

Хатькова А.Н.¹, Размахнин К.К.^{1,2} (1 — ФГБОУ ВО «Забайкальский государственный университет», 2 — ФБУН «Институт горного дела им. Н.А. Чинакала СО РАН»)

МИНЕРАЛОГО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ ПОРОД ВОСТОЧНОГО ЗАБАЙКАЛЬЯ КАК ОСНОВА ДЛЯ СОЗДАНИЯ ЭФФЕКТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ

*Рассмотрены вопросы технолого-минералогической оценки цеолитсодержащих пород. Предложен рациональный комплекс минерало-аналитических методов исследования природных цеолитов. Определены задачи минералогического обеспечения при создании высокоэффективных схем технологического передела цеолитсодержащих пород. Определена необходимость использования методов повышения контрастности технологических свойств при разделении минеральных ассоциаций, входящих в состав цеолитсодержащих пород. **Ключевые слова:** технологическая минералогия, цеолитсодержащие породы, дезинтеграция, эффективность обогащения, схемы обогащения.*

Hatkova A.N.¹, Razmakhnin K.K.^{1,2} (1 — Transbaikal State University, 2 — Institute of Mining of SB RAS)

MINERAL-TECHNOLOGICAL EVALUATION OF ZEOLITE-CONTAINING ROCKS OF EAST TRANSBAIKALIA AS A BASIS FOR ESTABLISHING EFFECTIVE TECHNOLOGIES OF THEIR PROCESSING

*The problems of the technological and mineralogical evaluation of zeolite-containing rocks are considered. A rational complex of mineral-analytical methods for studying of natural zeolites is proposed. The tasks of mineralogical support for the creation of highly efficient schemes for the technological redistribution of zeolite-containing rocks have been determined. The need to use methods to increase the contrast of technological properties in the separation of mineral associations that are part of zeolite-containing rocks has been determined. **Keywords:** technological mineralogy, zeolite-containing rocks, disintegration, efficiency of enrichment, enrichment schemes.*

Природные цеолиты — новый, нетрадиционный, чрезвычайно перспективный тип неметаллических полезных ископаемых, использование которых в промышленности, сельском хозяйстве началось в 1960-е годы и связано с открытием в США, Японии и Италии месторождений, образовавшихся за счет преобразования вулканического стекла. В настоящее время в различных странах открыто более 2000 месторождений с мировыми запасами цеолитового сырья в несколько десятков миллиардов тонн. Из них на США, Японию и страны СНГ приходится 10...20 млрд т; от 1 до 10 млрд т выявлено в Российской Федерации. По состоянию на 2002 г. учтены 14 цеолитовых месторождений с суммарными балансовыми запасами 649 460 тыс. т (кат. А+В+С₁), 798 631 тыс. т (кат. С₂), основная часть

которых (~74 %) сосредоточена в Забайкальском крае. Эти месторождения располагаются в благоприятных географо-экономических условиях и представляют неограниченные возможности дешевой добычи и применения в промышленности, сельском хозяйстве и пр. [1, 2, 4].

Серьезным ограничительным фактором расширения областей применения природных цеолитов является неравномерное, зачастую недостаточное содержание их в породе (10...60 %), вызванное условиями генезиса. В то время как в отдельных технологиях (осушка газов, неводных жидкостей, крекинг нефти, катализ, медицина) в соответствии с техническими требованиями, предъявляемыми к качеству сырья, содержание промышленных цеолитовых минералов (клиноптилолита, морденита, шабазита) в породе должно быть 75...95 %.

В этой связи разработка оптимальных технологий обогащения цеолитсодержащего сырья, учитывающих особенности вещественного состава, текстурно-структурные характеристики, морфологию, физические, физико-химические, химические свойства является важной актуальной проблемой, открывающей широкие перспективы использования цеолитов в наукоемких областях и замены ими синтетических аналогов [2—4].

Информационным фундаментом единого теоретического подхода к процессам обогащения цеолитсодержащих пород является технологическая минералогия, располагающая рядом современных методов комплексной минерало-технологической оценки сырья, позволяющей рекомендовать наиболее эффективные методы рудоподготовки и обогащения, прогнозировать поведение в технологических процессах с использованием рациональных схем.

Предложен рациональный комплекс минерало-аналитических методов исследования, включающий высокоразрешающую оптическую микроскопию, рентгенографический, морфометрический, гранулометрический, термогравиметрический, элементный анализы, магнитометрию, инфракрасную спектроскопию, электронную микроскопию, мессбауэровскую спектроскопию, методы токсиколого-радиационно-гигиенической оценки, позволивший дать достоверную минерало-технологическую оценку весьма сложного по составу и строению цеолитсодержащего сырья Восточного Забайкалья, заключающуюся в установлении его химического и минерального составов, гранулометрии зерен, их микроструктурных сростаний, характера микровключений и распределения элементов.

В задачи минералогического обеспечения при создании высокоэффективных схем технологического передела цеолитсодержащих пород входит: определение фазового (минерального) состава исходного сырья, его структурных характеристик (размерности полезных минералов породы и характера их сростаний с другими минеральными фазами); описание текстурных особенностей руды (взаимной ориентировки минеральных

агрегатов); изучение особенностей распределения извлекаемых элементов породы; определение свойств минералов, влияющих на процессы обогащения; осуществление минералогического контроля за ходом обогатительных процессов путем экспрессного фазового анализа различных продуктов обогащения.

Исследование сложных минеральных объектов, к числу которых относятся цеолитсодержащие породы, требует комплексирования современными минералогическими методами. Поэтому при разработке технологий обогащения низкокачественных цеолитсодержащих пород был применен комплекс минералого-аналитических методов, позволяющий выявлять все минеральные фазы, включая высокодисперсные, проводить их диагностику, устанавливать характер их распределения и взаимоотношения, определять технологические свойства минералов.

Минералогическое изучение лабораторных технологических проб проводилось согласно рациональной схеме минералогических исследований для обеспечения технологических работ, включающей:

- текстурно-структурный анализ породы;
- определение минерального состава и выяснение особенностей распределения типов сростков в породе и характера их раскрытия 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 др.

На первом этапе работ по изучению цеолитсодержащих пород используется оптическая микроскопия для определения текстурно-структурных характеристик. Дальнейшие минералогические исследования, направленные на определение всех минеральных компонентов и особенностей фазового состава породы, изучение состава и свойств породообразующих минералов, выявление характера раскрытия минералов, форм вхождения в них минеральных примесей, проводятся 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) обычно не обеспечивают необходимой полноты определения минерального состава пород с диагностикой всех минеральных фаз и количественной оценкой их содержаний. Это обусловлено сложным полиминеральным составом пород, наличием в них тонкодисперсных агрегатов. Поэтому оптимальным в данной ситуации является комплексирование оптико-минералогических методов с рентгенографическим, химическими, физико-химическими, инструментальными методами определения фазового состава, что позволяет надежно идентифицировать минеральные фазы, а впоследствии изучать динамику изменения их количественного соотношения в продуктах технологического передела.

Рентгенографические исследования проводились на дифрактометре АДП-1,5 (Cu K α -излучения, Ni-фильтр).

Изучение цеолитсодержащих пород практически невозможно без применения электронно-микроскопического анализа, позволяющего выявлять тонкие особенности поверхности, посредством прямого наблюдения микрорельефа, определять элементный состав минералов, получать информацию о поверхностном распределении элементов.

Для экспрессной технологической оценки сырья, изучения характера распределения минералов в породе и продуктах ее обогащения, а также изучения морфометрии основных минеральных фаз, применена методика оптико-геометрического анализа изображений с использованием компьютерной системы «Видео-Мастер».

Морфометрические характеристики цеолитсодержащих пород просчитывались через геометрические параметры их зерен: площадь A (мкм²); длина L (мкм); ширина B (мкм); периметр P (мкм); удлиненность $U = L/D$; фактор формы $C = 4\pi A/P^2$.

Длина и ширина анализируемого зерна определялись как наибольшая и наименьшая стороны прямоугольника, описанного по его контуру. Гистограмма распределения зерен минерала по длине является градулометрической характеристикой, причем максимальная длина зерен минерала соответствует крупности измельчения породы, при которой начинается раскрытие этого минерала. По ширине происходит разделение зерен (частиц минерала) при грохочении и расसेве на ситах, т.е. по крупности.

Периметр зерна определяется как длина его контура в плоскости сечения шлифа. Периметр и площадь зерна являются базовыми величинами при определении фактора формы зерна. В свою очередь, периметр P , являясь типометрическим параметром, характеризует морфологию и технологические свойства сырья, определяемые его поверхностными особенностями.

Площадь минеральных зерен. Современный анализатор проводит анализ изображения методом планиметрического сканирования. При планиметрическом анализе получают гистограмму распределения зерен минералов по их площади. Значение общей A_{tot}^i площади i -го минерала на анализируемой площади F шлифа, отнесенное к величине последней, соответствует его основному содержанию α_v^i в исследуемом образце: $\alpha_v^i = A_{tot}^i/F \cdot 100$, %, а сумма значений $\sum \alpha_v^i$ для каждого минерала определяет модальный состав пород.

Для измельченных продуктов и природно дезинтегрированных руд объемное содержание минеральной фазы α_v^i определяется как отношение общей площади данной минеральной фазы A_{tot}^i к суммарной площади всех минеральных фаз $\sum A_{tot}^i$ на анализируемой поверхности.

$$\alpha_v^i = A_{tot}^i / \sum A_{tot}^i \cdot 100, \%$$

По значению общей площади минеральной фазы на анализируемой поверхности возможно определить со-

держание минералов в породе, продукте или отдельном сростке. Поэтому данный параметр является типометрическим.

Фактор формы зерен C — морфологический параметр, косвенно характеризующий форму зерен и степень изрезанности их границ и определяемый из базовых параметров — площади A и периметра P : $C = 4\pi A/P^2$.

Максимальное значение фактора формы не может превышать 1, которое соответствует значению параметра для круга. Значение фактора формы характеризует также извилистость границ зерен. Для изометричных зерен с гладкими границами величина фактора формы составляет 0,8...1. Для зерен с извилистыми, изрезанными границами фактор формы обычно имеет величину не более 0,5. У зерен с очень извилистыми границами значение фактора формы снижается до 0,1 и менее. Учитывалось, что с изменением размеров зерен минералов в породе значение их фактора формы возрастает и у мелких (менее 0,01 мм) зерен приближается к единице. Фактор формы зерен минеральных фаз косвенно характеризует форму границ срастания зерен, которая влияет на раскрытие минералов при измельчении руды.

На основании полученной оптико-геометрическими методами информации проведена предварительная оценка обогатимости цеолитсодержащего сырья, определены: оптимальный режим рудоподготовки, обеспечивающий достаточное раскрытие минеральных фаз; рациональная технологическая схема; неизбежные технологические потери, что позволило сократить объемы технологических исследований, повысив при этом их эффективность. Для решения конкретных более сложных задач привлекаются и другие минералогические методы. Детальное изучение цеолитсодержащих пород практически невозможно без применения электронно-микроскопического анализа, позволяющего выявить тонкие особенности поверхности, посредством прямого наблюдения микро-рельефа, определить элементный состав минералов, получить информацию о поверхностном распределении элементов.

Электронно-микроскопические исследования проводились на растровом микроскопе JSM-5300 с энергодисперсной приставкой Link-ISIS с использованием прозрачных шлифов с угольным напылением.

В связи с тем, что цеолитсодержащие породы содержат железо либо в виде изоморфной примеси, либо в виде механических микровключений, возникла потребность привлечения мессбауэровской спектроскопии (ЯГРС), которая впервые использовалась для выяснения особенностей состава цеолитсодержащих пород и, как следствие, объяснения их магнитных свойств. Источником информации в этом методе являются мессбауэровские спектры, представляющие собой зависимость интенсивности поглощения анализируемой пробой g -излучения источника от скорости его движения. Анализ параметров мессбауэровских спектров (изомерный сдвиг d , квадрупольное расщепление D , магнитные поля на ядрах ^{57}Fe $_{эфф}$,

ширина резонансной линии Γ , площади, описываемые пиками поглощения S) позволяет диагностировать минералы, изучать их структуру, свойства, валентные состояния резонансных элементов, проводить фазовый анализ пород, объяснять их магнитность. Полученная информация служит основой для решения многих задач генетической и технологической минералогии.

Мессбауэровские исследования технологических проб цеолитсодержащих пород проводились на спектрометре ЯГРС-4М в режиме постоянных ускорений с источником ^{57}Co в матрице хрома. Спектры регистрировались в 256 каналах компьютера и обрабатывались на нем же по программе «UNIVEM» (РГУ, Ростов) с использованием лоренцевой формы описания резонансных линий и равенства их ширины в каждом дублете. Для измерения использовались порошковые пробы, измельченные до 0,05...0,07 мм, навеской 200 мг. Изомерный сдвиг рассчитывался относительно нержавеющей стали.

Для понимания особенностей процессов глубокого обогащения цеолитсодержащих пород важное значение имеет знание физических, физико-химических, физико-механических, термических, сорбционных (технологических) свойств, большую часть из которых можно определить минералогическими методами согласно нормативным документам НСОММИ. В частности, были определены такие физические характеристики, как: плотность (объеметрическим методом), микротвердость (полуавтоматическим микротвердометром ПМТ-3М, при нагрузке 50 г, экспозиции в течение 10 сек.), удельная магнитная восприимчивость (на установке Kappbridge KLI-2 с напряженностью поля 300 А/м при комнатной температуре), электропроводность (методом комплексного импеданса на переменном токе с помощью прецизионного измерителя 11P4284A, в диапазоне частот 20 Гц...1 МГц при температурах 25...350 °С, в вакууме или среде с контролируемой влажностью). Насыпную плотность, влагоемкость, механическую прочность определяли по известным методикам согласно ТУ 2164-010-42606018-2001.

Термические свойства исходных и модифицированных образцов изучали методом комплексного термического анализа (КТА) с использованием дериватографа системы F. Paulik — J. Paulik — L. Erdey фирмы MOM (Венгрия). Во всех исследованиях скорость нагрева составляла 10°С/мин, чувствительность потенциометров дифференциально-термического анализа (ДТА) — 250 мА, дифференциальной термогравиметрии (ДТГ) — 500 мА, навеска образца 500...700 мг, температура съемом до 1000 °С.

В рамках исследования сорбционных свойств цеолитсодержащих пород измерены текстурно-геометрические параметры (распределение объемов пор и поверхности по размерам).

Распределение объемов пор и поверхности по размерам определяли:

— для мезопор в диапазоне от 10 Å до 1000 Å — по изотермам адсорбции азота;

— для пор в диапазоне от 20...30 Å до 200...300 мкм методом ртутной порометрии;

— для объема микропор, объема и поверхности мезопор (их распределение по размерам), поверхности макропор — методом адсорбции азота.

Измерения методом адсорбции азота при 77 °К осуществляли на приборе ASAP-2400 (Micrometrics, США). Ртутно-порометрические исследования проводили на автоматическом порометре фирмы Micrometrics (США), Auto Pore 9200 (предельное давление 4000 атм).

Ионообменную емкость цеолитсодержащих пород определяли спектрофотометрическим методом по отраслевой методике.

Токсиколого- и радиационно-гигиенические свойства чрезвычайно важны для оценки качества цеолитсодержащих пород по основным направлениям использования. Токсичные элементы — As, Hg, Cd, Pb, Sr определялись методом эмиссионного спектрального анализа на спектрографе ДФС-8. Радиометрические исследования проводили на высокоточном гамма-спектрометре с анализатором Au-128 и сцинтиллятором, выполненном на кристалле NaY. Содержание радиоактивных элементов — Ra, Th, K определяли в высокоэнергетической части g-спектра по пикам поглощения 1,75 МэВ для ²²⁶Ra; 1,46 МэВ для ⁴⁰K и 3,2 МэВ для ²³²Th (по пику суммирования g-квантов с энергией 2,6 МэВ и каскадных g-квантов с энергией 0,58 МэВ).

Для оценки качества цеолитсодержащих пород по основным направлениям использования изучены токсиколого-, радиационно-гигиенические и термические свойства. Эффективность комплексирования минералого-аналитических методов продемонстрирована на примере изучения цеолитсодержащих пород месторождений Восточного Забайкалья (Шивыртуйское, Холинское, Бадинское, Талан-Гозагорское).

На основании проведенных минералого-технологических исследований установлено, что содержащиеся в цеолитсодержащих породах Восточного Забайкалья основные вмещающие примеси, к которым относятся минеральные фазы железа и кремнезема образуют сростки с цеолитовыми и породообразующими минералами, а также разного рода включения в них, размер которых достигает 5 мкм. В процессе проведения исследований также определено, что по причине достаточно тонкого взаимопрорастания минералов группы цеолита с другими породообразующими минералами их селективное выделение затруднено, что обуславливает необходимость применения методов направленного разупрочнения (дезинтеграции) по границам сростания минералов для обеспечения требуемого раскрытия сростков. При этом сходство физических свойств цеолитов с некоторыми из основных сопутствующих минералов (монтмориллонит, кварц, кальцит, опал, халцедон, кристобалит, полевые шпаты и пр.) определяет необходимость использования методов повышения контрастности технологических свойств разделения минеральных ассоциаций, а также их раз-

упрочнения (дезинтеграции) с применением комплекса направленных физических и физико-химических воздействий.

Таким образом, на основе проведенных минералого-технологических исследований цеолитсодержащих пород Восточного Забайкалья дано обоснование необходимости применения физических, физико-химических и энергетических методов воздействия (химическое обогащение, ультразвуковая обработка, мощные наносекундные электромагнитные импульсные воздействия, обработка ускоренными электронами, обжиг) в технологиях переработки данного вида сырья, обеспечивающих максимальную полноту вскрытия минеральных комплексов с увеличением извлечения загрязняющих примесей (до 99 %) и обуславливающих получение высококачественных товарных продуктов.

Работа выполнена в рамках проекта ФНИ № гос. регистрации АААА-А17-117092750073-6.

ЛИТЕРАТУРА

1. Павленко, Ю.В. Цеолитовые месторождения Восточного Забайкалья / Ю.В. Павленко. — Чита: ЧитГУ, 2000. — 101 с.
2. Хатькова, А.Н. Оценка возможности комплексной переработки цеолитсодержащего сырья / А.Н. Хатькова, К.К. Размахнин // Разведка и охрана недр. — 2014. — № 6. — С. 48–49.
3. Шушков, Д.А. Анальцимсодержащие породы Тимана как перспективный вид полезных ископаемых / Д.А. Шушков, О.Б. Котова, В.М. Капитанов, А.Н. Игнатъев. (Науч. рекомендации — нар. хоз-ву / Коми науч. центр УрО РАН. — Вып. 123). — Сыктывкар, 2006. — 40 с.
4. Юсупов, Т.С. Способы концентрирования и выделения цеолитов из горных пород // Методы диагностики и количественного определения содержания цеолитов в горных породах / Т.С. Юсупов. — Новосибирск: ИГиГ СО АН СССР, 1985. — С. 161–168.

© Хатькова А.Н., Размахнин К.К., 2018

Хатькова Алиса Николаевна // alisa1965.65@mail.ru
Размахнин Константин Константинович // constantin-const@mail.ru

УДК 622.7:553(470.21)

**Левченко Е.Н.¹, Газалеева Г.И.², Власов И.А.²,
Бузунова Т.А.² (1 — ФГБУ «ИМГРЭ»,
2 — ОАО «Уралмеханобр»)**

МИНЕРАЛОГО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА АНОМАЛЬНОЙ ЗОНЫ РУД КОВДОРСКОГО МЕСТО- РОЖДЕНИЯ

Приведены результаты минералого-технологических исследований руд аномальной зоны Ковдорского бадделит-апатит-магнетитового месторождения. Проведенными исследованиями показано, что руды имеют сложное геологическое строение и содержат, кроме основных минералов (магнетит, апатит и бадделит), акцессорные минералы группы пирохлора (гатчеттолит), а также циркелит. Изучением вещественного состава и технологических свойств рудных минералов выявлено, что минералы циркелит и гатчеттолит имеют степень раскрытия в крупности 10–30 мкм, обладают сверх высокой шламуемостью и супертонким взаимопрорастанием. Разработка технологии извлечения редкометаллических элементов Ta и Nb, исхо-