

11. Бибикина Е.В. и др. Этапы эволюции Беломорского подвижного пояса по данным U-Pb цирконового геохронологии (ионный микронд NORDSIM) // Петрология. 2004. Т.12. № 3. С.227-244.
12. Миясиро А. Метаморфизм и метаморфические пояса // М.: Мир, 1976. 536 с.
13. Щицов 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.82-99.
14. Количественная и геолого-экономическая оценка ресурсов неметаллических полезных ископаемых // Горно-техническое сырье / под ред. Е.М.Аксенова. Казань: ЗАО «Новое знание», 2007. Т.2. 259 с.
15. Минерально-сырьевая база Республики Карелия // Книга 2. Неметаллические полезные ископаемые. Подземные воды и лечебные грязи. Петрозаводск: Карелия, 2006. 356 с.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ МИНЕРАЛОГИЯ МАРГАНЦЕВЫХ РУД СИБИРИ

Ожогина Е.Г.

ФГУП «ВИМС», г. Москва

Основная часть запасов марганцевых руд России сегодня сосредоточена в Сибирском регионе, на долю которого приходится около 70% балансовых запасов и 44% учтенных прогнозных ресурсов [1]. В Сибири находятся крупнейшие отечественные месторождения марганца Усинское и Порожинское с общими запасами более 200 млн. тонн. Следует также отметить, что на юге Сибири, в Красноярском крае, Иркутской и Кемеровской областях известны месторождения марганцевых и железомарганцевых руд (Кайгадатское, Сейбинское, Селезенское и др.), которые не учтены балансом в связи с низким качеством. На юге Сибири в настоящее время активно проводятся геологоразведочные работы, целью которых является переоценка выявленных ранее прогнозных площадей на Салаире, в Горном Алтае и Кузнецком Алатау.

В целом минерально-сырьевая база марганца Сибири, как и России, представлена низкокачественными труднообогатимыми рудами, требующими дорогостоящих комбинированных технологий переработки, что негативно сказывается на вовлечении таких руд в промышленное освоение. Поэтому актуальной задачей сегодняшнего дня является разработка инновационных технико-технологических решений добычи и переработки низкотехнологичных руд (карбонатных, окисленных железомарганцевых и фосфористых), а также нетрадиционного сырья (смешанных карбонатно-силикатных и силикатно-карбонатных руд). Решение этой задачи невозможно без информации об особенностях состава и строения руд, технологических свойствах рудообразующих минералов, что в значительной степени повышает роль технологической минералогии в их изучении.

Методами технологической минералогии определяются морфоструктурные характеристики и минеральный состав исходных руд, позволяющие уже на первых этапах их изучения проводить прогнозную технологическую оценку, в дальнейшем изучаются продукты обогащения и металлургического передела сырья, включая диагностику конечных товарных продуктов. Методы исследования выбираются в зависимости от поставленной задачи. Основными методами, как правило, являются методы оптической микроскопии, рентгенографии и элементного анализа. Методы световой оптики (петрографический, минераграфический, оптико-геометрический и оптико-минералогический) дают возможность определять гранулометрический состав рудных минералов, характер их срастания с другими минеральными фазами, изучать текстурный рисунок руды, т.е. взаимную ориентировку минеральных агрегатов и в большинстве случаев определять минеральный состав руды и продуктов обогащения. Рентгенографический анализ – ведущий метод определения фазового (минерального) состава как качественного, так и количественного. Метод является практически незаменимым при изучении тонкого материала крупностью менее 0,044 мм, а также продуктов металлургического передела. Методы элементного анализа используются для определения состава руды и продуктов ее технологической переработки, а также рудообразующих минералов. Состав минералов способствует выяснению характера распределения извлекаемых элементов. При необходимости применяются и другие методы минералогического анализа (электронно-микроскопический, магнитометрический, рентгенофотографический).

Ниже остане «ВИМС» я на некоторых аспектах технологической минералогии марганцевых руд крупных сибирских месторождений.

Усинское месторождение представлено главным образом карбонатными рудами вулканогенно-осадочного генезиса. Особенностью марганцеворудной пачки является переслаивание родохрозитовых и манганокальцитовых руд, марганцовистых известняков и сланцев. Руды характеризуются сложными текстурно-структурными соотношениями слагающих их минеральных агрегатов и пространственным соотношением разновременных минеральных ассоциаций и генераций рудных минералов. Современный облик руды приобрели за счет наложения одной стадии на другую, что привело к формированию отличных друг от друга парагенетических минеральных ассоциаций, обусловленных строго характерными для каждой ассоциации физико-химическими условиями минералобразования.

В качестве примера остане «ВИМС» я на богатой родохрозитовой руде с содержанием марганца 34,86%, характеризующейся разнообразными слоистыми текстурами, обусловленными чередованием скрытокристаллическо-

го и тонко-мелкокристаллического карбонатного материала. Наложенные прожилковые и вкрапленные текстуры связаны с наличием прожилков разной мощности и гнездовидных выделений в основном силикатов, реже карбонатов и гидроксидов марганца. Структура руд скрытокристаллическая, тонко-мелкокристаллическая, участками средне-кристаллическая пан- и гипидиоморфнозернистая. Отмечаются участки, сложенные крупнокристаллическим карбонатным и кремнистым материалом.

Главным рудным минералом является родохрозит (68%), в подчиненном количестве присутствуют кальцит (2%), тефроит (5%), пироксмангит (2%), бементит-фриделит (7%), оксиды и гидроксиды марганца (5%), кварц (3%), тальк (2%), стильпномелан+хлорит (3%), пирротин (3%).

Родохрозит представлен тремя генерациями, различающимися морфологическими особенностями, физическими свойствами и элементным составом.

Родохрозит I генерации обладает скрытокристаллической структурой и колломорфным микростроением. Иногда в колломорфной массе можно наблюдать появление кристаллов ромбоэдрического облика, что свидетельствует о перекристаллизации родохрозита этой генерации. Он имеет наиболее высокие значения плотности (3,48-3,79 г/см³), микротвердости (717-789 кгс/мм²) и удельной магнитной восприимчивости (до 230×10⁻⁸ м³/кг), что, прежде всего, обусловлено наиболее высоким содержанием в нем марганца (42,15-43,85%).

Родохрозит II генерации, преобладающий в руде, имеет тонко-мелкокристаллическое строение. Для него типичны пан- и гипидиоморфнозернистые микроструктуры, нередко отмечается блочное микростроение. Зерна минерала имеют ромбоэдрическую, изометричную и панидиоморфную формы. Значения физических параметров у родохрозита II генерации (плотность 3,36-3,50 г/см³, микротвердость 681-729 кгс/мм², удельная магнитная восприимчивость 158×10⁻⁸ м³/кг) несколько ниже, чем у раннего родохрозита; в нем ниже и содержание марганца (38,63-39,0%).

Родохрозит III генерации присутствует в виде прожилков разной мощности и в форме гнездовидных выделений. Представлен в основном средне-, реже крупнокристаллическим зернистым материалом. Электронно-микроскопическими исследованиями установлено его панидиоморфнозернистое и аллотриоморфнозернистое микростроение. Родохрозит III генерации, являющийся наиболее поздним по времени образования, характеризуется меньшими значениями плотности (3,2-3,3 г/см³), микротвердости (626-657 кгс/мм²), удельной магнитной восприимчивости (100×10⁻⁸ м³/кг) и наиболее низким содержанием марганца (34,18-34,54%).

В связи с тем, что родохрозит присутствует в руде в значительном количестве, он и является главным рудным минералом всех классов крупности.

В материале крупностью -10+6 мм количество зерен родохрозита составляет порядка 70%. Однако, рентгенографическим и рентгенотомографическим анализами установлено, что в состав родохрозитовых зерен входит до 10% от общего объема силикатов марганца.

В материале крупностью -6+1 мм содержание родохрозита несколько выше (около 80%). Зерна родохрозита здесь также не являются мономинеральными, что подтверждено рентгенографическим анализом. Обычно они на 80-85% сложены родохрозитом и на 10-15% - силикатами марганца, прежде всего бементитом и фриделитом. Количество сростков с другими минералами уменьшается, особенно в материале крупностью -3+1 мм. Наиболее часто присутствуют сростки с силикатами и гидроксидами марганца. Отмечаются немногочисленные зерна родохрозита с вкрапленностью пирротина.

Анализ раскрытия родохрозита проведен на руде, дробленной до 1 мм, именно на материале этой крупности прослеживается четкая тенденция раскрытия минерала от крупных классов к тонким (табл. 1).

Таблица 1

Характер раскрытия родохрозита в руде, дробленной до 1 мм

Характер срастания	Классы крупности, мм					
	-1+0,5	-0,5+0,2	-0,2+0,1	-0,1+0,074	-0,074+0,044	-0,044+0
Свободные зерна	10%	25%	65%	85%	95%	97%
Богатые сростки	82%	70%	30%	13%	5%	3%
Бедные сростки	8%	5%	5%	2%	-	-

В продуктах дробления руды материал крупностью -1+0,2 мм преимущественно сложен богатыми сростками родохрозита с другими минералами. Внешне однородные зерна представляют собой гетерогенные агрегаты, матрицей которых является родохрозит, в котором присутствуют силикаты марганца.

В материале крупностью менее 0,2 мм преобладают свободные зерна родохрозита, максимальное количество которых концентрируется в тонких классах (-0,074+0 мм). Богатые сростки представляют собой родохрозитовые зерна с включениями тефроита, пироксмангита, бементита, фриделита, пиролюзита, тодорокита, пирротина и породообразующих минералов. Бедные сростки представлены преимущественно силикатами и карбонатами марганца, реже отмечаются сростки с пиролюзитом, тодорокитом, вернадитом.

Оптико-геометрическим методом установлено, что зерна родохрозита имеют высокую степень изрезанности границ, зависимость которой от их крупности практически отсутствует (табл. 2). Чем выше степень изрезанности, тем сложнее характер срастаний и тем прочнее сростки. Именно поэтому преобладают гетерогенные минеральные агрегаты – сростки родохрозита с другими карбонатными и силикатными фазами.

Удлинение зерен родохрозита (отношение длины к ширине зерна) выше среднего (1,4-1,8), что, вероятно, обусловлено разрушением при дроблении минерала вдоль типичной для него спайности по ромбодру.

Таблица 2

Морфометрические характеристики родохрозита

Классы крупности, мм	Размер зерен, мкм			Изрезанность	Удлинение
	средний	минимальный	максимальный		
-0, 5+0, 2	161	8	644	4, 83	2, 52
-0, 2+0, 1	79	10	376	7, 00	2, 55
-0, 1+0, 074	54	3	194	3, 64	2, 39
-0, 074+0, 044	25	2	124	5, 12	2, 31

Текстурно-структурные признаки и особенности руд Усинского месторождения определяют достаточно хорошее раскрытие марганцевых комплексов в классах крупности более 1 мм, а также контрастность в выделениях марганцевых и породообразующих минералов, что позволяет успешно использовать крупнокусковое обогащение этой руды методом рентгенорадиометрической сепарации (РРС). Поэтому определяющие технологические показатели были получены в цикле крупнокускового обогащения, так же как и наиболее контрастные по содержанию марганца продукты. Механическое обогащение руды менее эффективно, что обусловлено технологическими свойствами минералов и, в первую очередь, родохрозита.

В результате обогащения родохрозитовой руды методами РРС (материал крупностью –100+10 мм) и сухой магнитной сепарацией (СМС) получен концентрат с содержанием марганца 37,6%, выход которого составляет 91% при извлечении 94,5% [2].

Присутствие силикатов марганца в родохрозите хотя и не позволяет полностью избавиться от них механическими методами обогащения, но и не уменьшает долю марганца непосредственно в родохрозите.

Порожнинское месторождение представлено главным образом окисленными (гипергенными) марганцевыми и железомарганцевыми рудами с высоким содержанием фосфора, сосредоточенными на Моховом участке. Среди гипергенных руд этого месторождения нами выделены два главных минеральных типа: пиролюзитовый и вернадит-псиломелановый. Пиролюзитовые руды, образовавшиеся в результате дегидратации и выветривания первичных манганитовых руд, обладают колломорфными, прожилковыми, цементными, реже массивными текстурами. Руды вернадит-псиломеланового состава, вероятно, являются продуктом выветривания карбонатных руд и родохрозитизированных вмещающих пород.

Ниже остоно«ВИМС»я на пиролюзитовых рудах, главным минералом которых является пиролюзит (65% - 95%). В тесной ассоциации с ним постоянно присутствует манганит, количество которого иногда достигает 12%. Причем, нередко фиксируются различные стадии замещения манганита пиролюзитом. Из второстепенных рудных минералов отмечаются криптомелан (1-8%), вернадит (не более 5%), гетит (1-12%) и редко тодорокит.

Пиролюзит представлен двумя морфологическими разновидностями, незначительно различающимися по составу. Пиролюзит I разновидности резко преобладает в изученных рудах, имеет скрытокристаллическое строение и образует колломорфные выделения нередко весьма сложной конфигурации. Им также сложены массивные руды, присутствующие в незначительном количестве.

Электронно-микроскопическими исследованиями выявлено, что пиролюзит I разновидности представлен тонкокристаллическими агрегатами, сложенными зернами столбчатой, призматической, реже изометричной формы. Значения физических параметров минерала варьируют в весьма незначительных пределах (плотность 5,16-5,20 г/см³, микротвердость 617-645 кгс/мм²). Его удельная магнитная восприимчивость равна 68·10⁻⁸ м³/кг. Содержание MnO₂ в пиролюзите I разновидности составляет 96,4%. Незначительное количество оксида марганца и воды связано с реликтами манганита, содержание которого не превышает 3%. Микрорентгеноспектральным анализом установлено, что в пиролюзите этой разновидности марганец распределен довольно равномерно и его содержание при сканировании поверхности зерен практически не меняется (58,90%-59,09%). Незначительное содержание кальция и кремния обусловлено присутствием микровключений слоистых алюмосиликатов, размер которых не превышает 3 мкм.

Пиролюзит II разновидности обладает мелко-среднекристаллическим строением и обычно выполняет пространства между выделениями пиролюзита I разновидности. Довольно часто им выполнены трещинки и стенки пустот. Отмечаются агрегаты пиролюзита II разновидности гипидиоморфнозернистой структуры, сложенные кристаллами копьевидной, клиновидной, длиннопризматической и игольчатой формы. Иногда наблюдаются крупнокристаллические агрегаты пиролюзита, сформированные кристаллами в основном клиновидной формы размером до 0,8 мм, непременно содержащие реликты манганита.

Электронно-микроскопическим анализом четко фиксируется перекристаллизация пиролюзита I разновидности с образованием крупных хорошо ограниченных кристаллов пиролюзита II разновидности. Также отмечается блочное микростроение пиролюзита II с четким ступенчатым сколом. Значения плотности (5,10-5,17 г/см³) и микротвердости (489-600кгс/мм²) пиролюзита II разновидности не только ниже таковых пиролюзита I, но и варьируют в более значительных пределах. Следует отметить, что пиролюзит II

разновидности более хрупкий. Значения удельной магнитной восприимчивости у пиролюзита практически одинаковы.

По составу пиролюзит II разновидности мало отличим от пиролюзита I разновидности. Однако, содержание MnO_2 в нем несколько выше и составляет 92,6%. Микрорентгеноспектральным анализом установлено также практически равномерное распределение марганца в зернах пиролюзита (58,59%-58,64%). Следует отметить, что в пиролюзите II разновидности отмечается большее количество примесей породообразующих компонентов, что обусловлено многочисленными включениями в основном глинистых минералов.

Особенностью гипергенных руд является присутствие в них глинистых минералов, содержание которых обычно не превышает 20%, распределенных неравномерно. В верхней части разреза преобладает каолинит, а в нижней - иллит.

Текстурно-структурные особенности руд обуславливают высокий выход (более 50%) крупных классов с высоким извлечением марганца (78%) [3]. Исследование характера раскрытия марганцевых минералов пиролюзитовой руды показало, что в материале крупностью $-50+1$ мм марганцевые агрегаты, сложенные оксидами и гидроксидами марганца, достаточно легко освобождаются от глинистого материала. Однако полного раскрытия не происходит, т.к. в колломорфных и почковидных выделениях обычно присутствуют слоистые алюмосиликаты и гидроксиды железа, нередко образующие тонкодисперсные сростания.

Исследование материала крупностью менее 1 мм показало, что в нем в значительном количестве (до 30%) концентрируются мягкие глинистые минералы, а содержание марганца резко понижается с 25,52% (класс крупности $-1+0,5$ мм) до 3,62% (класс крупности $-0,2$ мм).

Анализ характера раскрытия марганцевых минералов проведен на руде, дробленной до 1 мм (табл. 3). Установлена тенденция раскрытия марганцевых минералов (без разделения на конкретные минеральные виды) от крупных классов к тонким.

Таблица 3

Характер раскрытия марганцевых минералов в руде, дробленной до 1 мм

Характер сростания	Классы крупности, мм				
	-1+0,5	-0,5+0,2	0,2+0,1	0,1+0,074	-0,074+0
Свободные зерна	75%	88%	94%	98%	98%
Богатые сростки	17%	9%	5%	2%	2%
Бедные сростки	6%	3%	1%	-	-

Материал крупностью $-1+0,1$ мм представлен в основном агрегатами, сложенными преимущественно пиролюзитом и отнесенными нами к категории «свободных» зерен. Рентгенографическим анализом установлено, что в состав таких агрегатов практически всегда входят манганит, иногда криптомелан и очень редко вернадит, иногда в них присутствуют слоистые алюмосиликаты и гидроксиды железа.

Богатые марганцевые сростки – это по существу полиминеральные агрегаты, в которых преобладают пиролюзит, манганит и криптомелан, а гидроксиды железа и глинистые минералы присутствуют в переменных количествах. Чаще всего такие сростки являются фрагментами почковидных и колломорфных образований.

Бедные марганцевые сростки – это также полиминеральные агрегаты, в которых доминируют либо гидроксиды железа, либо глинистые минералы. Основным марганцевым минералом в них обычно является пиролюзит. Рентгенографическим анализом в таких сростках иногда фиксируются вернадит и тодорокит.

В материале крупностью $-0,1+0$ мм отмечается максимальное раскрытие марганцевых минералов. Здесь в основном присутствуют индивидуализированные зерна конкретных минералов: пиролюзита, манганита, криптомелана, вернадита, гетита. В то же время отмечается незначительное количество глинистых агрегатов/

Высокое содержание глинистых минералов приводит к значительному выходу обогащенных ими тонких классов, которые в связи с этим можно рассматривать в качестве отвального продукта. В данном случае грохочение и промывку можно использовать в качестве предварительного обогащения.

Особенности дезинтеграции руды (высокий выход крупных классов, достаточно хорошее раскрытие марганцевых агрегатов (без выделения конкретных минералов), контрастность рудных и породообразующих минералов, прежде всего, глинистых, обусловленные ее текстурно-структурными характеристиками, позволяют успешно использовать крупнокусковое радиометрическое обогащение. Применение гравитационных и магнитных методов в данном случае менее эффективно. Это обусловлено совместным присутствием нескольких минералов марганца, а также гидроксидов железа, обладающих сходными плотностными и магнитными характеристиками. Поэтому для передела оксидных гипергенных руд Порожинского месторождения наиболее оптимальной является комбинированная схема, включающая радиометрическое, механическое и химическое обогащение, что подтверждено технологическими испытаниями. При обогащении руд по этой схеме выход высокосортных концентратов значительно выше (более чем в три раза) по сравнению с магнитно-гравитационным обогащением [3].

В заключение следует отметить, что проведенная технологическая оценка марганцевых руд ряда сырьевых объектов Сибири (Кайгадатского, Селезенского, Сейбинского, Аскизского, Утхумского, Николаевского) методами прикладной минералогии также позволила получить объективную информацию об их составе и строении, которые в свою очередь определяют их технологические свойства и позволяют прогнозировать рациональные технологии их переработки.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Тигунов Л.П., Смирнов Л.А., Менаджиева Р.А.* Марганец: геология, производство, использование. Екатеринбург: Изд-во АМБ, 2006. 184 с.
2. *Литвинцев Э.Г., Броницкая Е.С., Михайлова Н.С. и др.* Комплексная технология переработки карбонатных марганцевых руд Усинского месторождения // Разведка и охрана недр. 2001. № 11-12. С.56-58.
3. *Трубецкой К.Н., Чантурия В.А., Воробьев А.Е. и др.* Марганец. М: Изд-во Академии горных наук, 1999. 271 с.

МИНЕРАЛОГО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ СПОСОБОВ КОМПЛЕКСНОЙ ХИМИКО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ТРУДНООБОГАТИМОГО МАРГАНЦЕВОГО СЫРЬЯ

Соколова В.Н., Мартынова Т.А., Лосев Ю.Н., Шувалова Ю.Н.

ФГУП «ВИМС», г. Москва

Балансовые запасы 22 месторождений марганцевых руд России составляют 188,09 млн. т [1]. В распределенном фонде недр находятся 11 месторождений, из них разрабатываются только три с балансовыми запасами 3,85 млн. т (около 2% от общих запасов страны), что связано с низким качеством отечественных руд: при содержании марганца 18-24% и высоком удельном содержании фосфора (отношение $P/Mn > 0,006$) они имеют повышенные содержания железа и кремния и относятся к труднообогащаемым. Доля карбонатных марганцевых руд в балансе запасов России составляет 82%, оксидных – 10%, окисленных – 5% [2-4].

Переработка марганцевых руд, имеющих комплексный состав, с применением только традиционных методов обогащения и гидрометаллургического передела не обеспечивает получения товарных продуктов высокого качества. Создание конкурентоспособных технологических схем переработки карбонатного, карбонатно-силикатного и оксидно-карбонатно-силикатного марганцевого сырья, преобладающего в балансе разведанных запасов и прогнозных ресурсах страны, позволит освободиться от импортной зависимости по важнейшему стратегическому металлу – марганцу.

Ниже остана «ВИМС» я на результатах изучения вещественного состава и его взаимосвязи с технологическими свойствами силикатных марганцевых руд Утхумского месторождения, положенных в основу обоснования способов его переработки. До настоящего времени смешанные руды (силикатно-карбонатные, карбонатно-силикатные) отечественных месторождений не рассматривались с точки зрения промышленного использования.

Объектами исследований являлись силикатно-карбонатная (У-1), карбонатно-силикатная (У-2) руды и композитная проба (У-3), имеющая существенно силикатный состав.

Текстурно-структурные особенности руд. Силикатно-карбонатным и карбонатно-силикатным рудам свойственна большая изменчивость текстурно-структурных характеристик. Сложный текстурно-структурный рисунок руд обусловлен гранулометрическим составом рудных фаз и их морфометрическими параметрами (изрезанностью, удлинением), что затрудняет раскрытие минералов в классифицированном материале. Установлено, что рудные минералы - карбонаты и силикаты марганца - являются неоднородными по составу и имеют сложный тонкий характер сростания. Карбонаты марганца нередко содержат пойкилитовые включения силикатов марганца, поэтому их селективное разделение является сложной технологической задачей. Именно по этим рудам отобраны пробы, характеристика которых приводится ниже.

Силикатно-карбонатная руда - это монолитная, крепкая, мелко-, среднезернистая, преимущественно массивного сложения руда серого, темно-серого и кремнево-серого цвета (рис. 1а). Текстурный рисунок руды осложняют разно-ориентированные тонкие трещины, секущие ее, выполненные карбонатным материалом, а ближе к поверхности руд трещины заполнены оксидами и гидроксидами марганца и железа. Оксиды марганца проникают по трещинам и очень слабо «пропитывают» руду: заполняют межзерновые пространства и развиваются по швам двойникования карбонатов (родохрозита-манганодолomite). Окисленные поверхности руды нередко пористы и имеют сравнительно небольшую плотность. Для силикатно-карбонатных руд с вторичной прожилковой текстурой характерно наличие прожилков разной мощности (0,05-1,5 мм), выполненных карбонатами или оксидами и гидроксидами марганца и железа (рис. 1б). Прожилки, выполненные карбонатами, мощностью до 1,5 мм рассекают руду в виде полос, а прожилки мощностью 0,02-0,05 мм образуют ветвистый рисунок. Структура руды гранобластовая, пойкилобластовая.