварца). Железистая составляющая сложена полуаморфным веществом, дифракционная картина которого характеризуется присутствием слабых размытых гало с максимумами ~ 0,42; 0,25; 0,22; 0,20; 0,17 и 0,15 нм, относящимися к слабо кристаллизованному тонкодисперсному гетиту и ферригидриту (рис. 2). Дифрактограммы получены на дифрактометре D8 ADVANCE .



**Рис. 1.** Обзорная рентгенограмма образца Калининского месторождения при постадийном обжиге (I тип): 1 – исходный образец; после термической обработки: 2 – 400°C; 750°C; 4 – 900°C

Термическая обработка при 100°C и 200°C во всех типах железоксидных соединений не приводит к заметным фазовым изменениям. В результате обжига начиная с 300°C в рудах первого типа гетит трансформируется в разупорядоченный, плохо окристаллизованный гематит [1], сохраняющийся до температуры 750°C, после прокаливания при 900°C образуется хорошо окристаллизованный гематит (рис. 1). На рентгенограммах руд второго типа, прокаленных при 300°C исчезает рефлекс ~0,42 нм, относящийся к гетиту, рефлексы ферригидрита остаются неизменными до 600°C, а при 750°C образуется разупорядоченный гематит, переходящий при 900°C в хорошо окристаллизованный гематит (рис. 2).



**Рис. 2.** Обзорная рентгенограмма образца железоксидных руд Байларского месторождения при постадийном обжиге (II тип). 1 – исходный образец; после термической обработки: 2 – 300°C; 3 – 500°C; 4 – 750°C; 5 – 900°C

Наличие в составе гидроксидов железа связанной воды относится к числу их характерных особенностей. При этом необходимо учитывать присутствие в их составе не только адсорбированной воды, но и капиллярной воды, механически захваченной мицеллами в ходе роста кристаллов FeOОН. Наконец, одним из важнейших компонентов структуры кристаллических гидроксидов является так называемая конституционная вода, входящая в состав кристаллической решетки. Поэтому принципиально важным для получения гематита является вопрос об оптимальных режимах обезвоживания. На рисунках 3–4 представлены термические кривые (ТГ, ДТГ, ДСК) для образцов руд первого и второго типов при скорости нагрева 10К/мин. Исследование термического поведения проводилось на синхронном термоанализаторе СТА-409 PC Luxh (Германия, фирма Netzsch).

По результатам исследований методами динамической термogrавиметрии, дифференциального термogrавиметрического метода и сканирующей калориметрии были выделены следующие термические эффекты: удаление адсорбционной и слабосвязанной воды (80–200°C), накладывающиеся эффекты: эндотермический эффект дегидратации гидроксида железа и экзотермический эффект, соответствующий выгоранию органического вещества (180–610°C).

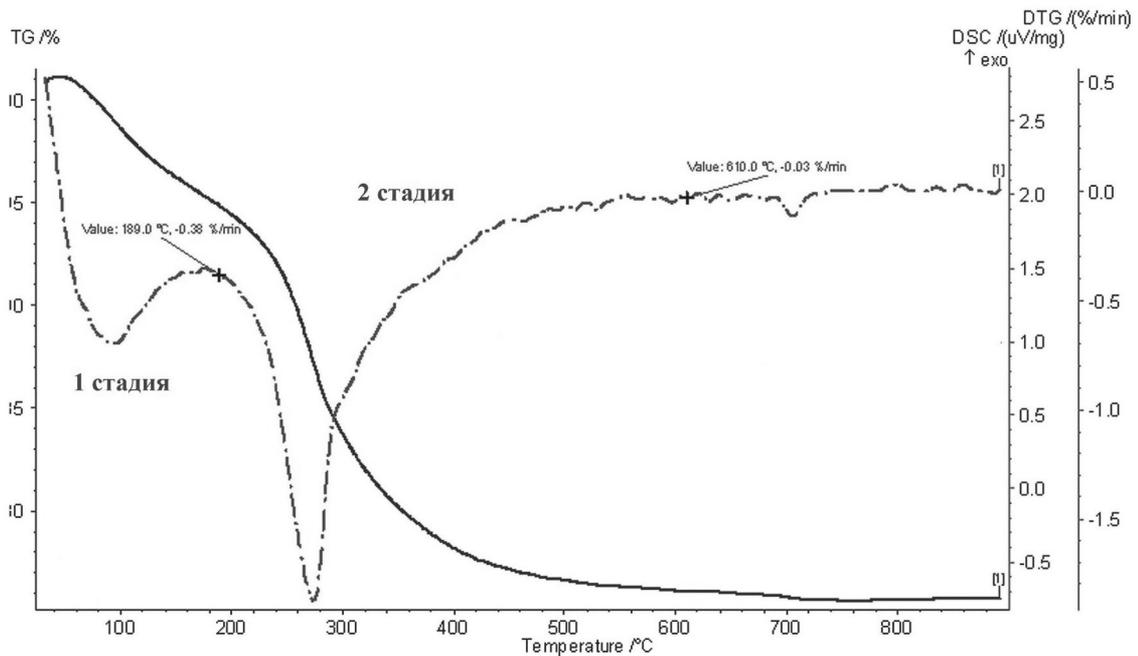


Рис. 3. Термические (ТГ, ДТГ, ДСК) кривые образца железоксидной руды I типа (скорость нагрева 10 град/мин)

На рисунке 4 представлены термические кривые для образца руды Байларского месторождения. Для этого типа кроме перечисленных выше термических эффектов регистрируется эндотермический эффект в интервале температур 680–820°C, свидетельствующий о наличии карбонатов и соответствующий процессу их диссоциации.

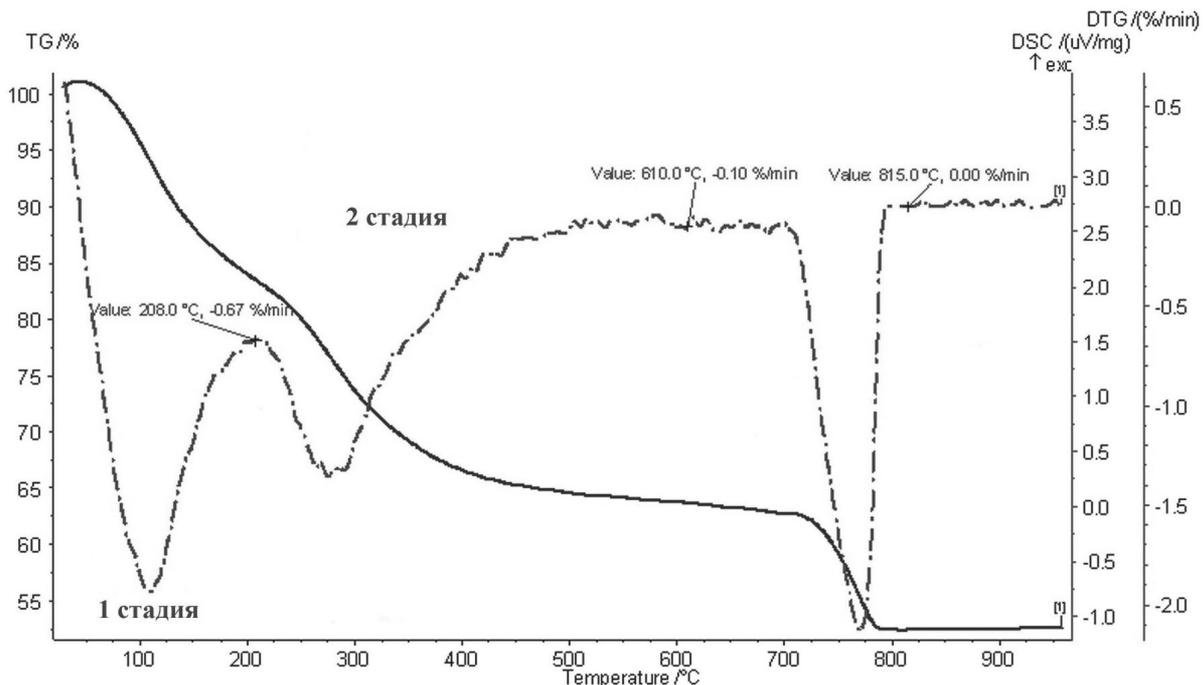
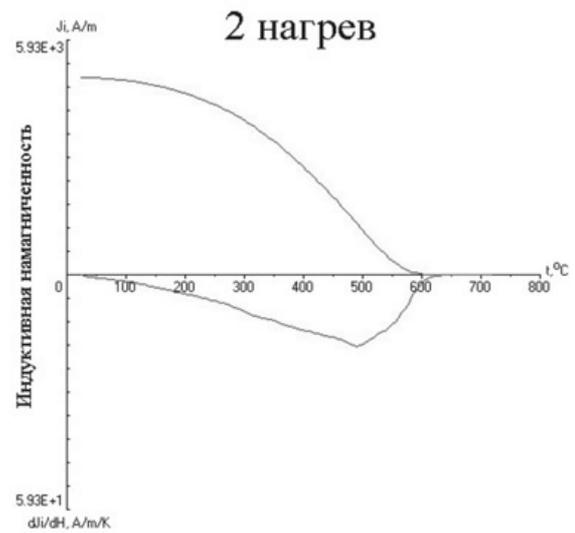
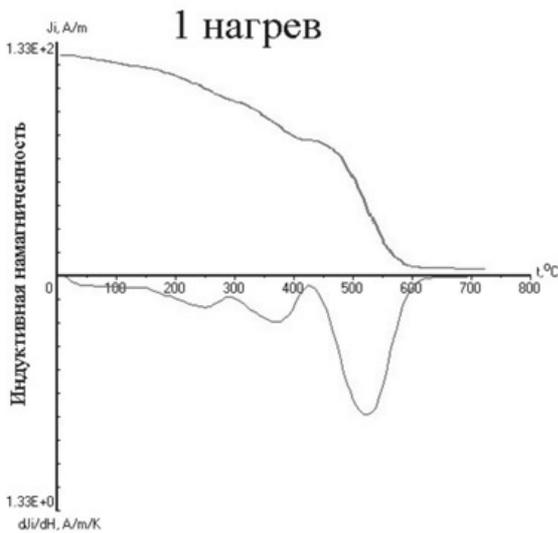


Рис. 4. Термические (ТГ, ДТГ, ДСК) кривые образца железоксидной руды II типа (скорость нагрева 10 град/мин)

Применение метода дифференциального терромагнитного анализа (ДТМА) позволило детализировать как минеральный состав исходных руд, так и процессы фазовых переходов железосодержащих минералов. Особенно это касается микросодержаний железосодержащих фаз, поскольку чувствительность метода позволяет обнаруживать содержание вещества при концентрации последнего менее 1% [2]. Исследования проводились по индуцированной намагниченности на авторегистрирующих крутильных весах, основанных на методе Фарадея. По данным ДТМА, изученные железокислые руды, кроме гематита и ферригидрита, содержат такие минеральные фазы как лепидокрокит ( $\gamma\text{-FeOOH}$ ), сидерит, которые в процессе диссоциации через промежуточный маггемит ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) окисляются до гематита (рис. 5).

а) I тип



б) II тип

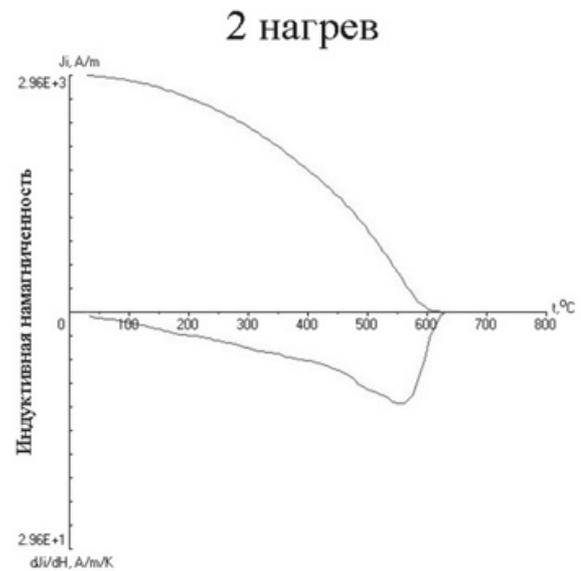
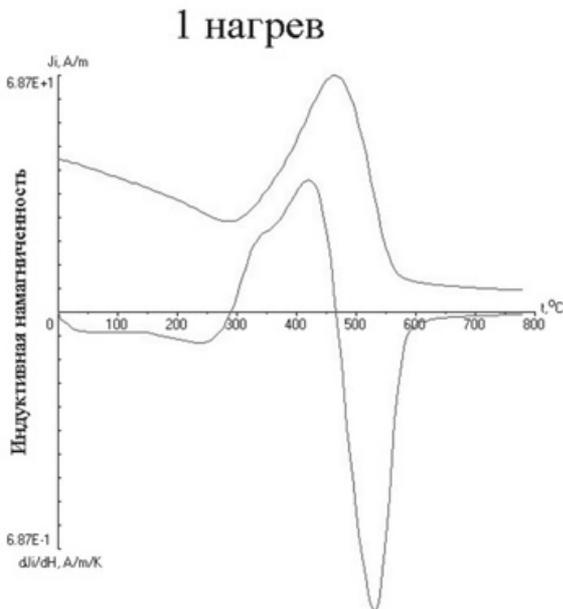
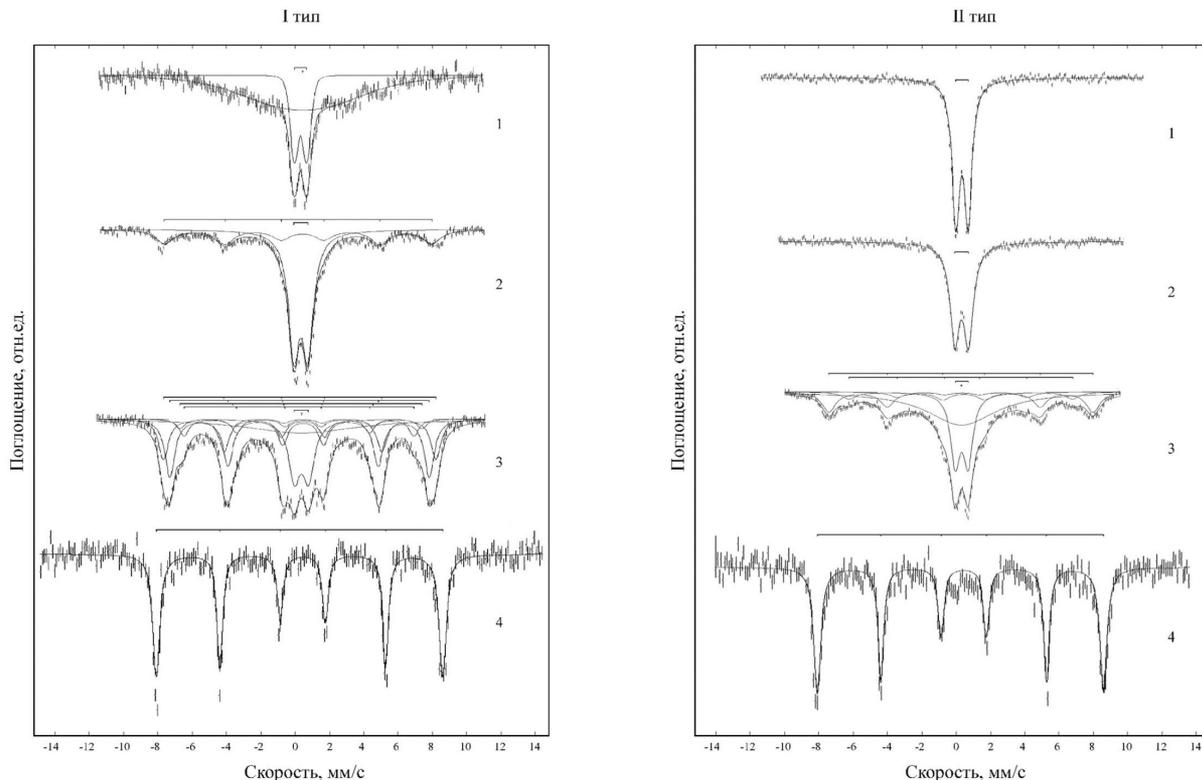


Рис. 5. Кривые ДТМА болотных железных руд. а – I тип; б – II тип

Проведенные нами мессбауэровские исследования на мессбауэровском спектрометре NP-255, показали (рис.6), что исходная руда Калининского месторождения (I тип) представляет собой смесь гидроксидов железа, находящихся в тонкодисперсном суперпарамагнитном состоянии [3]. Выделяются две компоненты, одна из которых соответствует кристаллическому гетиту, а вторая – аморфной фазе состава  $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ , где  $n > 1$ . Нагревание при  $400^\circ C$  приводит к увеличению нестехиометричности. Величина квадрупольного расщепления центрального парамагнитного дублета возрастает. Это свидетельствует о том, что образование частиц гематита происходит через промежуточную фазу маггемита  $\gamma-Fe_2O_3$ . Зарождающиеся частицы маггемита и гематита имеют нанокристаллические размеры. При  $750^\circ C$  количество гематита возрастает от 60% до 84%, при  $900^\circ C$  все гидроксидные формы железа переходят в гематит. Руды II типа по данным мессбауэровского метода сложены аморфным веществом нестехиометрического состава. В отличие от руд I типа, образование крупных агрегатов гематита происходит лишь на стадии нагрева при  $750^\circ C$ . Процесс перехода гетита в гематит также происходит через промежуточную фазу маггемита.

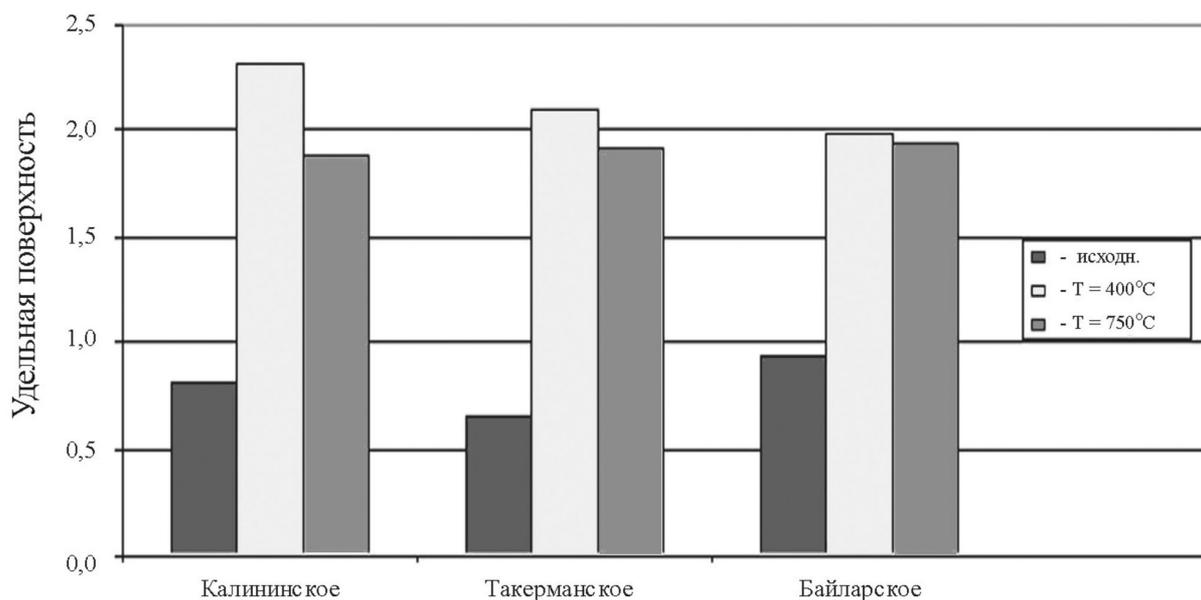


**Рис. 6. Мессбауэровские спектры железокислой руды I и II типа. 1 – исходный образец; после температурной обработки: 2 –  $400^\circ C$ ; 3 –  $750^\circ C$ ; 4 –  $900^\circ C$**

При термической обработке в рудах происходят не только фазовые и структурные превращения, но меняется также гранулометрический состав (рис. 7). Распределение частиц по размерам и удельную поверхность определяли с помощью лазерного микроанализатора частиц «Analizette-22».

Так, в результате обжига для первого технологического типа при  $400^\circ C$  увеличивается содержание тонких фракций (0,05–0,02 и 0,02–0,01 мм) и увеличивается удельная поверхность. Учитывая результаты рентгенографического анализа этот процесс можно объяснить выгоранием и удалением примесей при термической обработке руд и появлением зародышей кристаллического гематита. Значительное увеличение удельной поверхности также подтверждает увеличение дисперсности материала всех изученных образцов. Последующий обжиг при  $750^\circ C$  в течение 1 ч приводит к некоторому снижению удельной поверхности, что в свою очередь можно объяснить дальнейшей кристаллизацией гематита и укрупнением его частиц.

Таким образом, проведено исследование особенностей состава, структуры и морфологии железокислых природных соединений. Выявлено, что в интервале температур  $100\text{--}900^\circ C$  в результате термического воздействия происходят сложные фазовые и структурные превращения стабильных и лабильных гидроксидов железа в устойчивые оксидные формы; при этом указанные превращения характеризуются строго индивидуальной спецификой, предопределяющей выбор оптимальных путей технологической переработки этого вида сырья. Анализ результатов данного исследования и предыдущих наших работ позволили предложить принципиальную технологическую схему обжига железокислых природных соединений. Согласно этой схеме сырье первого типа следует обжигать при температуре  $730 \pm 20^\circ C$ , а второго – при температуре  $910 \pm 20^\circ C$ .



**Рис. 7. Гистограммы изменения удельной поверхности в зависимости от температурного воздействия для образцов железоксидных пигментов различных месторождений**

Продукт, полученный из сырья Калининского и Такерманского типа – пигмент типа сурик – характеризуется следующими показателями: маслосмкость 15–28 г/100 г, укрывистость –20–35 г/м. Продукт, полученный из сырья Байларского и Шабизбашского типа – пигмент типа охра – характеризуется показателями: 25-43/100г; 80–100 г/м<sup>2</sup> соответственно.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification / edit.by G.W. Brindley, G.Brown. Min.Soc., London, 1980. P. 362–376.
2. Буров Б.В., Ясонов П.Г. Терромагнитный анализ горных пород. Казань: Изд-во Казан. гос. ун-та, 1979. 160 с.
3. Карпачевский Л.О., Бабанин В.Ф., Гендлер Т.С., Опаленко А.А., Кузьмин Р.Н. Диагностика железистых минералов при помощи мессбауэровской спектроскопии // Почвоведение. 1972. № 10. С. 110–120.

## АНАЛЬЦИМСОДЕРЖАЩИЕ ПОРОДЫ ТИМАНА КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫЙ ИСТОЧНИК ПОЛУЧЕНИЯ АЛЮМИНИЕВОГО СЫРЬЯ

**Котова О.Б., Шушков Д.А.**

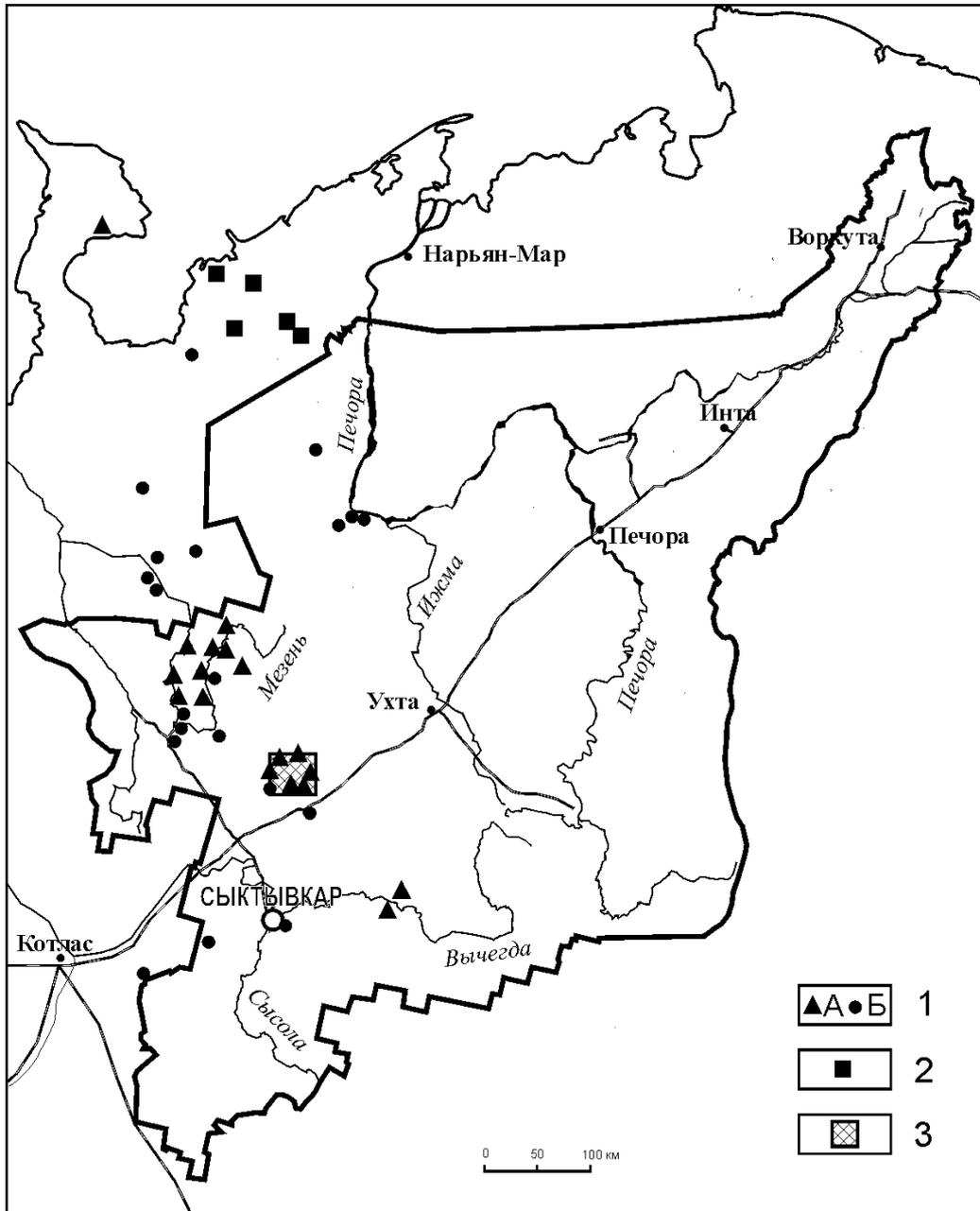
ИГ Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар

К одной из важных задач развития минерально-сырьевого сектора Республики Коми относится формирование базы для алюминиевой промышленности. Основным сырьем для алюминиевой промышленности являются бокситы республики. Вследствие конечности запасов бокситов (подсчитано, что бокситового сырья Средне-Тиманского рудника хватит примерно на 36 лет) в сферу научного исследования и промышленного применения вовлекается небокситовое глиноземсодержащее сырье – нефелины, алуниты, глины (каолины) и цеолиты.

То, что кислотная обработка цеолитов приводит к их деалюминированию, нам представляется весьма интересным.

Вопрос о получении алюминиевого сырья из цеолитов неоднократно поднимался в отечественной и зарубежной литературе. В.И. Будников и др. [1, 2, 3], отмечали, что проблему получения алюминия можно решить с использованием лейцита  $K(AlSi_2O_6)$ . Этот минерал такого же структурного типа (ANA), как и анальцим. Имеются сведения о том, что в Италии в 30-е годы на лейцитах работал завод, дававший 10 тыс. т глинозема в год. Причем рентабельным оказывалось производство, использующее породы с содержанием лейцита 20–30%.

Что касается аналцимсодержащих пород, то необходимо отметить, что они достаточно широко распространены на Тимане и Притиманье (рис. 1). В результате многолетних исследований выявлено значительное распространение осадочных аналцимсодержащих отложений на Тимане и высокое содержание цеолита (до 80%). Б.А. Осташенко [3] во второй половине прошлого века в Республике Коми выделена Тиманская цеолитоносная провинция площадью около 150000 км<sup>2</sup>.



**Рис. 1. Цеолитопоявления Европейского Северо-Востока [3].**

- 1 – цеолиты в верхнепермских отложениях (А – коренные выходы, Б – в скважинах);
- 2 – цеолиты в базальтах; 3 – Коинская площадь

В пределах провинции наиболее изученной является Коинская цеолитоносная площадь (рис. 2). На данной территории сотрудниками ООО «Комигеология» проведены ревизионные работы. Геологическая изученность площади соответствует среднемасштабной геологической съемке, однако в отношении аналцимонности она исследована неравномерно. На площади известно около 10 аналцимопроявлений. Прогнозные ресурсы Коинской площади по данным ООО «Комигеология» категории P<sub>1</sub> составляют около 600 млн. т, категории P<sub>2</sub> – порядка 1 млрд. 500 млн. т.

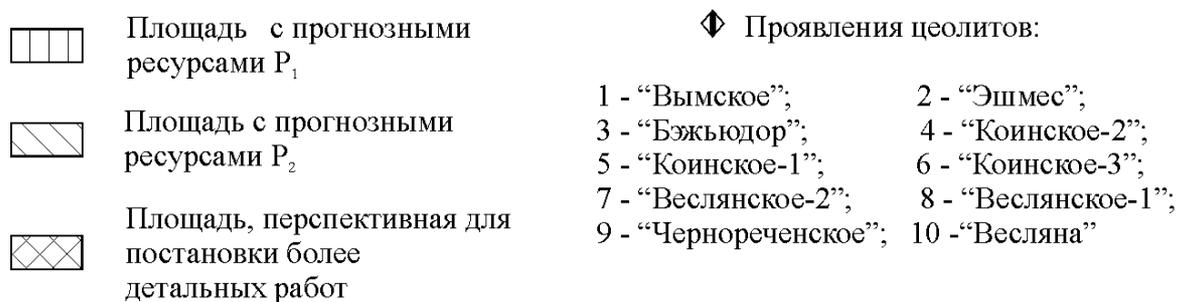
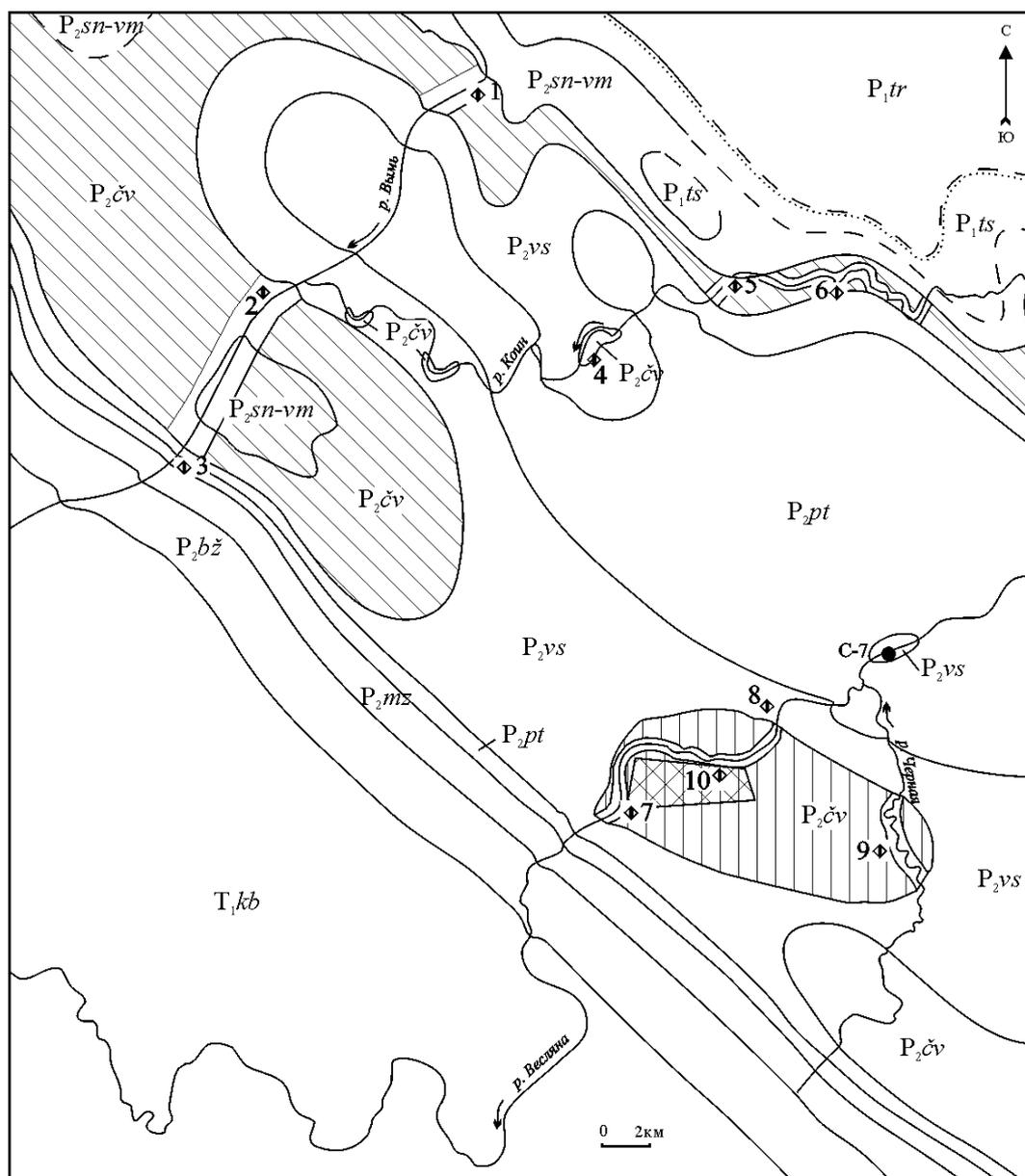
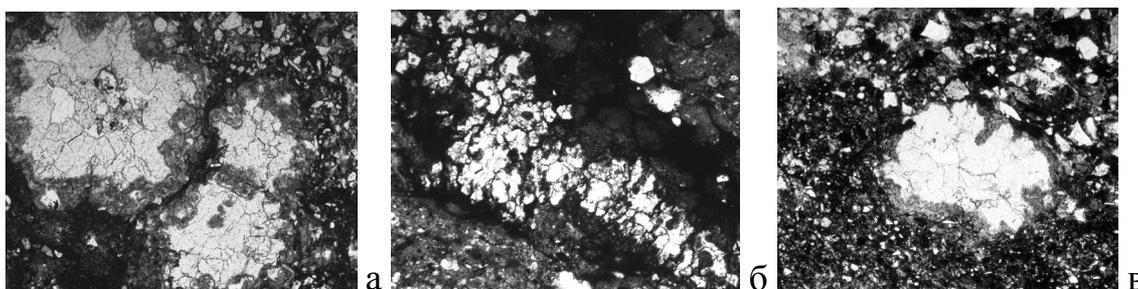


Рис. 2. Схема оценки прогнозных ресурсов альцимсодержащих пород Коинской площади.  
Составили В.М. Капитанов, А.Н. Игнатьев и др., ООО «Комигеология» (2005 г)

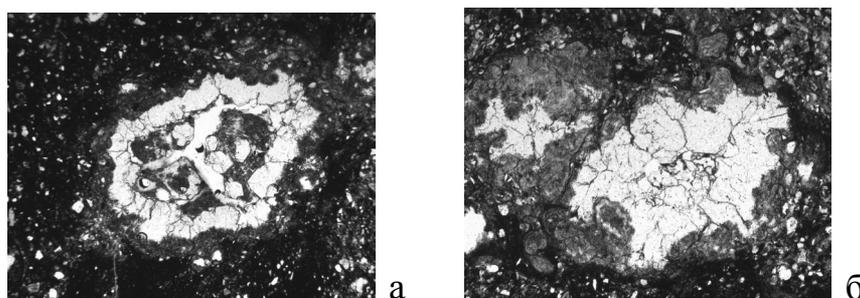
Альцимсодержащие породы представлены верхнепермскими аргиллитами и алевролитами. Анализ минерального состава показал, что породы характеризуются высоким содержанием глинистых минералов (от 50 до 70%), которые пропитаны оксидами и гидроксидами железа. Также присутствуют кварц (10–30%), альцим (1–30%), полевые шпаты (2–10%), карбонаты (2–5%), пирокластический материал [4].

Цеолитовая минерализация по нашим данным представлена анальцитом  $\text{Na}_{16}[\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ . Анальцит на дифрактограммах диагностирован по серии рефлексов ( $d$ , Å): 5,58 (211); 4,83 (220); 3,65 (321); 3,42 (400); 2,92 (322); 2,79 (422); 2,683 (431); 2,491 (521); 2,417 (440) и находится в соответствии с типичными анальцитами [5]. Согласно методике И. В. Пекова с соавторами [6] установлено, что анальцит имеет кубическую сингонию, параметры элементарной ячейки  $a = 13,670 \pm 0,005$  Å,  $V = 2566,20$  Å<sup>3</sup>.

В породе анальцит встречается в виде изометричных кристаллов, микроолитовых стяжений, микрожеодных агрегатов или цемента. Анальцитовые агрегаты инкрустируют полости, а также выполняют микротрещины в породе (рис. 3). Под микроскопом в шлифах четко прослеживаются разные стадии заполнения анальцитом пустот. На рис. 4 а видно, что мелкокристаллический агрегат анальцита инкрустирует полости, а на рис. 4 б наблюдается полностью выполненная им полость в породе. Как правило, анальцитовый агрегат имеет разную структуру. Отмечаются как тонкокристаллические агрегаты анальцита с размером кристаллов менее 0,01 мм, так и среднекристаллические с размером кристаллов около 0,5 мм. Содержание анальцита в породе варьирует от 1 до 30%.



**Рис. 3. Формы выделения анальцитовых агрегатов: а – анальцитовые агрегаты сложной формы, выполняющие полости; б – анальцитовый агрегат, выполняющий трещину в породе; в – анальцитовый агрегат, выполняющий полость. Параллельные николи. Увел. 200. Изображения получены с помощью поляризационного микроскопа Leica RD DM (ВИМС, г. Москва)**



**Рис. 4. Различные стадии заполнения пустот анальцитовыми агрегатами: а – инкрустации полости агрегатами анальцита; б – агрегаты анальцита замешают полость. Параллельные николи. Увел. 200. Изображения получены с помощью поляризационного микроскопа Leica RD DM (ВИМС, г. Москва)**

Алюминий входит в состав кристаллической решетки как анальцита, так и глинистых минералов. Поэтому представлялось интересным рассматривать источником алюминия не только анальцитом, но и породу в целом.

По величине отношения Si/Al анальцит относится к группе низкокремнистых цеолитов, т.е. содержит достаточно большое количество алюминия. Содержание глинозема ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) в анальците составляет от 19 до 21%, в породе от 13 до 18% [7].

Как упоминалось выше, при кислотной обработке из кристаллической решетки анальцита может быть выведена часть атомов алюминия без разрушения самого каркаса минерала. Это способствует увеличению адсорбционной и ионообменной емкости, улучшению каталитических свойств. В тоже время деалюминирование анальцита позволяет рассматривать его в качестве небокситового сырья для производства алюминия.

Для выделения анальцитового концентрата из породы нами была разработана схема обогащения. Она включает следующие операции: дезинтеграция, классификация, ультразвуковая обработка, магнитная сепарация (рис. 5). С помощью данной схемы обогащения получен концентрат с содержанием анальцита 95% [4].



**Рис. 5. Технологическая схема обогащения анализимсодержащих пород**

Нами проведен ряд экспериментов для изучения возможности извлечения алюминия из анализима в кислотный раствор (табл. 1) в зависимости от различных параметров (время обработки, концентрация кислоты). Наибольшее количество  $Al_2O_3$  (более 50%) выделено с помощью 10%  $H_2SO_4$  (время обработки 120 ч.). Более 40%  $Al_2O_3$  выведено в раствор при воздействии 3%  $HCl$  (время обработки 72 ч.) и 10%  $H_2SO_4$  (время обработки 24 ч.) соответственно. Проведенные нами эксперименты показали, что количество выделенного  $Al_2O_3$  имеет сложный характер зависимости от этих параметров.

*Таблица 1*

Изменение химического состава анализима при обработке соляной и серной кислотами

Реагент	Концентрация, %	Время, ч	Масса пробы, г	Крупность, мм	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$Na_2O$
Без обработки					66,48	19,73	13,72
HCl	2%	0,12	0,2	-0,4+0,2	66,1	19,77	14,13
	2%	0,5	0,2	-0,4+0,2	67,05	18,81	13,59
	2%	72	0,1	-0,4+0,2	69,69	15,7	14,61
	3%	72	0,1	-0,4+0,2	80,4	11,1	8,5
	5%	24	0,1	-0,05	76,47	13,48	8,17
	5%	120	0,1	-0,05	74,03	13,49	12,41
	7%	0,5	0,2	-0,4+0,2	69,19	18,38	12,41
	конц.	1	0,1	-0,4+0,2	69,54	19,05	11,09
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	конц.	48	0,1	-0,4+0,2	79,88	13,63	6,41
	2%	0,5	0,2	-0,4+0,2	69,49	19,23	10,93
	10%	0,5	0,2	-0,4+0,2	77,52	17,86	4,57
	10%	24	0,1	-0,05	79,42	11,27	6,8
	10%	120	0,1	-0,05	83,65	9,7	6,1
	конц.	1	0,1	-0,4+0,2	69,2	17,44	13,28
	конц.	48	0,1	-0,4+0,2	71,4	16,7	11,69

Примечание: рентгено-флуоресцентный силикатный анализ, аналитик С.Т. Неверов.

Анальцимсодержащие породы также подвергались кислотной обработке. В первом случае в раствор перешло около 45% оксида алюминия, во втором – около 20% (табл. 2). Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что анальцимсодержащие породы также можно использовать в качестве сырья для получения алюминия.

Таблица. 2

Изменение химического состава анальцимсодержащей породы при обработке соляной кислотой

Компонент	пр. № 551		пр. № 58603	
	без обработки	5% HCl, 120 ч.	без обработки	5% HCl, 120ч.
SiO <sub>2</sub>	55,52	61,452	63,6	62,821
TiO <sub>2</sub>	0,94	1,352	0,96	–
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,71	9,856	13,98	11,135
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,91	12,478	6,17	11,332
MnO	0,05	0,043	0,02	0,051
MgO	1,43	–	0,8	0,6
CaO	0,6	0,258	2,08	1,327
K <sub>2</sub> O	1,36	1,085	1,55	2,456
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,07	0,087	0,79	0,052
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,02	0,036	0,01	0,017
NiO	0,01	–	–	–
ZnO	0,01	–	–	–
Rb	0,01	–	0,01	0,009
Sr	0,01	–	0,02	–

Примечание: рентгено-флюоресцентный силикатный анализ, аналитик С.Т. Неверов.

Кроме того, нами разработан способ очистки питьевой воды р. Вычегда с использованием анальцимсодержащей породы [8]. Порода была модифицирована с помощью прокаливания. Это позволило увеличить сорбционные свойства и удалить органические вещества. Установлено, что кварцевый песок и анальцимсодержащая порода примерно одинаково уменьшают цветность и мутность воды (рис. 6, 7). Однако анальцимсодержащая порода значительно лучше снижает содержание железа в воде и уменьшает перманганатную окисляемость (рис. 8, 9). Таким образом, анальцимсодержащие породы могут быть использованы как природные адсорбенты для очистки питьевой и сточной воды.

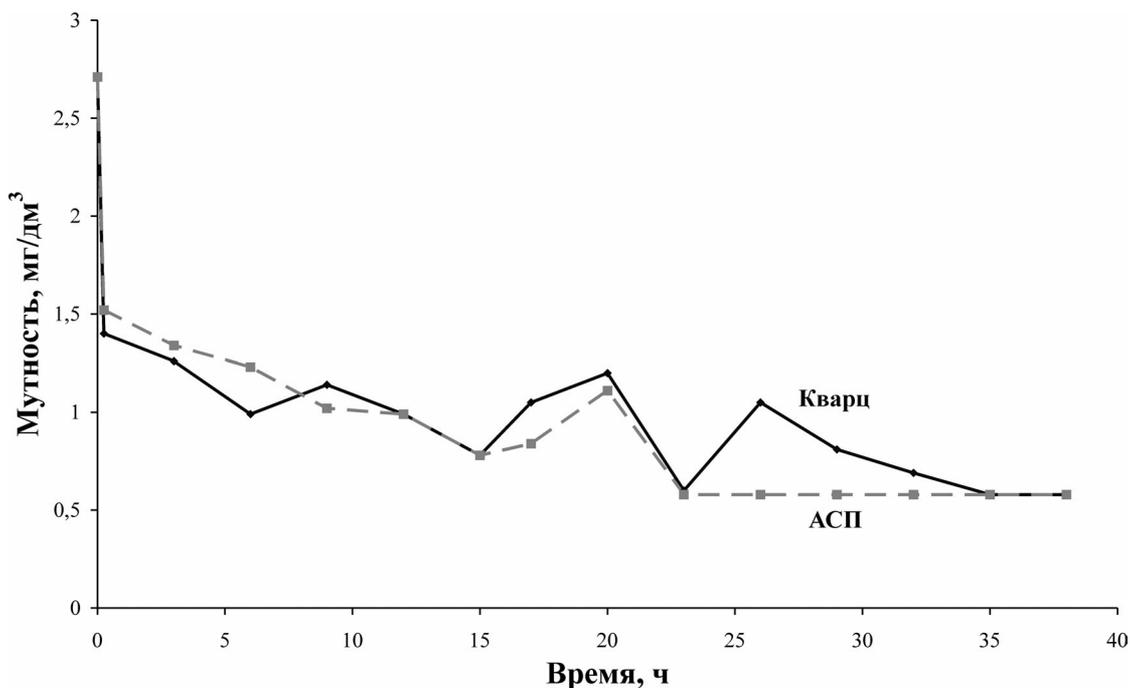


Рис. 6. Мутность воды при пропускании через анальцимсодержащую породу (АСП) и кварцевый песок

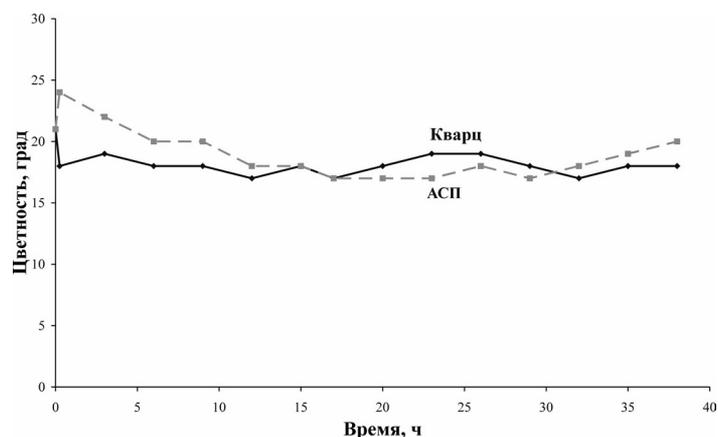


Рис. 7. Цветность воды при пропускании через анальцимсодержащую породу (АСП) и кварцевый песок

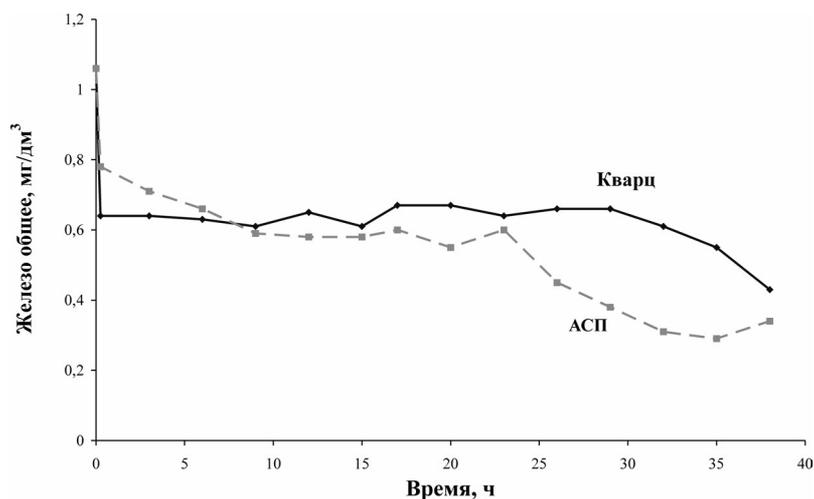


Рис. 8. Содержание железа (общее) при пропускании через анальцимсодержащую породу (АСП) и кварцевый песок

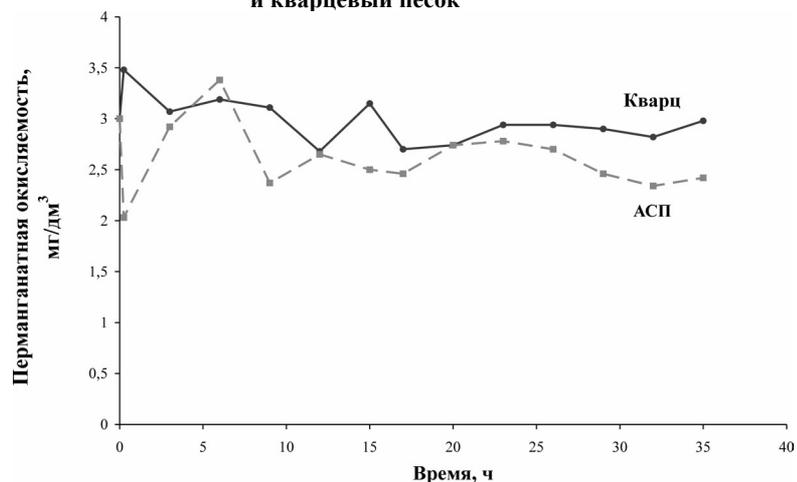


Рис. 9. Перманганатная окисляемость при пропускании через анальцимсодержащую породу (АСП) и кварцевый песок

По своим характеристикам анальцимсодержащие породы Тимана могут применяться в различных сферах хозяйственной деятельности, например:

- при утилизации отходов на животноводческих комплексах и птицефабриках, с производством высококачественных органо-минеральных гранулированных удобрений с пролонгированным действием;
- в качестве добавки в рационы в животноводстве и птицеводстве для стимуляции прироста живого веса, продуктивности и повышения сохранности молодняка;

- в качестве мелиоранта для улучшения структуры почв, повышения урожайности, как в открытых, так и в закрытых грунтах;
- в качестве сырья для производства строительной и некоторых видов электротехнической керамики [9].

Проведенные исследования показали перспективы использования анальцимсодержащих пород в прикладных целях, например, они могут применяться в качестве природных сорбентов для очистки питьевой и сточной воды, в сельском хозяйстве, а также их можно рассматривать как потенциальный источник получения алюминиевого сырья.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Keller W.D. Analcime in the Popo Agie member of the Chugwater formation // Journal of Sedimentary Petrology. 1952. Vol. 22, №. 2. P. 70–82.
2. Будников В.И., Горовцев И.Ф., Резанова Н.М. и др. Цеолиты Тунгусской синеклизы – возможный источник получения алюминия // Проблемы геологии алюминиевого сырья Сибири: Тр. СНИИГТИМС. Новосибирск, 1977. Вып. 256. С. 88–92.
3. Остащенко Б.А. Проблема цеолитов Тимана. Сыктывкар, 1984. 20 с. (Научные рекомендации – народному хозяйству / Коми НЦ УрО РАН; вып. 49).
4. Шушков Д.А., Котова О.Б., Капитанов В.М. и др. Анальцимсодержащие породы Тимана как перспективный вид полезных ископаемых // Научные рекомендации – народному хозяйству // Коми научный центр УрО РАН; вып. 123. Сыктывкар, 2006. 40 с.
5. Семушин В.Н. Рентгенографический определитель цеолитов. Новосибирск: Наука, 1986. 128 с.
6. Пеков И.В., Турчкова А.Г., Ловская Е.В. и др. Цеолиты щелочных массивов. М.: Ассоциация «Экост», 2004. 168 с.
7. Котова О.Б., Ожогина Е.Г., Шушков Д.А. и др. Особенности вещественного состава анальцимсодержащих пород Тимана // Вестник Института геологии. 2003. № 8. С. 8–10.
8. Патент № 2296718 RU. МПК C02F 1/28, C02F 1/64, C02F 103/04. Способ очистки воды // Шушков Д.А., Котова О.Б., Пальшин И.П.. Оpubл. 10.04.2007, бюл. № 10.
9. Керамика на основе анальцимсодержащих пород // Голдин Б.А., Гришин Д.Н., Клочкова И.В. и др. // Научные доклады Коми НЦ УрО РАН; вып. 108. Сыктывкар, 1994. 12 с.

## ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КОМПЬЮТЕРНОЙ СИСТЕМЫ АНАЛИЗА ИЗОБРАЖЕНИЙ И МЕТОДОВ ИСПЫТАНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДЛЯ ОЦЕНКИ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПЕРЕРАБОТКИ РУД И ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ

*Шадрунова И.В., Концева Н.В., Колодежная Е.В., Ефимова Ю.Ю.*

ГОУ ВПО «Магнитогорский государственный технический университет»

Накопленный за последние десятилетия опыт изучения различных видов полезных ископаемых показывает, что применение комплекса современных минералого-аналитических методов исследования обеспечивает решение практически всех задач по прогнозной технологической оценке горных пород, руд и техногенного сырья от прогнозирования до обоснования схем их переработки. Одной из важнейших проблем современности является оценка качества и технологических свойств минерального сырья, позволяющая уже на ранних стадиях, а также при геолого-экономической переоценке месторождений при минимальных затратах получить достаточно полную и достоверную информацию.

Современное состояние отечественной минерально-сырьевой базы цветных, благородных металлов, когда в производство вынужденно вовлекаются бедные и труднообогащаемые руды, в том числе и техногенного генезиса, создало достаточно сложные условия для проведения прикладных минералогических исследований. Конкретные виды минерального сырья требуют индивидуального подбора комплекса методов их исследования, позволяющего получить полную, достоверную и объективную информацию об объекте изучения в сжатые сроки и с минимальными затратами. Значительная часть отечественных руд благородных, черных и редких металлов, а также техногенных видов сырья характеризуется не только сложным текстурно-структурным рисунком и полиминеральным составом, но и нередко высокой дисперсностью слагающих их фаз. Поэтому весьма актуальным является изучение поверхности минералов, чтобы научиться придавать контрастность свойств как рудным, так и нерудным минералам. Поверхность минеральных частиц как природная, так и образованная в результате рудоподготовительных операций (дробление, измельчение, промывка) обладает определенными технологическими свойствами, которые могут быть положены в основу различных методов сепарации.

Магнитогорский государственный технический университет им. Носова – один из крупнейших многопрофильных вузов страны, в котором обучается более девяти тысяч студентов и работает около двух тысяч преподавателей и сотрудников, создан как база подготовки высококвалифицированных кадров для Магнитогорского металлургического комбината.

Металловедческие испытания механических свойств металлов могут быть использованы и для оценки перспективности применения разделительных процессов обогащения руд и техногенного сырья.

Испытания на микротвердость применяется для определения твердости (очень мелких деталей) тонких слоев, получающихся в результате химико-термической обработки, а также для измерения твердости структурных составляющих металлических сплавов. Метод измерения микротвердости основан на измерении восстановленного отпечатка после вдавливания в образец алмазного индентора под действием статической нагрузки. Размер отпечатков измеряется с помощью микротвердомера ПТМ – 3 с погрешностью  $\pm 0,5\%$ . Испытания на микротвердость были применены для оценки возможности применения аппаратов центробежно-ударной дезинтеграции коренных золотосодержащих руд и металлургических шлаков.

Металлы при нагружении могут находиться в хрупком и пластичном состояниях и при достижении предельных напряжений разрушаются хрупко или вязко. Показатель запаса вязкости металла является одним из основных при оценке надежности работы изделий. Испытания на ударную вязкость заключаются в изломе ударом маятником копра образца с надрезом, свободно лежащего на двух опорах. При переработке минерального и техногенного сырья микропрочностные и упругие характеристики основных минералов – показатели ударной вязкости и микротвердости могут являться экспрессными методами оценки пригодности аппаратов дезинтеграции.

С целью оценки возможности избирательного дробления шлаков доменного, мартеновского и конверторного производств ОАО ММК и выяснения причин, обуславливающих селективность дробления, были проведены измерения ударной вязкости и микротвердости металлических включений и основных оксидов сталеплавильного шлака, а также детально изучено соотношение морфометрических параметров шлаковых составляющих.

Замеры микротвердости проводились в пяти параллелях для каждого компонента. Результаты измерений приведены в таблице 1.

Таблица 1

Результаты измерения микротвердости основных компонентов пробы

Описание компонента	Измеренное значение микротвердости в различных точках, МПа					Среднее значение микротвердости, МПа
	1	2	3	4	5	
Металл	1268	1273	1294	1292	1280	1282
Темный	4733	4733	4742	4750	4756	4743
Светлый	5120	5116	5125	5139	5113	5123

Анализ результатов измерения микротвердости показал, что изучаемые компоненты имеют весьма существенные (в 3–4 раз) различия в микротвердости. Ударная вязкость образца шлака  $37,5 \text{ Дж/см}^2$ , железа (сталь 3) –  $138 \text{ Дж/см}^2$ . Установленные показатели подтверждают возможность эффективного применения центробежно-ударного дробления, т. к. при ударном воздействии на минерал его разрушение происходит по микротрещинам, граням спаянности, т. е. происходит селективное разрушение минералов обладающих различным сопротивлением удару.

Современные высокоразрешающие оптические микроскопы, совмещенные с автоматической системой анализа изображений, позволяют сделать минералогические исследования неотъемлемой частью комплекса технологических исследований. Наиболее перспективным методом оптической микроскопии в плане технологической оценки сырья является строго количественная, объективная оценка структуры геометрическими параметрами. Только количественные данные позволяют воспользоваться эффективным математическим аппаратом и вычислительной техникой для получения достоверных зависимостей между структурой и свойствами материала в виде графиков или математических формул.

В последние годы успешно разрешена задача полной автоматизации микроскопического анализа структуры. Такой анализ весьма эффективен, так как приносит обширную информацию о структуре при минимальной затрате времени и труда. При автоматическом микроанализе результаты его могут быть выражены только численно и, следовательно, оценка структуры будет количественной.

Промышленная система обработки и анализа изображений “SIAMS - 600” представляет собой комплекс программ, обеспечивающий профессиональную обработку произвольных видеоизображений, распознавание и анализ изображенных предметов, а также формирование графических отчетов по результатам анализа.

Аппаратно-программный комплекс “SIAMS - 600” обеспечивает: качественный ввод и обработку изображений; распознавание и классификацию объектов на изображении; определение геометрических, цветовых и яркостных параметров объектов; статистический анализ и отчет по результатам анализа.

Закономерности изменения структуры частиц руды, их геометрических параметров после дробления в центробежно-ударных аппаратах в открытом цикле были изучены с помощью промышленной системы анализа изображений «SIAMS – 600».

Всестороннее изучение шлаков доменного, мартеновского и конверторного производств ОАО ММК комплексом минералого-аналитических методов исследования (рис. 1) позволило установить, что во всех изученных шлаках близкое соотношение морфометрических параметров:

- круглый фактор формы металлических включений составляет 0,68.....0,87, а неметаллических включений – 0,34.....0,51 с вероятностью частоты обнаружения до 90%;

- соотношение размеров металлических и неметаллических включений по их средним значениям находится в пределах 0,12.....0,08 с вероятностью 95%.

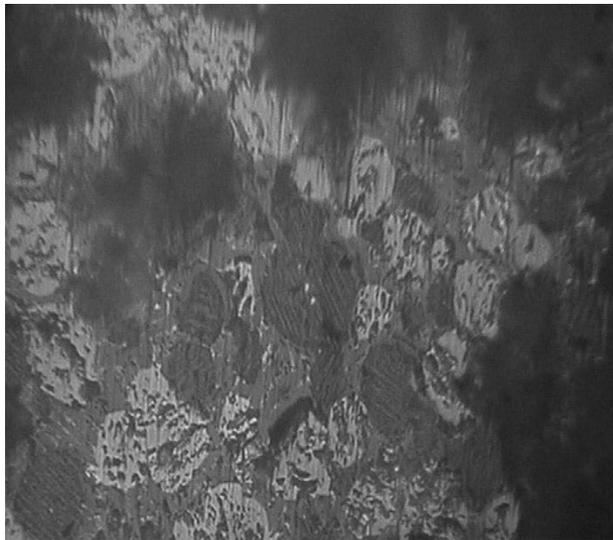


Рис. 1. Микрофотографии сталеплавильных шлаков, ув. 250

Полученная информация о морфологии зерен, их физико-механических свойствах была использована при внедрении аппаратов центробежно-ударного дробления на участке переработки металлургических шлаков ОАО ММК, в условиях ООО «Реметал-С» (г. Самара) для дробления алюминиевых шлаков, при разработке технологических рекомендаций переработки шлаков медной плавки ЗАО «Карабашмедь».

*Работа выполнена при поддержке Гранта РНП 2.1.2.6594*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ожогина Е.Г., Котова О.Б., Чантурия Е.Л. Роль технологической минералогии в прогнозной оценке качества минерального сырья и его глубокой и комплексной переработки // Горный журнал. 2007. № 2. С. 15–23
2. Каменева Е.Е., Скамницкая Л.С. Обогащение минерального сырья Карелии. Петрозаводск: изд. КарНЦ РАН. 2003. С. 19, 29.

## ТРЕХМЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ В ПОРОДЕ И ЕГО ПРИКЛАДНОЕ ЗНАЧЕНИЕ

**Шеков В.А., Иванов А.А., Мясникова О.В.**

Институт геологии Карельского НЦ РАН, г. Петрозаводск

Горные породы в естественном состоянии, находящиеся непосредственно на дневной поверхности, уже напряжены. В простейшем случае это проявляется в виде так называемой литостатической нагрузки, формирующей литостатические напряжения. Напряжения в породе существуют и после снятия внешней нагрузки, а именно при проходке горных выработок, выработке карьеров отмечается сохранение величин горизонтальных напряжений после уменьшения или снятия вертикальных напряжений. Освобождение от энергии упругого сжатия сопровождается развитием многочисленных дефектов структуры уже присутствующих в породе, во многих случаях растрескиванием образцов, отскакиванием тонких пластин и их разрушением.

От степени повреждения блока природного камня при добыче зависит качество товарной продукции (облицовочных плит и др. изделий) и долговечность их эксплуатации в сложных климатических условиях.

Цель работы – выявление закономерностей распределения микротрещин в ориентированных образцах и сопоставление микро- и макротрещиноватости в пределах одного месторождения для прогнозирования качества добываемых блоков природного камня.

Для исследования были выбраны месторождение «Пувашвара», приуроченное к Кармангскому массиву в северо-западной части изучаемой территории, месторождение «Кашина Гора», юго-восточная часть Фенноскандинавского щита, расположенного на территории Республика Карелия. На данных месторождениях были отобраны ориентированные образцы для дальнейшего изучения при выбуривании ручным пробоотборником, на еще не оторванном от массива образце, на верхнем торце делается маркировка направления на север.

В качестве инструмента для исследований были приняты методики, позволяющие охарактеризовать ориентировку определенных минералов, и разработаны методики трехмерного моделирования минеральных зерен на основе существующей компьютерной программы и объемного моделирования микротрещин.

В частности, из существующих, использовалась методика замеров ориентировки оси С кварца (программа StereoNett, разработанная Йоханнесом Дуйстером (Johannes Duyster) из Института геологии Рурского университета, Германия) в шлифах.

Основой метода является оценка интенсивности света по формуле:

$$I = I_0 \sin^2(2\varphi) \sin^2\left(\frac{\pi\Gamma \cos^2 \delta}{\lambda_0}\right), \quad (1)$$

где:

$I_0$  – интенсивность света, проходящего через кристалл;

$\varphi$  – азимут между оптической осью и поверхностью поляризатора;

$\Gamma$  – разность оптических путей. Разность оптических путей это линейная функция толщины шлифа  $d$  лучевого двуупреломления.  $\Gamma = d(\eta\gamma - \eta\alpha)$

$\delta$  – угол падения оптической оси;

$\lambda_0$  – длина волны (монохромного) света в вакууме (или воздухе).

Программа StereoNett вычисляет угол падения по разности интенсивностей между темнейшей и светлейшей позицией при вращении столика на  $90^\circ$ . В наиболее светлом положении азимут  $\varphi$  равен  $45$  градусам, и вышеприведенная формула упрощается до вида

$$I = I_0 \sin^2\left(\frac{\pi\Gamma \cos^2 \delta}{\lambda_0}\right), \quad (2)$$

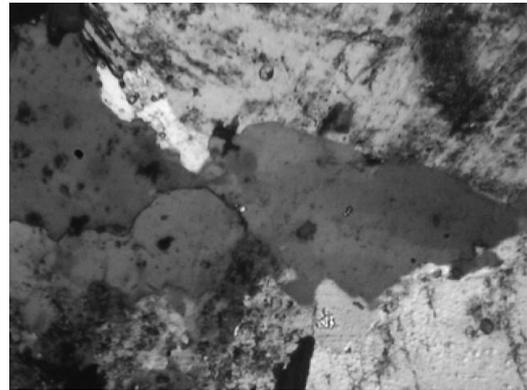
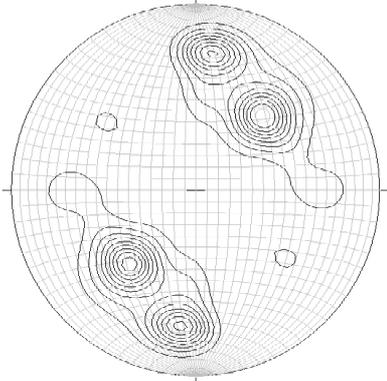
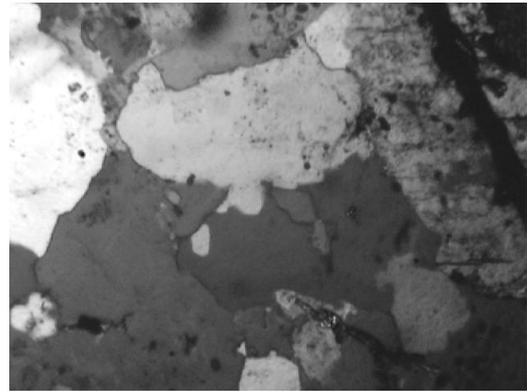
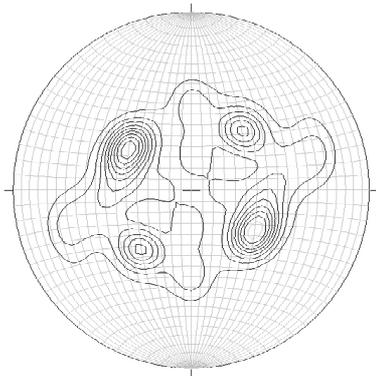
Результатом является карта ориентации осей С (локализованной текстуры), из которой можно рассчитать диаграмму распределения плотностей яркостей. Карта сохраняется как трехканальное изображение в формате RGB, которое далее обрабатывается с использованием программы StereoNett. Полученные результаты приведены на рисунке 1.

Для исследования трехмерной ориентировки минералов на микроуровне и построения объемной модели микротрещиноватости, на основе существующей компьютерной программы Amiga, позволяющей строить томографические модели, были разработаны методики подготовки образцов и выполнения замеров.

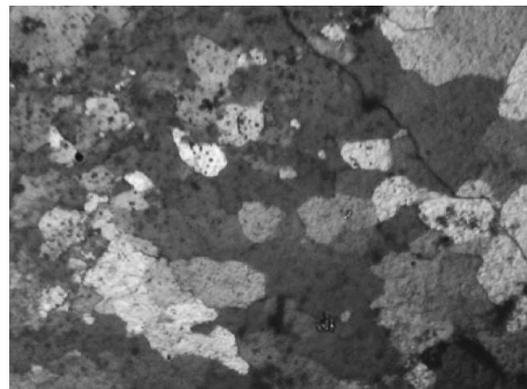
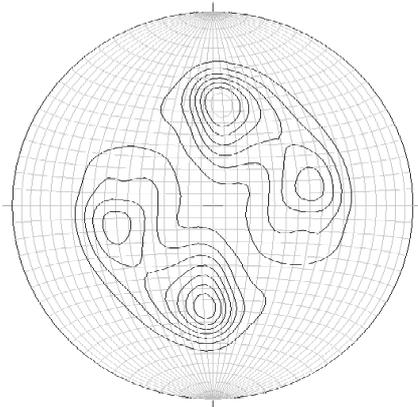
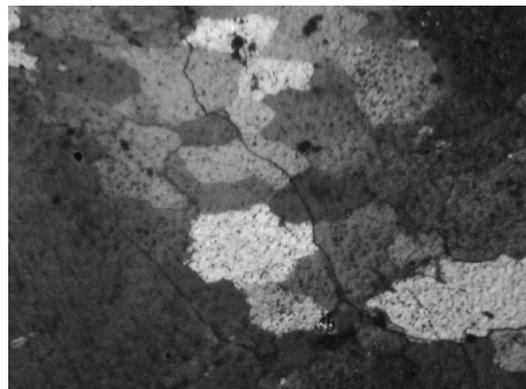
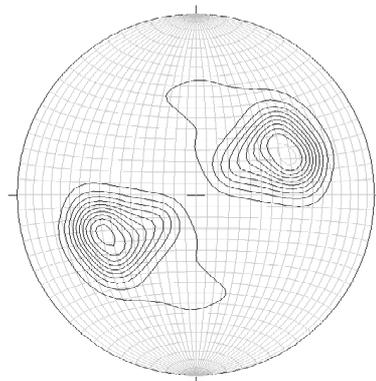
Суть подготовки состояла в том, что из отобранных ориентированных образцов выпиливались цилиндры перпендикулярно длинной оси образца высотой несколько сантиметров, достаточной для получения серии последовательных срезов (изображений) зерна минерала в объеме. Образец обрабатывался на шлифовальном станке с получением зеркальной поверхности. Подготовленный образец сканировался для получения картинки высокого разрешения. После этого с образца сошлифовывался поверхностный слой толщиной  $0.1 - 0.2$  мм, и следующий полированный слой также сканировался. Таким образом, были подготовлены несколько отсканированных срезов образца, которые затем собирались в единый пакет слоев при помощи программы Amiga.

Этот пакет слоев в последующем проходил процедуру выравнивания, сегментирования слоев. При проведении данной процедуры на каждом отдельном слое минерал или трещина выделялись уникальным цветом и относились к определенному «материалу», что выполнялось для каждого минерала или трещины в отдельности.

По результатам сегментирования выполнялась стандартная операция построения поверхности и далее на ее основе построение объемной модели минерала, трещин в минерале или в минеральном агрегате, а также объемной модели трещиноватости образца. Ниже на рисунке 2 и рисунке 3 представлены полученные модели.

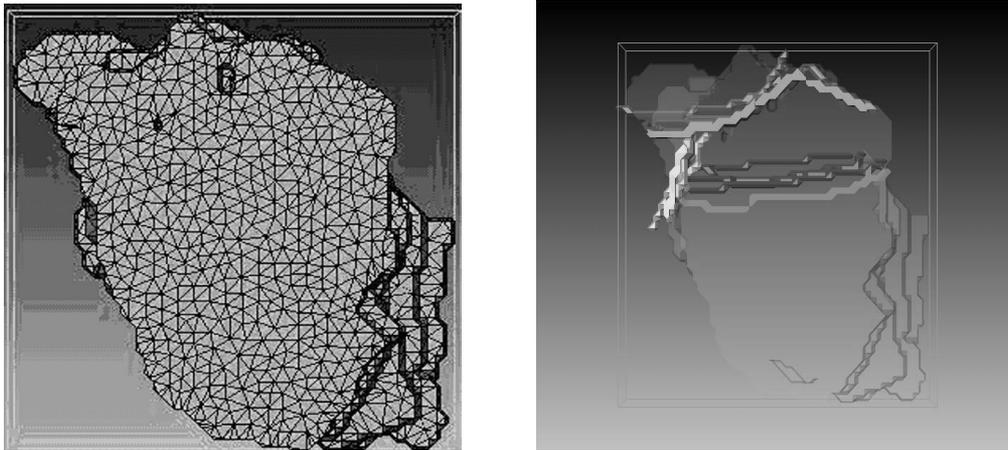


A

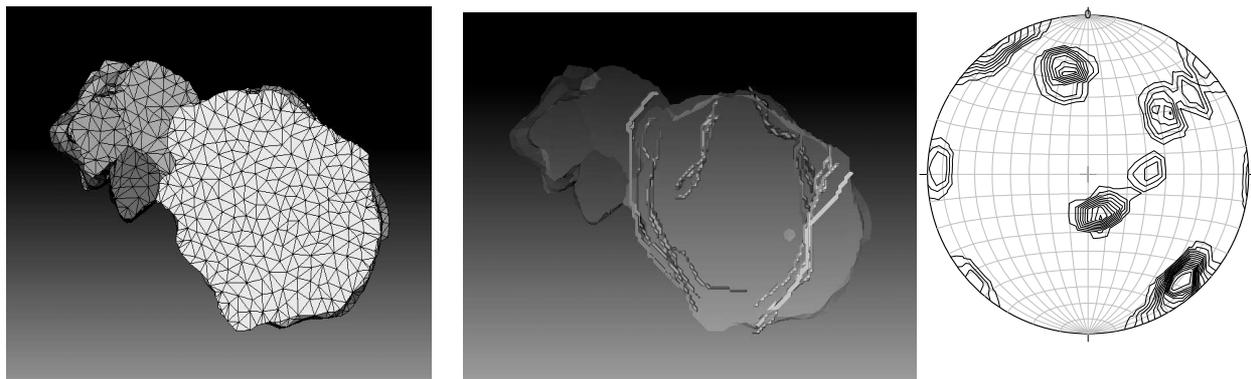


Б

**Рис. 1. Замер ориентировки главной оптической оси по нескольким зернам кварца:  
А – месторождение Кашина гора, Б – месторождение Пувашвара**



**Рис. 2. Объемная модель зерна кварца и трещин в зерне кварца, построенная по пакету слоев для образца 001 месторождения Кашина гора**



**Рис. 3. Объемная модель минерального агрегата, трещин в минеральном агрегате и круговая диаграмма макротрещиноватости расчистки Р-7 месторождения Пувашвара, где были отбораны образцы**

Рисунок 3 отчетливо показывает, что трещины ориентированы в основном по зерну кварца и по границе между кварцем и полевыми шпатами, простирания их изменяется с северо-западного на северо-восточное, а падения на северо-восток и северо-запад. Тяготение трещин к границам зерен является весьма показательным и подтверждает ранее известный факт – границы между зернами минералов представляют собой области с наибольшей концентрацией дефектов и вероятность возникновения трещин в межзерновой зоне оказывается наибольшей. При анализе ориентировки микротрещин в минеральных агрегатах и диаграммы макротрещиноватости расчистки месторождения обнаружены близкие элементы их ориентировки.

Такого рода исследования были проведены на материалах нескольких месторождений, результаты которых позволяют убедиться в том, что макроразрушения в массиве сопровождаются значительными микро-разрушениями, которые, накапливаясь в процессе деформирования горной породы, в зависимости от характеристики поля напряжений, при достижении предельных характеристик создают условия для роста макротрещины, которая распространяется в направлении близком к ориентировке структурных элементов в породе.

## АННОТАЦИИ

УДК549.08

**ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ МИНЕРАЛОГИЯ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ КАК ОСНОВА ОЦЕНКИ ИХ КОМПЛЕКСНОСТИ. ПИРОГОВ Б.И. // ЗНАЧЕНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ В РЕШЕНИИ ЗАДАЧ КОМПЛЕКСНОГО ОСВОЕНИЯ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ, 2007. С. 6–16: ИЛ. 1. БИБЛИОГР. 26 НАЗВ.**

Показано, что технологическую минералогия полезных ископаемых необходимо рассматривать как систему оценки их комплексности: с разработкой научно-теоретических принципов комплексности минерального сырья; выявлением типоморфных признаков, определяющих природу и изменчивость технологических свойств минералов в связи с их переработкой; с внедрением комплекса минералого-технологических и физико-химических методов анализа; выявлением и созданием новых видов минерального сырья с учетом наноминералогии и разработкой альтернативных технологий; минералого-геохимическим изучением техногенных МПИ с разработкой комплексных решений по утилизации отходов для получения новых видов минерального сырья.

It is shown, that the technological mineralogy of minerals is necessary for considering (examining) as system of an estimation of their integrated approach: with development of scientific-theoretical principles of integrated approach of mineral raw material; revealing tipomorphic the attributes determining a nature and variability of technological properties of minerals in connection with their processing; with introduction of a complex of mineralogy-technological and physical and chemical methods of the analysis; revealing and creation of new kinds of mineral raw material with the account nanomineralogy and development of alternative technologies; mineralogy -geochemical studying of technogenic ore deposits with development of complex decisions on recycling waste products for reception of new kinds of mineral raw material.

УДК549.470.22

**РОЛЬ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ ПРИ ОЦЕНКЕ МНОГОЦЕЛЕВОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ИНДУСТРИАЛЬНЫХ МИНЕРАЛОВ РЕСПУБЛИКИ КАРЕЛИЯ. ЩИПЦОВ В.В. // ЗНАЧЕНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ В РЕШЕНИИ ЗАДАЧ КОМПЛЕКСНОГО ОСВОЕНИЯ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ, 2007. С. 16–28: ТАБЛ. 2, ИЛ. 1. БИБЛИОГР. 19 НАЗВ.**

В статье сделана попытка систематизировать полученные знания, делая акценты на комплексность использования и структурную классификацию использования индустриальных минералов Карелии. На основе геолого-минералогических особенностей месторождений и технологических показателей индустриальных минералов Карелии определяются оптимальные параметры рудоподготовки и обогащения полезных ископаемых. Выполнен цикл научных исследований по обоснованию ценности перспективных индустриальных минералов карельской части Фенноскандинавского щита (гранатовые, мусковитовые руды, кварцевое сырье, новые типы полевошпатовых пород – анортозиты др.), позволивший на принципиально новом уровне показать технологические решения на основе предложенной блок-схемы технолого-минералогического изучения индустриальных минералов с оценкой комплексности их многоцелевого использования.

An attempt is made to classify the data obtained with an emphasis on the integrated use and structural classification of Karelian industrial minerals. Optimum parameters of ore dressing and enrichment of useful minerals are estimated with regard for the geological and mineralogical characteristics of deposits and the technological indices of Karelian industrial minerals. A series of studies has been carried out to evaluate promising industrial minerals occurring in the Karelian part of the Fennoscandian Shield (garnet and muscovitic ore, quartz, new types of feldspathic rocks, e.g. anorthosites, etc). As a result, technological solutions were presented on a new level on the basis of a block diagram proposed for the technological and mineralogical study and multi-purpose application of industrial minerals.

УДК 553.6

**КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ КАК ОСНОВА ИННОВАЦИОННЫХ ПРОЕКТОВ. ЛЫГИНА Т.З. // ЗНАЧЕНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ В РЕШЕНИИ ЗАДАЧ КОМПЛЕКСНОГО ОСВОЕНИЯ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ, 2007. С. 28–35: ТАБЛ. 1, ИЛ. 8, БИБЛИОГР. 3 НАЗВ.**

Предложен новый концептуальный подход к минералого-технологическому изучению неметаллических полезных ископаемых, который обеспечивается: 1) высоким уровнем технологической оценки руд на разных стадиях геолого-разведочных работ (*блок А*); 2) управлением качеством передела руд – формированием технологических типов сырья с заданными свойствами и усовершенствованием процессов обогащения с помощью распознавания устойчивых минеральных ассоциаций – природных типов по экспрессно определяемым параметрам (*блок Б*); 3) направленным изменением технологических свойств минералов, горных пород и руд путем разработки рациональных схем извлечения полезных компонентов, их модификации и облагораживания (*блок С*).

Предложенная стратегия сопряжена с исследованием вещественного состава, структурных и текстурных особенностей сырья, комплексом химических и физико-химических методов и предполагает научно-методическое опережение дорогостоящих технологических (промышленных) процессов переработки руд.

The new conceptual approach to mineralogical and technological studying nonmetallic minerals which is provided is offered: 1) a high level of a technological estimation of ores at different stages of prospecting works (*block A*); 2) quality management of repartition of ores - formation of technological types of raw material with the set properties and improvement of processes of enrichment with the help of recognition of steady mineral associations – natural types on express to determined parameters (*block B*); 3) the directed change of technological properties of minerals, rocks and ores by development of rational circuits of extraction of useful components, their updating (*block C*).

The suggested strategy is connected to research of material structure, structural and textural features of raw material a complex of chemical and physical and chemical methods and assumes a scientific.

УДК 553.061

**НАУЧНО-МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ КОМПЛЕКСНОЙ ОЦЕНКИ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПРИРОДНОГО И ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ. МЕЛЕНТЬЕВ Г.Б. // ЗНАЧЕНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ В РЕШЕНИИ ЗАДАЧ КОМПЛЕКСНОГО ОСВОЕНИЯ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ. ПЕТРОЗАВОДСК: КАРЕЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РАН, 2007. С. 35–58: ТАБЛ. 1. БИБЛИОГР. 23 НАЗВ.**

В статье представлены методы оценки природного и техногенного минерального сырья на широкий комплекс полезных и лимитируемых компонентов, включая особо ценные и токсичные микрокомпоненты. Данные методы являются составной частью методики многоцелевого ресурсно-экологического картирования (МРЭК), которая представляется эффективным инструментом комплексной оценки природно-ресурсного потенциала территорий, позволяющим организовать его рациональное использование, проводить социально-экологическую реабилитацию территорий и осуществлять профилактику здоровья населения.

Methods to evaluate natural and artificial mineral products for a variety of useful and limited components, including highly valuable and toxic microcomponents, are described. They are part of a multi-purpose resource-environmental mapping (MREM) procedure, an efficient tool for integrated evaluation of natural resources used for nature conservation and social-environmental rehabilitation of territories and for prophylaxis of human health.

УДК 549.08:622

**МОРФОСТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ОЦЕНКЕ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ. ОЖОГИНА Е.Г., КУЗЬМИН В.И., РОГОЖИН А.А. // ЗНАЧЕНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ В РЕШЕНИИ ЗАДАЧ КОМПЛЕКСНОГО ОСВОЕНИЯ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ. ПЕТРОЗАВОДСК: КАРЕЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РАН, 2007. С. 58–65: ТАБЛ. 1. БИБЛИОГР. 23 НАЗВ.**

Технологическая оценка минерального сырья предусматривает определение его морфоструктурных характеристик (минерального и гранулометрического составов руд и пород и морфометрии минералов), позволяющих прогнозировать поведение сырья в технологических процессах и качество получаемых продуктов.

Technological estimation of mineral products provides determination of its morphostructural characteristics (mineral and granulometric composition of ores and rocks, morphometry of minerals) that allows to predict behaviour of raw materials during the technological processes and quality of the obtained products.

УДК 549.67

**ПЕРСПЕКТИВЫ ИССЛЕДОВАНИЙ НАНОРАЗМЕРНОЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ В РЕШЕНИИ ЗАДАЧ КОМПЛЕКСНОГО ОСВОЕНИЯ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ. КОТОВА О.Б., ПОНАРЯДОВ А.В. // ЗНАЧЕНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ В РЕШЕНИИ ЗАДАЧ КОМПЛЕКСНОГО ОСВОЕНИЯ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ. ПЕТРОЗАВОДСК: КАРЕЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РАН, 2007. С. 65–69: ТАБЛ. 1. ИЛ. 4, БИБЛИОГР. 5 НАЗВ.**

В статье обсуждаются перспективы развития исследований в наноразмерной технологической минералогии. Представлены современные методы получения наноразмерных минералов и особенности дальнейшего развития нанотехнологий.

Perspectives of development of technological mineralogy in view of expansion of nanosize are discussed. Contemporary methods of nanosize minerals preparation and peculiarities of further nanotechnologies development are presented

УДК 553.086

**ВОЗМОЖНОСТИ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ ПРИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ОЦЕНКЕ ТОНКОДИСПЕРСНЫХ РУД. ОЖОГИН Д.О., РУЖИЦКИЙ В.В., ДУБИНЧУК В.Т. // ЗНАЧЕНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ В РЕШЕНИИ ЗАДАЧ КОМПЛЕКСНОГО ОСВОЕНИЯ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ. ПЕТРОЗАВОДСК: КАРЕЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РАН, 2007. С. 69–73. ИЛ. 5.**

Рассмотрены возможности использования методов электронной микроскопии при технологической оценке тонкодисперсных руд на примере золото-сульфидных и урановых месторождений.

The application of electron microscopy methods for technological evaluation of finely dispersed ores is discussed. Examples from gold-sulphide and uranium deposits are presented

УДК 549:662

**НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ СКАРНОВЫХ ЖЕЛЕЗНЫХ РУД ЮНЬЯГИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ. АЗАРНОВА Л.А. // ЗНАЧЕНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ**

**СКОЙ МИНЕРАЛОГИИ В РЕШЕНИИ ЗАДАЧ КОМПЛЕКСНОГО ОСВОЕНИЯ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ. ПЕТРОЗАВОДСК: КАРЕЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РАН, 2007. С. 73–75: ИЛ. 1.**

Скарновые магнетитовые руды отличаются рядом специфических особенностей вещественного состава, влияющих на эффективность методов магнитного обогащения и качество получаемых концентратов. Эти особенности рассмотрены на примере Юньягинского месторождения магнетитовых руд известковой скарновой формации (Полярный Урал).

Skarn magnetite ores have some specific features of chemical and mineralogical composition, which should be taken in account to obtain high-quality iron concentrate. These features have been studied on a technological sample of magnetite ore of Jun'jaginskoe skarn deposit (Polar Ural).

УДК 622.348

**МИНЕРАЛОГО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ NI-CU-CO РУДЫ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ШАНУЧ (КАМЧАТКА). ЛЕВЧЕНКО Е.Н., МАКСИМЮК И.Е. // ЗНАЧЕНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ В РЕШЕНИИ ЗАДАЧ КОМПЛЕКСНОГО ОСВОЕНИЯ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ. ПЕТРОЗАВОДСК: КАРЕЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РАН, 2007. С. 75–82: ТАБЛ. 5, ИЛ. 10.**

Ni-Cu-Co сульфиды в массивных рудах месторождения Шануч (Камчатка) образуют тонкозернистые сростки друг с другом и с нерудными минералами. Сульфидные соединения высвобождаются полностью только при измельчении руды до – 0,05 мм. Авторами был применен комплекс современных минерало-технологических методов, что позволило оценить прогнозную обогатимость сложных тонкозернистых руд Ni-Cu-Co месторождения Шануч (Камчатка).

Ni-Cu-Co sulfides in massive ores of deposit Shanuch (Kamchatka) form fine-grained joints with each other and with nonmetallic minerals. Sulphidic units are liberated completely only at crushing ore up to – 0,05 mm. Authors applied a complex of modern mineralogical-technological methods that has allowed to estimate probable beneficiation of Shanuch deposit tiny-grained ores.

УДК 622.348

**ЗАДАЧИ МИНЕРАЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПО КОРРЕКТИРОВКЕ СХЕМ ФЛОТАЦИИ МЕДНО-ЦИНКОВЫХ И ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ РУД. ИЛЬЯСОВА А.М., АМИНЕВ Р.Х. // ЗНАЧЕНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ В РЕШЕНИИ ЗАДАЧ КОМПЛЕКСНОГО ОСВОЕНИЯ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ. ПЕТРОЗАВОДСК: КАРЕЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РАН, 2007. С. 82–84: БИБЛИОГР. 1 НАЗВ.**

На основании проведенного изучения минерало-технологических особенностей медно-цинковых руд Сибайского месторождения, Камаганского месторождения и полиметаллических руд Рубцовского месторождения предложены оптимальные технологические схемы их обогащения.

Based on the study of the mineralogical and technological characteristics of Cu-Zn ore from the Sibaiskoye deposit, Kamaganskoe deposit, and base-metal ore from the Rubtsovskoye deposit, optimum dressing flow charts are proposed.

УДК 553.068.5

**ОЦЕНКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РЕДКОМЕТАЛЛЬНЫХ РОССЫПЕЙ МЕТОДАМИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ НА ПРИМЕРЕ ТИТАНО-ЦИРКОНИЕВЫХ ПЕСКОВ СЕМЕНОВСКОЙ ПОИСКОВО-РАЗВЕДОЧНОЙ ПЛОЩАДИ. ЛЕВЧЕНКО М.Л., ГРИГОРЬЕВА А.В. // ЗНАЧЕНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ В РЕШЕНИИ ЗАДАЧ КОМПЛЕКСНОГО ОСВОЕНИЯ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ. ПЕТРОЗАВОДСК: КАРЕЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РАН, 2007. С. 84–90: ТАБЛ. 3, ИЛ. 6.**

Изучение вещественного состава двух технологических проб титано-циркониевых песков, отобранных на Семеновской площади в процессе геолого-разведочных работ, позволило определить технологические параметры, необходимые для прогноза обогатимости этих песков. Такой прогноз дал возможность уже на поисково-оценочной стадии ГРП установить целесообразность проведения дальнейших геологических изысканий.

As a result of study of the material composition of two technological samples collected from Ti-Zr sands (Semenov subject) have been defined technological parameters which necessary for a prognosis of concentration of these sands. Such prognosis allowed to determine the utility of carrying out further geological investigations already in the stage of exploration and estimation.

УДК 553.491.8

**ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ ПЛАТИНОИДОВ В ИНТРУЗИВАХ КАРИКЪЯВРСКОЙ ГРУППЫ, КОЛЬСКИЙ ПОЛУОСТРОВ. ВОЙТЕХОВСКИЙ Ю.Л. // ЗНАЧЕНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ В РЕШЕНИИ ЗАДАЧ КОМПЛЕКСНОГО ОСВОЕНИЯ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ. ПЕТРОЗАВОДСК: КАРЕЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РАН, 2007. С. 90–94: ИЛ. 5. БИБЛИОГР. 5 НАЗВ.**

В статье кратко охарактеризованы минералы – носители ЭПГ в интрузивах карикъяврской группы, представляющей собой резервную сырьевую базу комбината “Печенганикель”. При относительно небольших запасах меди и никеля, они характеризуются специфическим спектром ЭПГ.

The PGE-bearing minerals from the Karikjavr intrusions are briefly described in the paper. They are characterized by the specific PGE spectrum and, therefore, are of big interest for the "Pechenganickel" Co.

УДК 553.62:622.357.6'15'23.02'364'7

**МНОГОФАКТОРНАЯ ОЦЕНКА ТЕХНОЛОГИЧНОСТИ КВАРЦЕВОГО СЫРЬЯ ПО СФЕРАМ ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬЮ. МОРОХОВ В.А. // ЗНАЧЕНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ В РЕШЕНИИ ЗАДАЧ КОМПЛЕКСНОГО ОСВОЕНИЯ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ. ПЕТРОЗАВОДСК: КАРЕЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РАН, 2007. С. 94–104; ТАБЛ. 2, ИЛ. 2. БИБЛИОГР. 30 НАЗВ.**

Приведена констатация факторов, определяющих уровень состояния изученности сырьевой базы высококремнеземистого, преимущественно кварцевого, сырья РФ. В связи с возросшими требованиями потребляющих отраслей промышленности в современных условиях эта изученность является недостаточной. Предложен и фрагментарно реализован один из методических приёмов по технологической классификации кварцевого сырья на уровне строения кварца в куске (концентрате), предназначенного к использованию в процессах гидротермального синтеза (с позиций ресурсосбережения).

The article (paper) states the main factors which determine the level of knowledge about the resource base of high-siliceous, mostly quartz raw material in Russian Federation. Nowadays, regarding the more serious requirements of consuming industries to this material the level of knowledge is not sufficient. This article offers a detailed method for technological classification of quartz raw material at the level of quartz composition in a rock piece (concentrate) used in hydrothermal synthesis processes (from resource saving point of view).

УДК 549.514.51

**ВОПРОСЫ НАДЕЖНОСТИ ИДЕНТИФИКАЦИИ ФОРМ И КОЛИЧЕСТВЕННЫХ СОДЕРЖАНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ-ПРИМЕСЕЙ В ПРИРОДНЫХ КВАРЦАХ. КРЫЛОВА Г.И. // ЗНАЧЕНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ В РЕШЕНИИ ЗАДАЧ КОМПЛЕКСНОГО ОСВОЕНИЯ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ. ПЕТРОЗАВОДСК: КАРЕЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РАН, 2007. С. 104–128; ТАБЛ. 2, ИЛ. 6. БИБЛИОГР. 50 НАЗВ.**

Выполнен критический обзор многочисленных публикаций по определению в жильных, пегматитовых и кварцах из гранитоидных пород содержаний элементов-примесей (ЭП). Используя большую базу данных ВНИИСИМС приведены сведения по компонентному вещественному составу и структурным ЭП в кварцах разного генезиса. Доказываются причины распространённых ошибок по определению ЭП путём количественных спектральных анализов и за счёт недочищенности кварцевых концентратов от минералов-примесей. Ненадёжны также пересчёты в весовые значения ЭП спектроскопических показателей метода ЭПР. Сделаны выводы о необходимости отзыва методических рекомендаций от 1991г. к расчётам количественных содержаний структурных ЭП по данным ЭПР и о необходимости постановки новых методических разработок на ~ 10 разновидностях природных кварцев.

The critical review of numerous publications on definition of elements – impurity (EI) contents in vein, pegmatite and quartzes from granitoid breeds is executed. Using the VNIISIMS extensive database the component substance and structural EI in quartzes of different genesis are defined. The reasons of the widespread mistakes at definition of EI by quantitative spectral analyses and due to insufficient clearing of quartz concentrates from minerals – impurity are proved. It has been revealed that calculations of EPR spectroscopic parameters into weight values of EI are not reliable also. The conclusions on necessity of withdrawal methodical recommendations of 1991 on calculations of quantitative contents of structural EI according to EPR data and on necessity to develop new methodical recommendations on 10 versions of natural quartz are made.

УДК 549.514.51

**МИКРОВКЛЮЧЕНИЯ В КВАРЦЕ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА СТЕПЕНЬ ОЧИСТКИ ПРИ ОБОГАЩЕНИИ. ДАНИЛЕВСКАЯ Л.А., СКАМНИЦКАЯ Л.С. // ЗНАЧЕНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ В РЕШЕНИИ ЗАДАЧ КОМПЛЕКСНОГО ОСВОЕНИЯ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ. ПЕТРОЗАВОДСК: КАРЕЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РАН, 2007. С. 128–135; ТАБЛ. 4, ИЛ. 10. БИБЛИОГР. 6 НАЗВ.**

Приведены обобщённые данные по формам нахождения микропримесей в кварце в виде различных микровключений (минеральных, газовой-жидких и плёночных примесей) и возможному влиянию их на обогатимость кварцевого сырья.

Generalized data on the modes of occurrence of microimpurities in quartz (mineral and fluid inclusions, film impurities) as various microinclusions and their possible effect on the dressability of quartz are presented.

УДК 549.08:622

**ОСОБЕННОСТИ МИНЕРАЛОГО-АНАЛИТИЧЕСКОГО ИЗУЧЕНИЯ ПРИРОДНЫХ ТИПОВ ШУНГИТОВЫХ ПОРОД. АНУФРИЕВА С.И., ОЖОГИНА Е.Г. // ЗНАЧЕНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ В РЕШЕНИИ ЗАДАЧ КОМПЛЕКСНОГО ОСВОЕНИЯ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ. ПЕТРОЗАВОДСК: КАРЕЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РАН, 2007. С. 135–145; ТАБЛ. 3, ИЛ.9., БИБЛИОГР. 4 НАЗВ.**

Определён рациональный комплекс минералогических исследований для технологической оценки природных типов шунгитовых пород.

Rational complex of mineralogical investigations is defined for technological evaluation of natural types of schungite rocks.

УДК 552.12:553.9

**ВЫСШИЕ АНТРАКСОЛИТЫ БИТУМОЛИТОВЫХ ПОРОД ЗАЖОГИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ. КЕВЛИЧ В.И., ФИЛИППОВ М.М. // ЗНАЧЕНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ В РЕШЕНИИ ЗАДАЧ КОМПЛЕКСНОГО ОСВОЕНИЯ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ. ПЕТРОЗАВОДСК: КАРЕЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РАН, 2007. С. 145–151; ТАБЛ. 5, ИЛ. 3. БИБЛИОГР. 11 НАЗВ.**

Минералого-технологическое изучение битумолитовых пород и антраксолита месторождения Зажогоино, можно отнести к слабо дифференцированным пиронафтоидам. По содержанию углерода, примесей и молекулярной структуре и др. они могут рассматриваться в качестве исходного сырья для получения концентратов с высоким содержанием углерода и низкой зольностью. Практическое применение шунгита в свете современных тенденций позволяет надеяться, что концентраты найдут применение в технологиях получения новых конструкционных материалов, специальных покрытий, медицинских препаратов и фуллеренов.

The mineralogical and technological study of bithumolitic rocks and anthraxolite from the Zazhogino deposit has shown that could classified as poorly differentiated pyronaphthoids. Considering their carbon and impurity content, molecular structure etc., they are regarded as primary raw materials that can be dressed to produce concentrates with a high percentage of carbon and a low ash content. The practical application of shungits in the light of modern technologies suggests that the concentrates can be used in the production technologies of new construction materials, special coatings, medical preparations and fullerenes.

УДК 553.492.4 + 622`17

**ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЩЕЛОЧНЫХ СИЕНИТОВ И ОТХОДОВ ОБОГАЩЕНИЯ С ЦЕЛЬЮ КОМПЛЕКСНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ. ЛЕБЕДЕВА Г.А., ИЛЬИНА В.П., СКАМНИЦКАЯ Л.С. // ЗНАЧЕНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ В РЕШЕНИИ ЗАДАЧ КОМПЛЕКСНОГО ОСВОЕНИЯ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ. ПЕТРОЗАВОДСК: КАРЕЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РАН, 2007. С. 151–156: ТАБЛ. 4, ИЛ. 2. БИБЛИОГР. 6 НАЗВ.**

С целью комплексного использования исследованы щелочные сиениты Елетьозерского месторождения и продукты их обогащения, к которым относятся магнитная фракция и шлам (фракция –0,1 мм). Установлена возможность использования отходов обогащения сиенитов в качестве наполнителя керамических масс при производстве плиток для пола (наполнитель – магнитная фракция) и облицовочных плиток (наполнитель – шлам). Разработаны составы декоративных стекломатериалов на основе щелочного сиенита и шлама. Установлено положительное влияние добавки магнитной фракции на повышение скорости объемной кристаллизации петругических расплавов, что особенно важно для получения мелкогабаритного каменного литья.

Alkaline syenites from the Yeletozero deposit and their dressing products, such as a magnetic fraction and slurry (–0.1 mm fraction), were studied for their integrated use. The study has shown that syenite dressing waste can be used as a ceramic mass filler in the production of flooring slabs (magnetic fraction filler) and facing slabs (slurry filler). The compositions of ornamental glass materials, based on alkaline syenite and slurry, were developed. Addition of a magnetic fraction accelerates the volumetric crystallization of petrugical melts, which is particularly important for the production of small-sized molten stone.

УДК 553.613

**КАЙВОМЯКСКОЕ И РАЙВИМЯКСКОЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ КОМПЛЕКСНОГО ПОТЕНЦИАЛЬНОГО СТРОНИЙ-БАРИЙСОДЕРЖАЩЕГО ЩЕЛОЧНОПОЛЕВОШПАТОВОГО, РЕДКОЗЕМЕЛЬНО-ТИТАНИТОВОГО И АПАТИТОВОГО СЫРЬЯ. ХАЗОВ Р.А. // ЗНАЧЕНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ В РЕШЕНИИ ЗАДАЧ КОМПЛЕКСНОГО ОСВОЕНИЯ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ. ПЕТРОЗАВОДСК: КАРЕЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РАН, 2007. С. 156–162: ИЛ. 4. БИБЛИОГР. 10 НАЗВ.**

Месторождения представлены неизвестными в СССР и зарубежом типами минерального сырья. По масштабам прогнозных запасов сырья, его новизне и ожидаемой высокой рентабельности месторождения являются уникальными. Они находятся в Западном Приладожье Карелии. Рудами в месторождениях являются породы щелочнокалиевой серии, названные ладогалитами и тенсбергитами. Предварительные технологические исследования показали принципиальную возможность получения Sr-Ba содержащего щелочнополевошпатитового, апатитового, редкоземельно-титанитового, слюдяного (флогопит-биотитового) и амфибол-клинопироксенитового концентратов. Месторождения пригодны для открытой разработки.

The Kaivomyaki and Raivomyaki complex potential strontium-barium-bearing alkaline-feldspathic, rare-earth-titanite and apatite deposits. They represent types of mineral products unknown in Russia and other countries. Considering the probable volume of ore reserves, their novelty and expected high profitability, the deposits are unique. They are located in the western Lake Ladoga area, Russian Karelia. Ores in the deposits are formed by alkaline-potassic-series rocks known as ladogalites and toensbergites. Preliminary technological studies have shown that Sr-Ba-bearing alkaline-feldspathic, apatitic, rare-earth-titanitic, mica (phlogopitic-biotitic) and amphibole-clinopyroxenitic concentrates could be produced. The deposits are suitable for open-pit mining.

УДК 553.611

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ ОРГАНОМОНТОРИЛЛОНИТОВЫХ КОМПЛЕКСОВ И ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ОРГАНОБЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН ИЗ НИЗКОСОРТНОГО БЕНТОНИТОВОГО СЫРЬЯ. ТРОФИМОВА Ф.А., ЛЫГИНА Т.З., ДЕМИДОВА М.И., ГУБАЙДУЛЛИНА А.М. // ЗНАЧЕНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ В РЕШЕНИИ ЗАДАЧ КОМПЛЕКСНОГО ОСВОЕНИЯ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ. ПЕТРОЗАВОДСК: КАРЕЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РАН, 2007. С. 162–169: ТАБЛ. 1. ИЛ. 10. БИБЛИОГР. 10 НАЗВ.**

Органомонтмориллонитовые комплексы представляют собой продукты взаимодействия монтмориллонитсодержащих глин с органическими веществами. В них сочетаются положительные свойства глинистых минералов и органических соединений. Набухаемость в органических средах с образованием тиксотропных гелей, связывание с полимерными материалами, легкая переработка в изделия – все это позволяет использовать органопродукты (бентоны) во многих отраслях народного хозяйства.

В данной статье показана принципиальная возможность получения высококачественных бентонов из низкосортного щелочноземельного бентонитового сырья. Разработана технология получения гидрофобных олеофильных органобентонитов путем предварительного перевода их в щелочную форму с последующим насыщением органическими соединениями.

In organic montmorillonite complexes (OMC) new structural characteristics, physical and chemical properties are opening. OMC combine affirmative characteristics of the clay minerals and organic compounds. In this article we show that the process of the OMC formation includes several stages: inorganic cations substitution with the destruction of the initial hydration ionic interlayers and organic cations absorption; polymeric associates formation on the silicate layer basal surface; formation of the new particles-crystallites, in which connecting-link serve organic associates.

We explore the OMC microparticles-crystallites structure by the method of electronic microdiffraction. The method of x-ray structure analysis shows structural changes, which come out of modification clays by organic compounds. Thermal methods show the decreasing of the organic bentonites sorption on the water accordingly the increasing of their hydrophobic properties. This article shows the possibility of organic bentonites producing from the interior quality clays, which structure also consist of alkali-earth exchange cations. This is realized by moving up them into the active Na-form with the next saturation by organic high-molecular compounds with the length of hydrocarbon chain more than ten.

УДК 549.623

**СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ГЛИН. ПЕРМЯКОВ Е.Н., ЛЫГИНА Т.З., КОРНИЛОВ А.В. // ЗНАЧЕНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ В РЕШЕНИИ ЗАДАЧ КОМПЛЕКСНОГО ОСВОЕНИЯ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ. ПЕТРОЗАВОДСК: КАРЕЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РАН, 2007. С. 169–173: ИЛ. 3. БИБЛИОГР. 2 НАЗВ.**

Методами ЯГР, ЯМР, РФА и по изотермам десорбции изучено структурно-гидратационное состояние монтмориллонитового компонента и конденсационно-коагуляционные переходы, происходящие в нем в результате технологического передела. На основе полученных данных разработана методика определения оптимальной влажности глинистых пресс-порошков. Результаты исследований также могут быть использованы при разработке технологии буровых растворов и органофильных бентонитов.

The structural hydration condition of montmorillonite component and condensational coagulation transition, occurring in it as a result of technological redistribution, were studied by following methods: nuclear  $\gamma$ -resonance, nuclear magnetic resonance, x-rays phase analysis and by isotherms of desorption. Basing on received data the methods of determination the optimal moisture of clay press-powders were obtained. The results of researches can be also used at development of bore solution and organophillic bentonites technologies.

УДК 553.08

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ АСПЕКТОВ ПОЛУЧЕНИЯ ПИГМЕНТОВ ИЗ ЖЕЛЕЗОКСИДНОГО ПРИРОДНОГО СЫРЬЯ. ГУБАЙДУЛЛИНА А.М., ЛЫГИНА Т.З., ВЛАСОВ В.В., ХАЛЕПП Л.В., ТРОФИМОВА Ф.А. // ЗНАЧЕНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ В РЕШЕНИИ ЗАДАЧ КОМПЛЕКСНОГО ОСВОЕНИЯ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ. ПЕТРОЗАВОДСК: КАРЕЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РАН, 2007. С. 173–178: ИЛ. 7. БИБЛИОГР. 3 НАЗВ.**

При постадийном (до 900°C) обжиге болотных железоксидных руд изучены фазовые и структурные превращения основных минеральных компонентов. Каждый из выделенных типов руд характеризуется специфическим ходом процессов структурных твердофазных преобразований. Был определен оптимальный комплекс, включающий в себя следующие виды исследований: рентгенографический фазовый анализ (качественный и количественный), термический анализ (ДТА-ДТГ, ТГ-ДСК), мессбауэровская спектроскопия (ЯГР), дифференциальный терромагнитный анализ (ДТМА) и лазерный дифракционный анализ. В интервале температур 100–900°C в результате термического воздействия происходят сложные фазовые и структурные превращения стабильных и лабильных гидроксидов железа в устойчивые оксидные формы; при этом указанные превращения характеризуются строго индивидуальной спецификой в зависимости от особенностей выделенных технологических типов. Таким образом, создание пигментов с заданными физико-механическими характеристиками связано с изучением процессов фазовых и структурных превращений исходных и получаемых продуктов.

At step by step (up to 900°C) heating marsh iron ores are investigated phase and structural transformations of the main mineral components. The optimal complex including the following kinds of researches has been determined: differential thermal, X-ray, thermomagnetic analyses,  $\gamma$ -spectroscopy and the laser diffraction analysis. Each of the allocated types of ores is characterized by a specific course of processes structural and phase transformations. In an interval of temperatures 100-900°C as a result of thermal influence occur complex phase and structural transformations of stable and labile oxyhydroxides of iron in steady oxidic forms; thus the specified transformations are characterized by strictly individual specificity depending on features of the allocated technological types. Thus, creation of pigments with the set physical-mechanical characteristics is connected to studying processes phase and structural transformations of initial and resulting products.

УДК 549.67 (470.13)

**АНАЛЬЦИМСОДЕРЖАЩИЕ ПОРОДЫ ТИМАНА КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫЙ ИСТОЧНИК ПОЛУЧЕНИЯ АЛЮМИНИЕВОГО СЫРЬЯ. КОТОВА О.Б., ШУШКОВ Д.А. // ЗНАЧЕНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ В РЕШЕНИИ ЗАДАЧ КОМПЛЕКСНОГО ОСВОЕНИЯ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ. ПЕТРОЗАВОДСК: КАРЕЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РАН, 2007. С. 178–185: ТАБЛ. 2. ИЛ. 9. БИБЛИОГР. 9 НАЗВ.**

В работе показана возможность использования анальцимсодержащих пород Среднего Тимана (Веслянская группа проявлений, Республика Коми) в качестве потенциального источника получения алюминиевого сырья. Приведены данные экспериментов по кислотной обработке анальцима и анальцимсодержащих пород и результаты исследования особенностей минерального состава данных пород.

Possibility of the application of analcime-bearing rocks developed in the Middle Timan region (the Veslyana group occurrences, Komi Republic) as potential source of aluminum raw is shown. The experiment results of acid treatment of analcime and analcime-bearing rocks are stated. Specific features of the mineral composition of analcime-bearing rock are discussed.

УДК 620.1

**ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КОМПЬЮТЕРНОЙ СИСТЕМЫ АНАЛИЗА ИЗОБРАЖЕНИЙ И МЕТОДОВ ИСПЫТАНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДЛЯ ОЦЕНКИ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПЕРЕРАБОТКИ РУД И ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ. ШАДРУНОВА И.В., КОЩЕВА Н.В., КОЛОДЕЖНАЯ Е.В., ЕФИМОВА Ю.Ю. // ЗНАЧЕНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ В РЕШЕНИИ ЗАДАЧ КОМПЛЕКСНОГО ОСВОЕНИЯ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ. ПЕТРОЗАВОДСК: КАРЕЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РАН, 2007. С. 185–187: ТАБЛ. 1., ИЛ. 1. БИБЛИОГР. 2 НАЗВ.**

С целью оценки возможности избирательного дробления шлаков доменного, мартеновского и конверторного производств ОАО ММК и выяснения причин, обуславливающих селективность дробления, были проведены измерения ударной вязкости и микротвердости металлических включений и основных оксидов сталеплавильного шлака, а также детально изучено соотношение морфометрических параметров шлаковых составляющих. Показаны результаты изучения закономерности изменения структуры частиц руды, их геометрических параметров после дробления в центробежно-ударных аппаратах в открытом цикле, которые были изучены с помощью промышленной системы анализа изображений «SIAMS - 600».

To assess the selective slag crushing potential of blast-furnace, open-hearth and converter production of MMK Joint-Stock Company and to understand the reason for the selective pattern of crushing, the impact strength and microhardness of metallic inclusions and basic oxides of steel-making slag were measured, and a relationship between the morphometric parameters of slag constituents was studied in detail. The data obtained on the structural variation pattern of ore particles and their geometric parameters upon open-cycle crushing in centrifugal-impact equipment, studied using the SIAMS-600 industrial image analysis system, are presented.

УДК 553.085+ 553.086

**ТРЕХМЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ В ПОРОДЕ И ЕГО ПРИКЛАДНОЕ ЗНАЧЕНИЕ. ШЕКОВ В.А., ИВАНОВ А.А., МЯСНИКОВА О.В. // ЗНАЧЕНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ В РЕШЕНИИ ЗАДАЧ КОМПЛЕКСНОГО ОСВОЕНИЯ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ. ПЕТРОЗАВОДСК: КАРЕЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РАН, 2007. С. 187–190: ИЛ. 3.**

Статья посвящена изучению особенностей корреляции микроструктурных свойств горных пород с их макроструктурными параметрами. Основное внимание уделено трехмерному моделированию минералов в породе и выявлению их пространственных ориентировок различными методами, сопоставления их с ориентировкой макротрещин на изучаемых объектах.

The goal of the paper is to discuss correlation of the microstructural properties of rocks with their macrostructural parameters. Attention is focused on 3-D simulation of minerals in rocks, determination of their spatial orientations by various methods and their correlation with the orientation of macrofractures in the units studied.

## СОДЕРЖАНИЕ

<i>Пирогов Б.И.</i> Технологическая минералогия полезных ископаемых как основа оценки их комплексности	6
<i>Щипцов В.В.</i> Роль технологической минералогии при оценке многоцелевого использования промышленных минералов Республики Карелия	16
<i>Лыгина Т.З.</i> Комплексная переработка неметаллических полезных ископаемых как основа инновационных проектов	28
<i>Мелентьев Г.Б.</i> Научно-методические основы и результаты комплексной оценки месторождений природного и техногенного сырья	35
<i>Ожогина Е.Г., Кузьмин В.И., Рогожин А.А.</i> Морфоструктурные исследования при технологической оценке минерального сырья	58
<i>Котова О.Б., Понарядов А.В.</i> Перспективы исследований наноразмерной технологической минералогии в решении задач комплексного освоения минерального сырья	65
<i>Ожогин Д.О., Ружицкий В.В., Дубинчук В.Т.</i> Возможности электронной микроскопии при технологической оценке тонкодисперсных руд	69
<i>Азарнова Л.А.</i> Некоторые аспекты технологической минералогии скарновых железных руд Юньягинского месторождения	73
<i>Левченко Е.Н., Максимюк И. Е.</i> Минералого-технологические исследования Ni-Co-Cu руды месторождения Шануч (Камчатка)	75
<i>Ильясова А.М., Аминев Р.Х.</i> Задачи минералогических исследований по корректировке схем флотации медно-цинковых и полиметаллических руд	82
<i>Левченко М.Л., Григорьева А.В.</i> Оценка технологических свойств редкометалльных россыпей методами технологической минералогии на примере титано-циркониевых песков Семеновской поисково-разведочной площади	84
<i>Войтеховский Ю.Л.</i> Формы нахождения платиноидов в интрузивах Карикъяврской группы, Кольский полуостров	90
<i>Морохов В.А.</i> Многофакторная оценка технологичности кварцевого сырья по сферам его использования промышленностью (фрагмент)	94
<i>Крылова Г.И.</i> Вопросы надежности идентификации форм и количественных содержаний элементов-примесей в природных кварцах	104
<i>Данилевская Л.А., Скамницкая Л.С.</i> Микропримеси в кварце и их влияние на степень очистки при обогащении	128
<i>Ануфриева С.И., Ожогина Е.Г.</i> Особенности минералого-аналитического изучения природных типов шунгитовых пород	135
<i>Кевлич В.И., Филиппов М.М.</i> Высшие антракосолиты битумолитовых пород Зажогинского месторождения	145
<i>Лебедева Г.А., Ильина В.П., Скамницкая Л.С.</i> Технологические исследования щелочных сиенитов и отходов обогащения с целью комплексного использования	151
<i>Хазов Р.А.</i> Кайвомякское и Райвямьякское месторождения комплексного потенциального стронций-барийсодержащего щелочнополевошпатового, редкоземельно-титанитового и апатитового сырья	156
<i>Трофимова Ф.А., Лыгина Т.З., Демидова М.И., Губайдуллина А.М.</i> Исследование процесса образования органомонтмориллонитовых комплексов и возможности получения органобентонитовых глин из низкосортного бентонитового сырья	162
<i>Пермяков Е.Н., Лыгина Т.З., Корнилов А.В.</i> Структурные особенности глин	169
<i>Губайдуллина А.М., Лыгина Т.З., Власов В.В., Халепт Л.В., Трофимова Ф.А.</i> Исследование физико-химических аспектов получения пигментов из железоксидного природного сырья	173
<i>Котова О.Б., Шушков Д.А.</i> Анальцитсодержащие породы Тимана как потенциальный источник получения алюминиевого сырья	178
<i>Шадрунова И.В., Копцева Н.В., Колодежная Е.В., Ефимова Ю.Ю.</i> Возможности использования компьютерной системы анализа изображений и методов испытания механических свойств для оценки эффективности переработки руд и техногенного сырья	185
<i>Шеков В.А., Иванов А.А., Мясникова О.В.</i> Трехмерное моделирование минералов в горной породе и его прикладное значение	187

## CONTENTS

<i>Pirogov B.I.</i> Technological mineralogy of useful minerals as a basis for assessment of their integrity . . . . .	6
<i>Shchiptsov V.V.</i> Role of technological mineralogy in evaluation of the multi-purpose application of industrial minerals from the Republic of Karelia . . . . .	16
<i>Lygina T.Z.</i> Integrated processing of nonmetallic useful minerals as the basis of innovation projects . . . . .	28
<i>Melentyev G.B.</i> Basic research methods for and the results of integrated appraisal of natural and artificial useful mineral deposits . . . . .	35
<i>Ozhogina E.G., Kuzmin V.I., Rogozhin A.A.</i> Morphostructural studies as part of industrial evaluation of mineral products . . . . .	58
<i>Kotova O.B., Ponaryadov A.V.</i> Contribution of nanosized technological mineralogy studies to the integrated development of mineral products: outlook for the future . . . . .	65
<i>Ozhogin D.O., Ruzhitsky V.V., Dubinchuk, V.T.</i> Potential of electron microscopy in technological evaluation of finely dispersed ores . . . . .	69
<i>Azarnova L.A.</i> Some aspects of the technological mineralogy of skarn iron ore from the Yunyaginskoye deposit . . . . .	73
<i>Levchenko E.N., Maksimiyuk I. E.</i> Mineralogical and technological studies of Ni-Cu-Co ore from the Shanuch deposit, Kamchatka . . . . .	75
<i>Ilyasova A.M., Aminev, R.H.</i> Problems in mineralogical studies on correction of Cu-Zn and base metal ore flotation schemes . . . . .	82
<i>Levchenko M.L., Grigoryeva, A.V.</i> Appraisal of the technological properties of rare-metal placers by technological mineralogy methods based on examples of titanium-zirconium sand from the Semenovskaya prospecting and exploration area . . . . .	84
<i>Voitekhovskiy Y.L.</i> Modes of occurrence of platinoids in Karikjarvi Group intrusives, Kola Peninsula . . . . .	90
<i>Morokhov V.A.</i> Multi-factor evaluation of the technological properties of quartz as a raw material used for industrial purposes (fragment) . . . . .	94
<i>Krylova G.I.</i> Problems in reliable identification of forms and quantities of impurity elements in natural quartz . . . . .	104
<i>Danilevskaya L.A., Skamnitskaya L.S.</i> Microimpurities in quartz and their effect on the degree of purification during dressing . . . . .	128
<i>Anufrieva, S.I., Ozhogina, E.G.</i> Characteristics of the mineralogical and analytical study of natural types of shungite rocks . . . . .	135
<i>Kevlich V.I., Filippov M.M.</i> Higher anthraxolites of bithumolitic rocks from the Zazhogino deposit . . . . .	145
<i>Lebedeva G.A., Ilyina V.P., Skamnitskaya L.S.</i> Technological studies of alkaline syenites and dressing waste and their integrated use . . . . .	151
<i>Khazov R.A.</i> Kaivomyaki and Raivomyaki deposits of complex potential strontium-barium-bearing alkaline-feldspathic, rare-earth-titanite and apatite raw materials . . . . .	156
<i>Trofimova F.A., Lygina T.Z., Demidova M.I., Gubaidullina A.M.</i> Study of the formation of organomontmorillonitic complexes and the possibility of producing organobentonitic clays from low-grade bentonite . . . . .	162
<i>Permyakov, E.N., Lygina, T.Z., Kornilov, A.V.</i> Structural characteristics of clays . . . . .	169
<i>Gubaidullina A.M., Lygina T.Z., Vlasov V.V., Halepp L.V., Trofimova F.A.</i> Study of the physico-chemical aspects of production of pigments from natural iron oxides . . . . .	173
<i>Kotova O.B., Shushkov D.A.</i> Timan analcime-bearing rocks as a potential source of aluminium raw material . . . . .	178
<i>Shadrinova I.V., Koptseva N.V., Kolodezhnaya E.V., Efimova Yu.Yu.</i> The potential of a computer system for image analysis анализа and methods for testing mechanical properties to assess the efficiency of reworking of ores and artificial raw materials . . . . .	185
<i>Shekov V.A., Ivanov A.A., Myasnikova O.V.</i> 3-D modelling of minerals in rocks and its application . . . . .	187

**ЗНАЧЕНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ  
В РЕШЕНИИ ЗАДАЧ КОМПЛЕКСНОГО ОСВОЕНИЯ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ**

*Под редакцией В.В. Щитцова*

*Печатается по решению Ученого совета Института геологии научного центра РАН*

Сдано в печать 25.12.2007 г.  
Формат 60x84<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Гарнитура Times. Печать офсетная.  
Уч.-изд. л. 25,0. Усл. печ. л. 23,25. Тираж 300 экз. Изд. № 75. Заказ № 712

Карельский научный центр РАН  
Редакционно-издательский отдел  
Петрозаводск, пр. А. Невского, 50