

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ИЗУЧЕНИЮ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТОГО СЫРЬЯ КАРЕЛИИ

Бубнова Т.П., Щипцов В.В., Скамницкая Л.С.

Учреждение Российской академии наук Институт геологии КарНЦ РАН, Петрозаводск

Содержание алюминия в земной коре составляет по массе 8,8% - третье место после кислорода и кремния, а среди металлов – первое. Если говорить о высокоглиноземистых минералах как источнике небокситового алюминия, то промышленно разрабатываются нефелин и алунит, несмотря на относительно невысокое содержание в них Al_2O_3 (табл. 1). Также к ним можно добавить кислоторастворимый плагиоклаз – анортит [1]. Несмотря на то, что алюминий входит в состав около 300 минералов, но в качестве породообразующего он выступает в такой роли лишь в немногих минералах, которые показаны в табл.1.

Таблица 1. Содержание алюминия в высокоглиноземистых минералах

Минерал	Содержание Al_2O_3 , %
Корунд Al_2O_3	100
Диаспор, бемит $Al_2O_3 \cdot nH_2O$	85.0
Шпинель $MgAl_2O_4$	71.8
Гиббсит (гидрагиллит) $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$	65.4
Кианит, андалузит, силлиманит $Al_2O_3 \cdot SiO_2$	63.0
Каолинит $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	39.5
Серицит, мусковит $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$	38.4
Алунит $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 4Al(OH)_3$	37.0
Анортит $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	36.7
Нефелин $(Na, K)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	32.3-35.9
Лейцит $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$	23.5
Альбит $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$	19.3
Ортоклаз $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$	18.4

Нефелинсодержащие породы используются в качестве алюминиевого сырья только в России. Разрабатываются Кия-Шалтырское месторождение в Кемеровской области и месторождения Кукисвумчорр, Юкспор, Расвумчорр на Кольском полуострове. В современных экономических условиях рентабельность их разработки оказывается под вопросом.

Третий вид алюминиевых руд - алуниты, разрабатывают только в Азербайджане (месторождение Заглик). В Узбекистане разведано Гушсайское месторождение алунитовых руд. По мнению республиканских экспертов, эти руды после предварительного обогащения могут перерабатываться в глинозем [2].

При этом необходимо отметить, что в мировой практике достаточно активен рынок минералов силлиманитовой группы, которые используются в качестве огнеупорного сырья (рис. 1). Мировая алюминиевая промышленность делает ставку на уникальные качества алюминия в производстве конструкционных материалов для высоких технологий, металлом для будущих поколений.

В Республике Карелия также располагаются потенциальные объекты высокоглиноземистого сырья, в основном сложенные минералами силлиманитовой группы (рис. 2): 9 месторождений и проявлений кианитсодержащих руд, а также андалузитовое, ставролитовое сырье [4].

История поисков и разведки кианитового сырья связана в первую очередь с геологическим изучением северной части Хизоваарской структуры (Лоухский район) [5]. Выявленное на ее территории кианитовое месторождение в настоящее время отнесено к группе госрезерва [4]. Кианитовые руды характеризуются невыдержанным минеральным составом и текстурно-структурными особенностями. При обогащении руды промышленного типа (метаморфогенно-метасоматический тип) флотационная технология обеспечивает получение концентратов, содержащих 55-58% глинозема при достаточно высоком извлечении [6] (табл. 2).

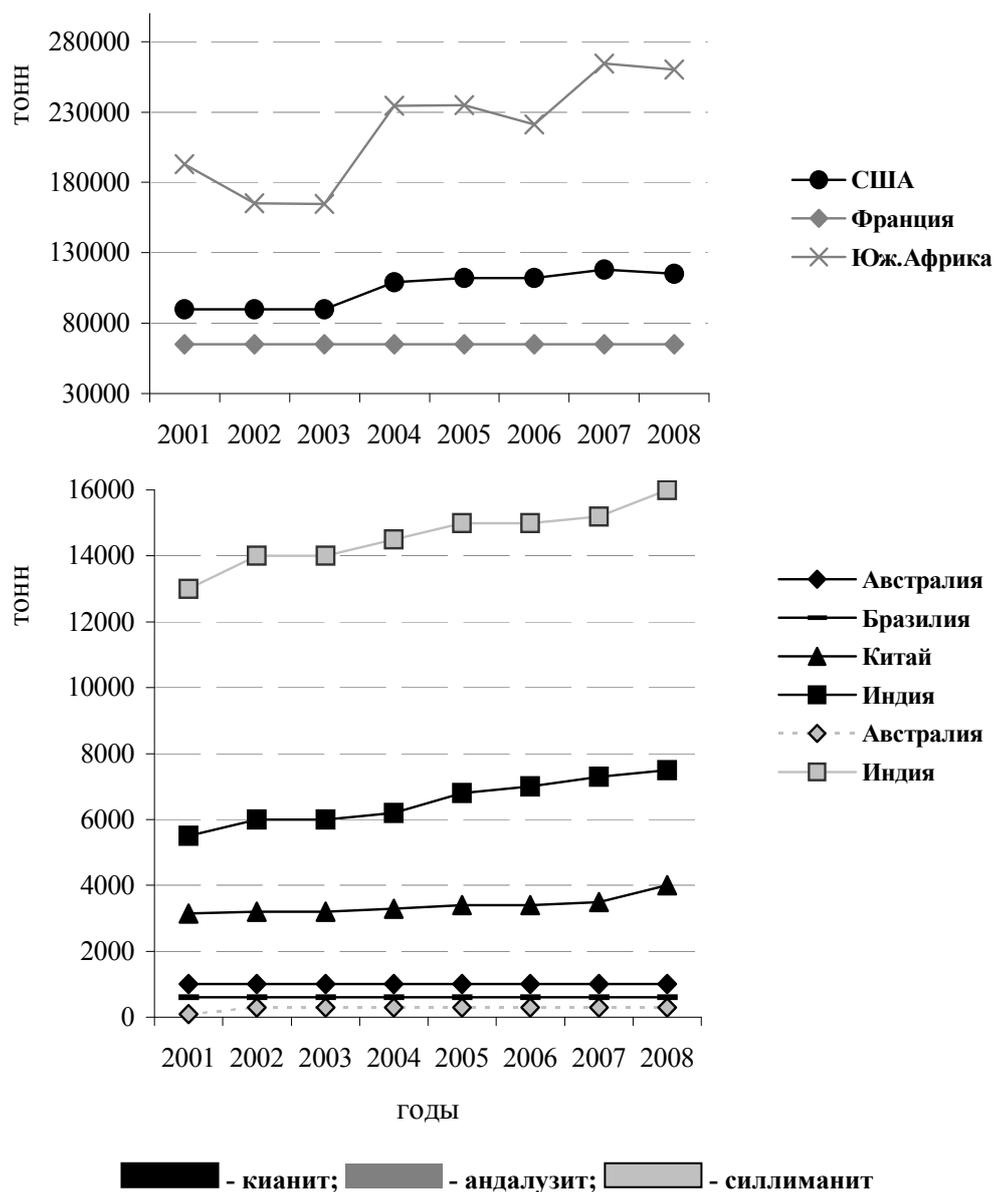


Рис. 1. Мировая промышленность минералов силлиманитовой группы [3]

Таблица 2. Результаты обогащения руд месторождения Хизоваара по единой схеме [5]

Генетический тип	Содержание Al_2O_3 в руде, %	Содержание Al_2O_3 в концентрате, %	Извлечение кянита, %
Метаморфогенный	24	52-53	20-23
Метаморфогенно-метасоматический	21	56-57	74-77
Метасоматический	17-22	56-57	38-60
	16-20	26-48	18-40

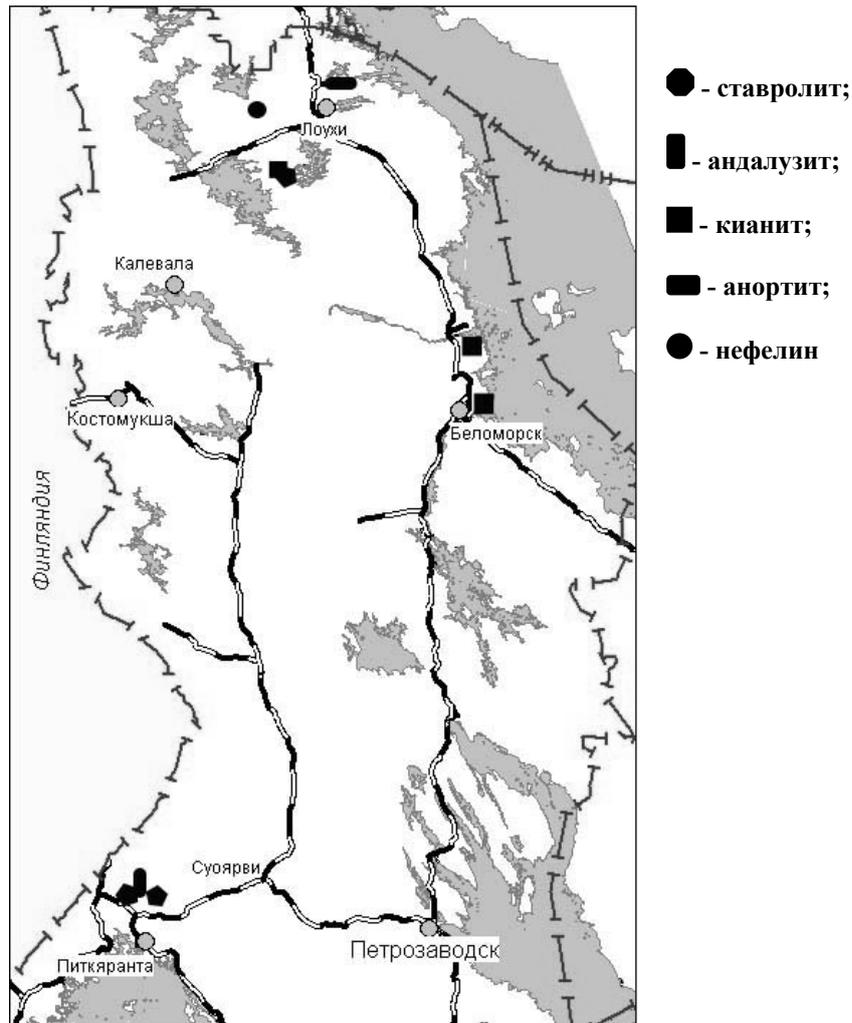


Рис. 2. Схема размещения высокоглиноземистых минералов на территории Республики Карелия

Основным фактором, определяющим качество кианита при обогащении, является количество и гранулометрия примесей (кварц, рутил, пирит) непосредственно в кианите. Изучение образцов с использованием сканирующего электронного микроскопа позволило изучить микроскопические пойкилобласти рутила, плагиоклаза и мелкие зерна пирита, апатита, которые обеспечивают значительную долю примесных оксидов Ti, Fe, Ca, K в кианитовом концентрате, но которые в свое время не могли быть выделены даже под микроскопом (рис. 3, табл. 3).

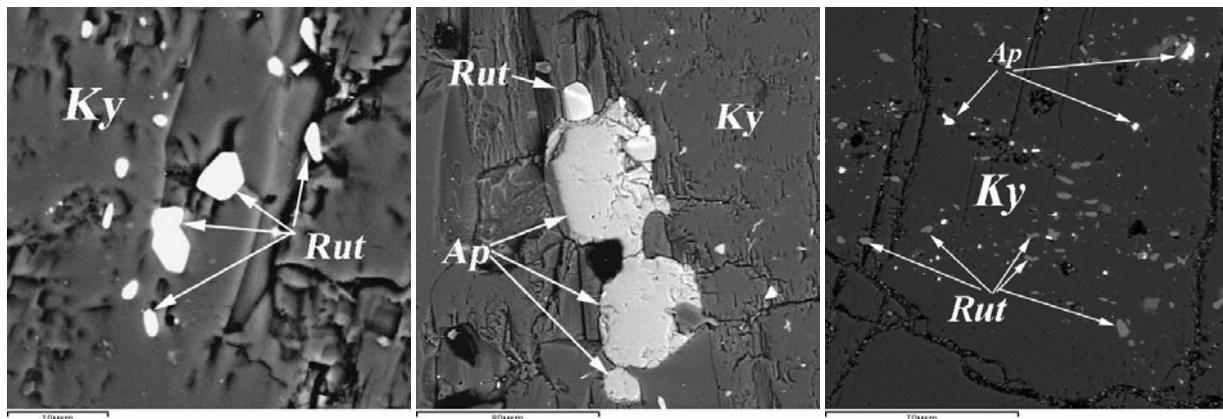


Рис. 3. Микровключения в кианите, где: Ky – кианит, Ap – апатит, Rut - рутил. Изображение выполнено на сканирующем электронном микроскопе VEGA II LMU

Таблица 3. Качество кианитового концентрата

Концентрат	Содержание оксидов, %						
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	FeO	Na ₂ O	K ₂ O
Товарный	57,10	37,80	1,46	0,61	0,28	0,04	0,03
Предельно обогащенный	60,02	37,50	1,20	0,40	0,03	0,05	0,04

Микрозондовый анализ также позволил определить количественный состав породообразующих минералов. При этом было обнаружено, что пирит, который присутствует в руде повсеместно и распределен крайне неравномерно, часто окаймлен каолинитом (рис. 4а,б, табл. 4). Кроме того, наблюдаются следы замещения каолинитом непосредственно кианита (рис. 4в).

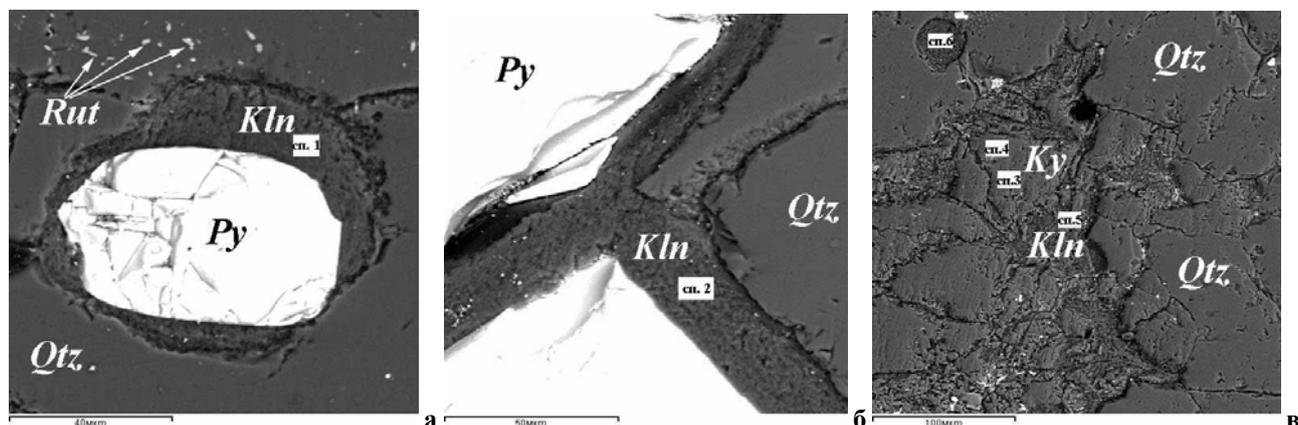


Рис. 4. Каолинит в кианитовых рудах, где: Ky – кианит, Kln – каолинит, Py – пирит, Qtz - кварц, Rut - рутил. Изображение выполнено на сканирующем электронном микроскопе VEGA II LMU

Таблица 4. Состав каолинита и кианита* по результатам микрозондового анализа

Участок определения состава	Содержание оксидов, %				
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO+Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	H ₂ O
Спектр 1	51,06	42,12			6,72
Спектр 2	45,94	38,33			13,74
Спектр 3*	36,54	63,46			
Спектр 4	49,65	42,74			7,31
Спектр 5	45,12	36,09	1,23	0,36	13,79
Спектр 6	46,74	38,95	0,54		12,24

Применение статистических методов обработки имеющегося массива данных по качественно-количественному составу кианитовых руд произведено с привлечением факторного анализа. Разделение проб в плоскости I-II главных компонент по химическому составу и технологическим показателям позволило выделить 3 группы признаков, в пределах влияния которых komponуются соответствующие группы кианитовых проб. В первой группе проб кианит представлен в основном радиально-лучистыми разновидностями. Отмечается максимальное содержание Al₂O₃, Fe₂O₃, S. Наибольшие значения имеют и все технологические показатели. Вторая группа наиболее окварцованных проб характеризуется присутствием игольчатого кианита. Содержание оксидов серы и алюминия минимальное, а SiO₂ – максимальное. Показатели извлечения на среднем уровне. Для третьей группы характерен пластинчатый и таблитчатый кианит. Максимальные значения отмечаются у окислов, образующих слюды и темноцветные. Все технологические показатели минимальные.

В таблице 5 представлены статистические характеристики химико-технологических показателей для соответствующих групп проб.

Для составления уравнений прогнозирования использованы уравнения полиномиальной и множественной линейной регрессии. Регрессия для всего массива отличается громоздкостью и большой ошибкой прогноза при достаточно высоком показателе предсказания. Для отдельных групп проб уравнения прогнозирования извлечения кианита отличаются небольшими ошибками прогноза. Полученные модели значимы в 90% доверительном интервале, что позволяет проводить прогнозирование степени извлечения кианита.

Как правило, кианитосодержащие руды являются комплексными, где также в значимых количествах могут присутствовать кварц, гранат, ставролит, слюды. Ставролит в данном случае рассматривается как еще один высокоглиноземистый минерал. Но до последнего времени он изучался как попутно извлекаемый минерал при обогащении гранатовых руд. Так, при наработке опытной партии гранатового концентрата из гнейсов проявления Высота-181 (табл. 6) поисковые опыты показали, что в тяжелой фракции перечистки

промежуточного продукта концентрируется гранат и ставролит, причем, ставролита значительно больше, чем в концентрате основной. Учитывая это, концентрат перечистки промпродукта выделен в отдельный концентрат II (рис. 5).

Таблица 5. Статистические характеристики кианитовых проб

Показатель, %	Группы проб			
	Весь массив	1	2	3
SiO ₂	68,46 (0,14)	58,68 (0,06)	79,20 (0,05)	64,85 (0,09)
TiO ₂	0,73 (0,49)	0,71 (0,33)	0,34 (0,18)	1,08 (0,13)
Al ₂ O ₃	20,16 (0,29)	27,04 (0,22)	15,03 (0,21)	20,65 (0,15)
Fe ₂ O ₃	3,19 (0,89)	7,65 (0,27)	2,01 (0,75)	1,67 (0,43)
FeO	1,06 (1,17)	0,28 (0,66)	0,36 (0,67)	2,10 (0,65)
MnO	0,04 (1,42)	0,01 (0,00)	0,02 (1,15)	0,07 (0,99)
MgO	0,98 (1,31)	1,37 (0,81)	0,30 (0,94)	2,04 (0,69)
CaO	1,55 (1,29)	0,46 (0,38)	0,33 (0,52)	3,23 (0,69)
Na ₂ O	0,89 (1,24)	0,17 (0,63)	0,23 (1,54)	1,88 (0,59)
K ₂ O	0,53 (1,33)	1,22 (0,52)	0,42 (1,89)	0,86 (0,86)
H ₂ O	0,25 (0,41)	0,18 (0,17)	0,30 (0,36)	0,26 (0,46)
Ппп	2,15 (0,76)	4,57 (0,20)	1,55 (0,71)	1,29 (0,61)
S	1,61 (1,53)	4,76 (0,73)	1,14 (1,00)	0,22 (0,69)
Выход кианитового концентрата	22,94 (0,43)	36,02 (0,22)	24,06 (0,14)	14,50 (0,32)
Содержание Al ₂ O ₃ в концентрате	48,30 (0,29)	56,43 (0,01)	45,81 (0,40)	45,80 (0,30)
Извлечение Al ₂ O ₃ в концентрат	54,81 (0,45)	75,10 (0,01)	68,73 (0,24)	31,29 (0,52)

Примечание: в скобках приведены коэффициенты вариации.

Таблица 6. Минеральный состав укрупненной технологической пробы

Минералы	Содержание, % по массе
Кварц	48,06
Плагиоклаз	6,23
Биотит	11,79
Мусковит	5,39
Гранат	13,69
Ставролит	6,52
Кианит	7,32
Турмалин	1,29
Прочие (апатит, рутил, рудные, хлорит, амфибол)	1,25

Сводные технологические показатели обогащения приведены в таблице 7, где видно присутствие ставролита в большинстве продуктов, в т.ч. и гранатовом концентрате, что объясняется близостью физико-химических свойств этих двух минералов.

Таблица 7. Сводные показатели обогащения при укрупненных испытаниях гранатовой руды месторождения Высота 181

Продукт	Выход %	Содержание кианита, %	Содержание, %		Извлечение, %	
			Граната	Ставролита	Граната	Ставролита
Гранатовый концентрат I	15,94		79,3,1	13,2	92,34	32,27
Гранатовый концентрат II	1,03		59,00	36,1	4,44	5,7
Промпродукт	3,42		6,53	46,1	1,63	24,18
Кианитовый концентрат	7,73	45				
Кварцевый продукт	49,46		0,15	4,64	0,54	35,2
Хвосты гравитации (биотит)	9,92		0,2	1,1	0,14	1,5
Шлам	12,5		1,0	0,6	0,91	1,15
Итого	100		13,69	6,52	100	100

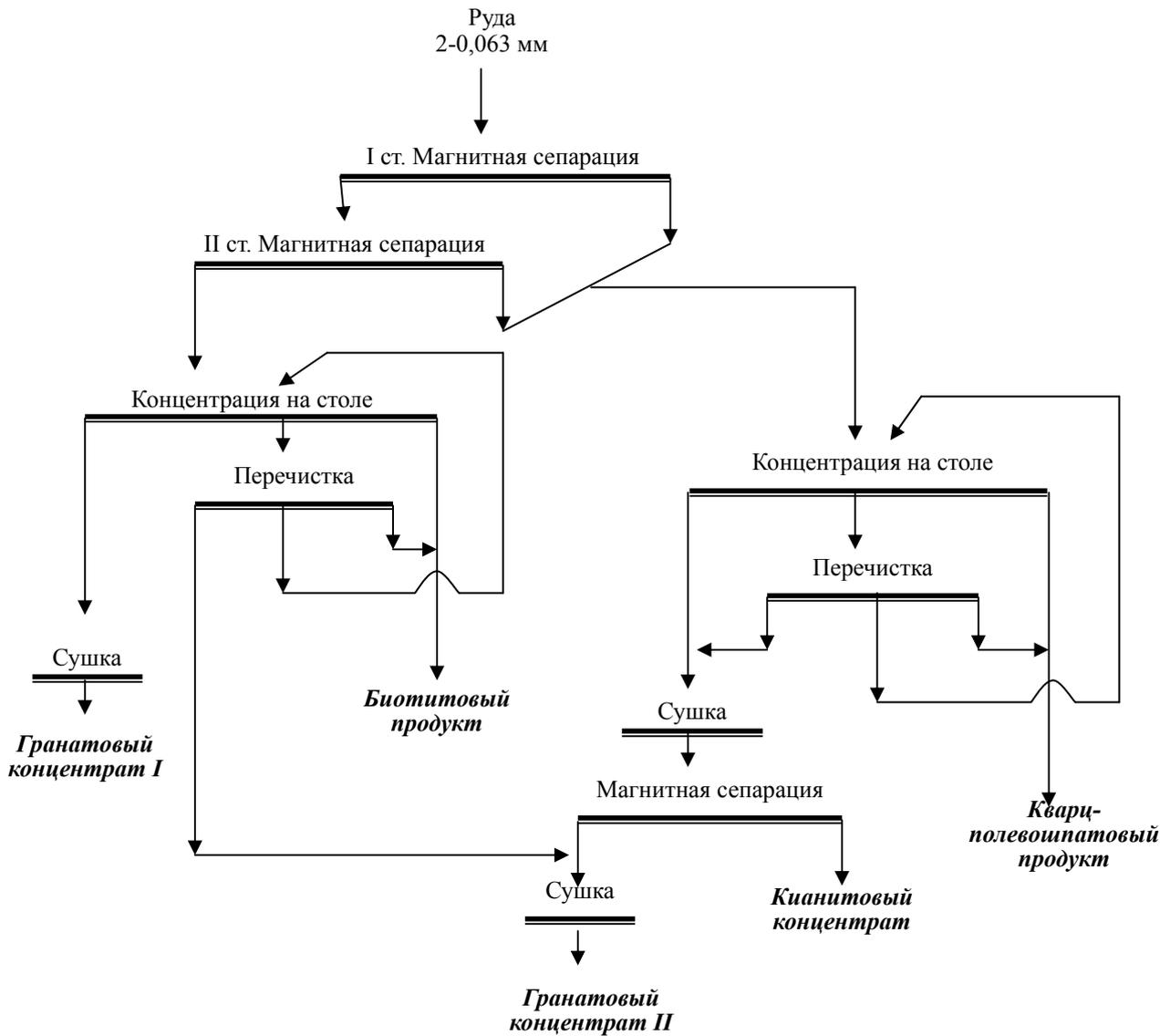


Рис. 5. Схема обогащения гранатовых руд проявления Высота-181

В рамках изучения гранатового сырья, проведено обогащение гранат-ставролитовых гнейсов проявления Западная Плотина, расположенного также в Лоухском районе. В этом случае конечный гранатовый концентрат также отличается биминеральным составом (гранат и ставролит), содержание в нем граната составляет около 65%. Общее извлечение граната со ставролитом составляет 91,13% [7].

Помимо северной части республики, высокоглиноземистые ставролитовые и андалузитовые сланцы получили распространение на территории Приладожья (Южная Карелия). В районе озер Вахвяярви, Янисярви, Суйстамо породы ладожской серии образуют крупный сложноскладчатый синклиниорий, протягивающийся в северо-западном направлении более чем на 60 км при ширине около 25 км. С целью более детального изучения ставролитовых сланцев в 2009-10 гг. сотрудниками ИГ КарНЦ РАН были проведены рекогносцировочные работы по оконтуриванию наиболее перспективных площадей в пределах этого района [8, 9, 10]. На территории между поселками Суйстамо и Леппясюрья мощность ставролитовых сланцев, относящихся к паякярвинской свите, составляет более 1000 м.

Загрязненность непосредственно ставролита примесными минералами и структурные соотношения породообразующих минералов таковы, что на сегодняшний день пока не получены концентраты удовлетворительного качества.

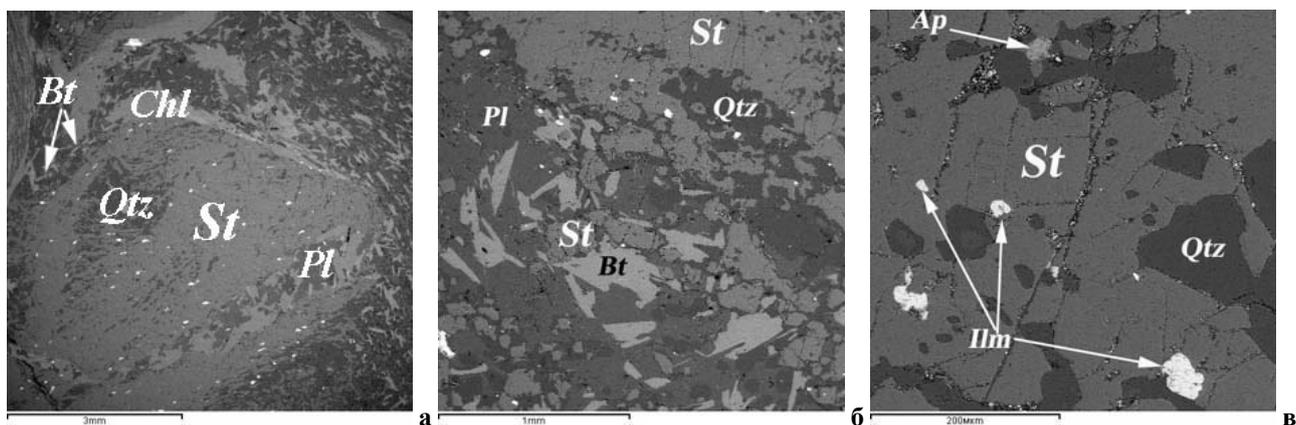


Рис. 6. Ставролитовые сланцы пялъярвинской свиты: а, б - морфология ставролита в сланцах; в – включения в ставролите, где St – ставролит, Bt – биотит, Qtz – кварц, Chl – хлорит, Pl – плагиоклаз, Ap – апатит, Ilm - ильменит. Изображение выполнено на сканирующем электронном микроскопе VEGA II LMU

Тем не менее, на рынке абразивных материалов американской компанией Дюпон предлагаются ставролитовые продукты различной зернистости, которые идеально подходят для удаления тяжелых красок с пленок или для создания более глубокого профиля, чем тот, который может быть получен с другими абразивами. Это превосходный, повторно использующийся материал в индустрии производства памятников, образующий меньшее количество пыли при большей наглядности полировки.

Таким образом, при выборе оптимальных вариантов обогащения сырья нами предложены следующие критерии оценки промышленной значимости индустриальных минералов:

- стабильность состава в пределах месторождения;
- выявление на стадии лабораторных исследований минералогических особенностей минералов различных генетических типов;
- возможность многоцелевого использования продуктов обогащения;
- комплексность использования сырья;
- максимально возможная экологичность технологической схемы;
- конкурентоспособность получаемой продукции.

ЛИТЕРАТУРА

1. <http://www.aluminiumleader.com>
2. Геолого-технологические особенности нефелиновых сиенитов Фенноскандинавского щита / Щитцов В.В., Скамницкая Л.С., Бубнова Т.П. // Современная минералогия: от теории к практике: Материалы конференции XI Съезд РМО. СПб, 2010. С. 393-395.
3. <http://minerals.usgs.gov/minerals>
4. Минерально-сырьевая база Республики Карелия. Петрозаводск, 2006. С. 69-71.
5. Хизоваарское кианитовое поле (Северная Карелия) / Щитцов В.В., Скамницкая Л.С. и др. Петрозаводск, 1988. 105 с.
6. Скамницкая Л.С., Бубнова Т.П. Обзор обогащения кианитовых руд Карелии // Проблемы освоения кианитовых месторождений Кольского полуострова, Карелии и Урал: Материалы Всероссийского совещания. Апатиты: изд. ГИ КНЦ РАН, 2010. С. 35-45.
7. Гранатовые руды Карелии / Щитцов В.В., Бубнова Т.П., Скамницкая Л.С., Гаранжа А.В., Ручьев А.М. Петрозаводск: изд. КарНЦ РАН, 2009. 208 с.
8. Роль геологических, минералогических и технологических исследований Института геологии КарНЦ РАН в оценке потенциала минерально-сырьевой базы Республики Карелия / Щитцов В.В., Скамницкая Л.С., Бубнова Т.П., Данилевская Л.А. // Технологическая минералогия, методы переработки минерального сырья и новые материалы: материалы 4 Российского семинара по технологической минералогии. Петрозаводск: изд. КарНЦ РАН, 2010. С. 37-55.
9. Типоморфные особенности ставролитов пялъярвинской свиты (Приладожье) и Хизоваарской структуры (сев. Карелия) / Бубнова Т.П., Гаранжа А.В., Скамницкая Л.С. // Материалы VII Всероссийской (с международным участием) Ферсмановской научной сессии. Апатиты: изд. ГИ КНЦ РАН, 2010. С. 19-22.
10. Технологическая минералогия ставролитовых сланцев пялъярвинской свиты (северное приладожье) / Бубнова Т.П., Гаранжа А.В., Скамницкая Л.С. // Современная минералогия : от теории к практике: Материалы конференции XI Съезд РМО. СПб, 2010. С. 313-315.