



Новые методы технологической минералогии при оценке руд металлов и промышленных минералов

*Сборник научных статей по материалам
Российского семинара по технологической минералогии*

Петрозаводск
2009

RUSSIAN MINERALOGICAL SOCIETY
COMMISSION ON TECHNOLOGICAL MINERALOGY

RUSSIAN ACADEMY OF SCIENCES
KARELIAN RESEARCH CENTRE
INSTITUTE OF GEOLOGY



**NEW TECHNOLOGICAL MINERALOGY METHODS FOR
EVALUATION OF METALLIC AND INDUSTRIAL
MINERAL ORES**

Edited by Dr.sc. Vladimir V.Shchiptsov

Petrozavodsk
2009

РОССИЙСКОЕ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО
КОМИССИЯ ПО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
КАРЕЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ



НОВЫЕ МЕТОДЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ ПРИ ОЦЕНКЕ РУД МЕТАЛЛОВ И ПРОМЫШЛЕННЫХ МИНЕРАЛОВ

Под редакцией д.г.-м.н. В.В.Щипцова

Петрозаводск
2009

Рецензент - профессор, докт.техн.наук **С.В. Терещенко**

ISBN 978-5-9274-0356-1

© Российское минералогическое общество, 2009
© Карельский научный центр РАН, 2009
© Институт геологии КарНЦ РАН, 2009

ПРЕДИСЛОВИЕ

Уже стало доброй традицией собирать ежегодный семинар по проблемам технологической минералогии. В г. Петрозаводске по инициативе Комиссии по технологической минералогии РМО и поддержке Института геологии Карельского научного центра РАН прошли три семинара (март 2006 г., июнь 2007 г. и октябрь 2008 г.). Изданы два выпуска научных статей по материалам двух предыдущих семинаров. Изданные сборники получили хорошие отзывы и стали полезными для специалистов.

Подготовленный коллективом авторов третий выпуск сборника по проблемам технологической минералогии должен также привлечь внимание специалистов. В основу издания положены материалы прочитанных докладов на Третьем российском семинаре по одноименной теме, который прошел в г.Петрозаводске 13-14 ноября 2008 г. В сборник включены 26 статей, авторами которых являются известные ученые, специалисты, аспиранты в области технологической минералогии и обогащения, а также статья, посвященная памяти талантливого геотехнолога и естествоиспытателя Б.А. Осташенко.

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

Ниже помещаем решение 3-го Российского семинара **«Новые методы технологической минералогии при оценке руд металлов и промышленных минералов»?** который проходил 13-14 октября 2008 г. в г. Петрозаводске в Институте геологии Карельского научного центра РАН.

Для участия в семинаре было принято 29 докладов от 11 научных организаций, вузов и предприятий, преимущественно представляющих Баренцрегион (Республика Карелия и Республика Коми, Мурманская обл.), Москву, Александров, Казань, Магадан и Новосибирск.

Общее число авторов докладов составило 58 человек. На семинаре зарегистрировалось 38 человек.

На семинаре рассматривались следующие актуальные проблемы технологической минералогии:

- значение методов экспресс-анализа при оценке рудных проявлений и месторождений;
- направленное изменение технологических свойств минералов, горных пород и руд;
- роль разработок в области нанотехнологической минералогии при создании эффективных комплексных нанотехнологий обогащения.

На открытии семинара с приветственным словом выступил директор ИГ КарНЦ РАН, председатель Комиссии по технологической минералогии РМО **Щипцов В.В.**

Ключевыми докладами стали выступления ведущих специалистов в области технологической минералогии:

Пирогов Б.И. Онтогенический анализ полезных ископаемых – основа выявления и оценки технологических свойств минералов;

Мелентьев Г.Б. Инновационная технология и новые задачи технологической минералогии;

Войтеховский Ю.Л. Технологическая минералогия и стереологические реконструкции параметров минеральных сростаний;

Котова О.Б. Технологическая минералогия минерального сырья Республики Коми;

Ожогина Е.Г. Технологическая минералогия марганцевых руд Сибири;

Щипцов В.В. Способы прогнозирования технологических свойств промышленных минералов (на примере минерально-сырьевой базы Республики Карелия);

На заседании также были заслушаны другие доклады:

Сычева Н.А., Азарнова Л.А., Кривошеков Н.Н., Файнштейн Г.Г. Возможности современной оптической микроскопии в оценке технологических свойств железных руд;

Соколова В.Н., Ануфриева С.И., Шувалова Ю.Н., Мартынова Т.А. Минералого-технологическое обоснование способов комплексной химико-металлургической переработки труднообатимого марганцевого сырья.

Савва Н.Е., Пальянова Г.А. Сульфиды Au и Ag в рудах эпitherмальных месторождений.

Бубнова Т.П., Гаранжа А.В. Особенности технологической минералогии анортозитов – сырья многоцелевого назначения

Ожогин Д.О., Дубинчук В.Т. Тонкодисперсное золото в рудах Маломирского месторождения и возможность его извлечения

Котова О.Б., Тропников Е.М. Углеводородное сырье: новые технологии.

Кевлич В.И., Филиппов М.М. Генетические типы битумолитных пород и перспективы их использования.

Корнилов А.В., Гревцев В.А., Пермяков Е.Н., Николаев К.Г. Структурно-минералогические изменения цеолитсодержащих пород в результате электромагнитной классификации.

Герасимова Л.Г., Хохла М.С., Маслова М.В. Получение пигментов с перламутровым эффектом из слюды.

Наседкин В.В., Васильев А.Л., Бонва Н.М. Результаты исследования некоторых разновидностей слоистых и ленточных силикатов на наноуровне. Возможности применения полученных результатов для решения технологических проблем.

Раков Л.Т., Дубинчук В.Т. Новые подходы к оценке качества кварцевого сырья.

Скамницкая Л.С., Данилевская Л.А. Обогащаемость различных генетических типов кварцевого сырья.

Якушина О.А., Сычева Н.А., Ожогина Е.Г. Изучение раскрытия минералов методом рентгеновской микротомографии.

Ильина В.П., Лебедева Г.А., Инина И.С. Исследование фазовых превращений при формировании керамических материалов с техногенными добавками методами рентгенографии и микроанализа.

Лебедева Г.А. Исследование химической неоднородности титаносодержащих стекол методом микроанализа.

Попова Т.В., Лебедева Г.А., Ильина В.П., Инина И.С. Применение комплекса методов для определения минералогического состава глин Карелии.

Мясникова О.В., Шеков В.А. Изменение прочностных свойств изверженных горных пород в процессе технологического передела при производстве щебня.

Шеков В.А. Современные требования к блочному тальк-карбонатному камню.

14 сентября участники семинара приняли участие в полевой экскурсии с посещением карьера по добыче шокшинского кварцита в пос. Кварцитный и этнографического музея в пос. Шелтозеро.

Во второй половине 14 сентября было проведено заседание Комиссии по технологической минералогии в составе: д.г.-м.н. Щипцов В.В., проф., д.г.-м.н. Пирогов Б.И., проф., д.г.-м.н. Войтеховский Ю.Л., д.г.-м.н. Ожогина Е.Г., д.г.-м.н. Котова О.Б., к.г.-м.н. Данилевская Л.А., д.г.-м.н. Раков Л.Т., д.г.-м.н. Наседкин В.В., д.т.н. Корнилов А.В., к.т.н. Шеков В.А., д.г.-м.н. Савва Н.Е.

Участники семинара отметили:

- Высокий уровень проведения научного семинара со стороны Института геологии Карельского научно-го центра РАН;
- Выдержанность принципиальной направленности семинара - о роли аналитических методов в подходе и оценке взаимосвязи вещественного состава и обогащаемости полезных ископаемых различных генетических типов;
- Важную практическую значимость и актуальность проведения фундаментальных и прикладных исследований для оценки руд металлов и промышленных минералов;
- Высокую готовность проведенных исследований и выполненных разработок для внедрения и полномасштабного промышленного использования;
- Необходимость выдвижения проблемных вопросов технологической минералогии на семинарах, в частности проблемы раскрытия минералов на различных уровнях;
- Важную роль дискуссии в проведении семинара

Семинар и Комиссия по технологической минералогии постановили:

1. Провести следующий четвертый семинар в сентябре 2009 г. в г. Казань на тему «Технологическая минералогия, методы переработки минерального сырья и новые материалы».
2. Материалы третьего российского семинара по технологической минералогии опубликовать тиражом 200 экз.
3. При проведении последующих семинаров принять во внимание следующие пожелания членов Комиссии:
 - а) сгруппировать доклады по программе семинара на заказные и заявочные;
 - б) заказные доклады должны поднимать проблему в области современных задач технологической минералогии;
 - в) обязательно предусмотреть проведение дискуссии в процессе семинара.

Рекомендовано:

1. Определить перспективы и приоритеты развития технологической минералогии применительно к различным стадиям геолого-разведочных работ, освоения и эксплуатации месторождений минерального сырья, а также возможности химико-металлургических переделов, облагораживания и модификации минерального сырья в соответствии с задачами инновационного совершенствования технологических процессов и создания дистанционных и геотехнологических методов.
2. Считать необходимым и своевременным развитие НИР и НИОКР в области комплексной инвентаризации, оценки и переоценки капитализации техногенного сырья ГПК, ГМК, ХМЗ и ТЭК с разработками основ создания индустрии их переработки, эффективного использования и обеспечения экологической безопасности соответствующих производств.
3. Рассмотреть варианты создания независимого Координационного совета экспертов (КСЭ) в направлениях исследований и промышленного освоения техногенного сырья.
4. Принять меры к расширению круга специалистов, особенно междисциплинарных научных направлений, в области технологической минералогии в целях создания оптимально комбинированных горно-обогачительных технологических схем и модульного оборудования, в том числе в мобильном исполнении.

ОНТОГЕНИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ – ОСНОВА ВЫЯВЛЕНИЯ И ОЦЕНКИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МИНЕРАЛОВ

Пирогов Б.И.

РГГРУ, г. Москва

«Генезис минералов не что иное, как история образования их самих, начиная от акта зарождения и до завершающих событий их «жизни». «Биография» минералов, в ходе которой создаются все их качества, включая практически используемые, это и есть подлинный генезис» [1]. Технологическая минералогия (ТМ) позволяет с единых позиций генезиса полезных ископаемых (ПИ) на онтогенической основе проследить весь ход изменений минерального вещества (МВ) литосферы через технологию обработки и переработки до накопления в литосфере [2]. Опыт показывает, что при разработке технологических схем для руд (ПИ) хорошо изученных однотипных месторождений, каждый раз приходится сталкиваться с большими трудностями, так как технологические свойства минералов (ТСМ) весьма существенно могут варьировать в пределах даже одного месторождения. Это обусловлено, прежде всего, широким спектром природной гранулометрии индивидов и агрегатов минералов, содержащих включения, примеси, нередко покрытых различными по составу пленками, подвергающимися в процессе раскрытия при дроблении и измельчении определенным механическим воздействиям. Поэтому при минералого-технологических исследованиях крайне важно использование приемов и методов ТМ на онтогенической основе, что позволит выявить и оценить ТСМ. Достижения минералогической науки (развитие таких направлений как кристаллохимия и физика минералов, онтогенеза и филогенеза, внедрение новых методов анализа вещества, топоминаралоги) в XX столетии способствовали углублению и развитию теоретических и практических принципов ТМ. Они позволяют учесть эволюционные закономерности развития минерального мира во взаимосвязи с живым веществом - минералы и их ассоциации. В целом состав, текстурно-структурные признаки и свойства (в т.ч. технологические) полезных ПИ, формируются на макро-, микро- и наноуровне в различных энергетических полях (гравитационных, магнитных, электрических и др.) единой геолого-техногенной системы (ЕГТС). Эти принципы определяют основные геолого-минералогические факторы обогатимости различных ПИ с учетом их минералого-геохимической и экологической специализации, отражая круговорот МВ в Природе и Технологии на различных уровнях его организации: *индивид (кристалл, зерно, частица) → агрегат (агрегат техногенных малых частиц) → рудное тело → минералогическая аномалия (отвалы пустых пород и некондиционных ПИ, хвостохранилища - техногенные МПИ) → минералогическое поле.* ЕГТС охватывает физическое, вещественное и энергетическое пространство, в котором минерал развивается динамически во взаимосвязи со средой (природной и технологической), эволюционируя под действием внешних и внутренних факторов, распадаясь на системы «минерал», два типа «сред» и взаимосвязи между ними. Развивая идеи Н.П. Юшкина [3] о взаимосвязи между минералом и минералогенетической средой в ТМ, следует считать их во многом общими и в технологической системе. Это взаимосвязи: а) *энергетические*, обеспечивающие обмен энергией при структурных преобразованиях индивида, б) *вещественные*, связанные с поступлением из среды в минеральный индивид, обеспечивающие его рост, или, наоборот, разрушение индивида и удаление вещества из минерала в среду; в) *информационные*, обеспечивающие передачу особенностей структурной организации вещества и энергии от среды к минералу и обратно. Такой подход наиболее значим при использовании онтогенического метода в познании ТСМ. *Онтогенический анализ основан на сравнительно-исторических реконструкциях эволюции объектов различного уровня* (индивидов, агрегатов, минеральных тел и МПИ). При этом онтогенический метод опирается на фундаментальные эволюционные закономерности минералогенезиса [3-9]:

1) *закон прохождения минерального индивида через этапы зарождения, роста и до завершающих событий их «жизни» - изменения и разрушения*, история которых отражается в явном или скрытом виде в морфологии, анатомии, во взаимоотношениях индивидов и других их особенностях. Для более сложных систем, чем индивид и агрегат (минеральное тело, МПИ), этот закон известен как *закон стадийного развития* - стадийный анализ [8], включающий стадии сингенеза, диагенеза и метаморфизма;

2) *принцип наследования в минералогенезисе определенных признаков минералов* (вещественных, структурных, морфологических, качественных) - *в цепи последовательной смены поколений минералов каждое последующее поколение наследует определенные признаки минералов предыдущего поколения.* В минеральном мире наследование проявляется на всех структурных уровнях - от отдельного индивида, даже от отдельных конституционных или анатомических элементов, до минеральных агрегатов, парагенезисов, ассоциаций, комплексов;

3) *закон инерции - минералогической «памяти» - в процессе изменения минеральных систем первичная генетическая информация инерционно сохраняется, локализуясь на каком-либо уровне памяти - морфологическом, структурном, изотопном, молекулярном, магнитном и т.п.* При исследовании анатомии кристаллов удается в эволюции проследить как особенности механизма их кристаллизации, так и роль в них различных твердых, жидких и газовой-жидких включений;

4) *закон минералогического резонанса - «в процессе онтогенеза минерала, являющегося продуктом эволюции минералообразующей среды и отражающего в своей структуре все ее параметры, любое изменение среды вызывает определенное изменение минерала и, естественно, любое изменение минерала*

выражается в минералогической среде». Отсюда вытекают два постулата [10]: первый - «генезис фиксируется в совокупности качеств минералов». Функционирование структурных и информационных взаимосвязей, наряду с вещественными и энергетическими, позволяет рассматривать процессы минералообразования с кибернетической точки зрения; второй - «познание генезиса минералов есть познание его качеств», что определяет потенциальную возможность расшифровки минералогической информации в результате целенаправленного исследования. Выделяется несколько типов резонанса минералов в изменении среды: а) конституционный (морфологический, структурный, химический); б) качественный или резонанс свойств (гравитационных, электрических, магнитных, оптических, механических и т.п.);

5) специальные законы для изучения минералогической информации, отражающие «смысл» информации и длительность (геологическую) времени ее функционирования: а) минералогического резонанса; б) обязательного наличия генетической информации в минерале; в) многообразия форм записи генетической информации; г) сложения генетической информации; д) вытеснения первичной информации информацией из наложенных процессов; е) инерции в приложении к информации.

Эти законы определяют суть и содержание генетикоинформационной минералогии, обеспечивающей онтогенетический анализ объекта исследований [5], в т.ч. и в связи с технологией переработки ПИ. Непосредственно наблюдать сам процесс минералообразования невозможно [10], но по его результатам за счет выявления генетической информации по тем или иным признакам минералов создается ретроспективная модель с выявлением материальных признаков генетических событий во временной последовательности. *Индивиды как реальные физические тела геологических образований отличаются специфическими особенностями кристаллохимии, строго индивидуальной морфологией, анатомией, реакцией на изменения внешней среды, способностью к саморегуляции структуры. Специфичность и динамичность структуры индивида, сложность и разнообразие функций позволяют рассматривать его как сложный организм [11]. Теоретические основы учения об онтогенезе предполагают, что генезис руд (ПИ) проявляется в качествах минералов — минералогических признаках, «записанных в конституции, морфологии и свойствах минеральных индивидов и агрегатов» [1]. Расшифровка его состоит в познании этих качеств - телесном воплощении генезиса минералов [10]. Познавая генезис минералов, следует учитывать совокупность трех позиций: собственно образование (зарождение→рост→изменение, вплоть до уничтожения), способ образования (физико-химический механизм генезиса: свободная кристаллизация, перекристаллизация, метасоматическое образование, раскристаллизация гелей и т.д.) и геологический процесс (магматический, гидротермальный и др.).*

Внедрение в практику минералого-технологической оценки ПИ учения Д.П. Григорьева об онтогенезе минералов позволило глубже понять как природу становления, так и изменения ТСМ. Именно онтогенетический подход с учетом данных технологического эксперимента, обеспечивает [12-14]:

- а) оценку гетерогенности особенностей конституции (состава и структуры) минералов;**
- б) 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 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;
- в) оптимизацию технологического процесса с учетом контрастности свойств разделения минералов – особенностей неоднородности состава и свойств мономинеральных зерен** (выявляются при комплексном минералогическом анализе анатомии индивидов и измельченных частиц), исследованием характера и направленности изменений тех или иных качеств минералов (ПИ в целом);
- г) определение последовательности технологических операций** с целью достижения наиболее эффективных условий разделения минералов, с учетом размерного фактора и морфолого-структурных характеристик вновь формирующихся малых частиц;
- д) выделение при геолого (минералого) - технологическом картировании типов и сортов ПИ,** их всесторонней минералого-технологической характеристики.

Это позволяет определять направленность природных процессов минералообразования и их роль в формировании основных вещественно-технологических характеристиках ПИ различного генезиса. **Таким образом, опираясь на исследования особенностей вещественного состава, текстурно-структурных признаков, физико-механических и физико-химических свойств ПИ различных генетических типов; законы минералогии – информационные, резонанса, инерции; учитывая взаимосвязи и во многом подобие между процессами минералообразования (преобразования) в Природе и Технологии; данные технологических экспериментов, мы формируем наши представления о ТСМ.** При этом следует иметь в виду, что «жизнь», начатая в геологических процессах, продолжается в технологических аппаратах. Это отражает двойную природу ТСМ [12]: с одной стороны, они определяются взаимосвязью с генезисом, конституцией и морфологией, с другой – изменениями морфологии, конституции минералов и, как следствие, природных свойств их при рудоподготовке и обогащении (в цепи МПИ → обогатительная фабрика → хвостохранилище). Здесь и появляется возможность получить прямую информацию о **технологической онтогенезе (ТО) - генезисе технологической «жизни» минералов - минеральных обломочных малых частиц (ОМЧ)** по данным изменчивости первичной морфологии и особенностей их кристаллохимии. Причем, надо иметь в виду, что длительность природных процессов, которые формируют ТСМ, до установления термодинамического равновесия исчисляется тысячелетиями. **Быстро же текущие технологические процессы, обусловленные производительностью аппаратов, интенсивно разрушая естественную информационную структуру минерала, медленнее пере-**

дают ее новым продуктам процессов в более или менее сохранившемся виде. Согласно принципу наследования структурных, вещественных и морфологических признаков минералов, их ТС (плотностные, магнитные, полупроводниковые, люминесцентные, флотационные и др.) потенциально проявляются в различных эволюционных рядах минералов (ассоциаций), отражающих непрерывное направленное развитие процессов минерагенеза (результат взаимодействия в различных энергетических полях минералов со средой). Этот принцип важно учитывать при разработке технологических схем, управлении ими и модифицировании минералов.

Известно, что в процессах минералообразования и преобразования всегда физика управляет химией. Поэтому, Д.П. Григорьев [1] подчеркивал, что, познавая генезис минералов, как в природе, так и в технологии, мы можем подойти к возможному рациональному использованию МС. **Исследуя морфологию, особенности конституции индивидов и агрегатов рудных минералов, сростаний с другими минералами важно выразить телесно изменчивость и эволюцию их ТС и признаков с использованием комплекса современных методов анализа:** визуализации изображений, 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, люминесцентный, радиографический, рентгеноспектральный, микрозондовый (протонный), термобарогеохимический и др. **Это позволит в конечном итоге глубже проникнуть в природу этих свойств, определить степень их контрастности при сепарации, возможности управления процессами обогащения, предложить методы селективного выделения минералов с использованием новых систем рудоподготовки и обогащения ПИ.** Обработка полученной информации с помощью компьютера при выявлении тонких особенностей конституции минералов, а также детальное изучение минеральных ассоциаций, закономерностей изменчивости минералов в морфолого-структурном ряду с учетом технологических данных; получение информации об онтогении и типоморфных признаках и свойствах минералов позволяет корректно оценивать обогатимость рудных и нерудных ПИ.

Рассматривая конституцию минералов как взаимосвязанные химический состав и структуру важно придать понятию наряду с химическим четкий физический смысл [1]. Это даст возможность выразить те или иные особенности неоднородности химического состава и кристаллической структуры минералов различных порядков в **анатомии реальных кристаллов и частиц** (зональность, секториальность и мозаичность), подробностях конституции 2-го и 3-го порядков (полисинтетическое; доменное сложение, эпитаксиальные прослойки), деталях атомного и молекулярного масштаба (разнообразные дефекты кристаллической структуры), в изотопном составе, ядерной, электронной и магнитной структурах. Важно при этом учесть различные по составу включения, поры, трещины, покрытие индивидов 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. Важно выявить и проследить особенности изменений, связанные с этапами их син- и эпигенетического метаморфизма Руд. **При этом анатомия может быть существенно преобразована в процессе изменения и разрушения минералов за счет внешнего энергетического воздействия ТСМ,** являющиеся физической основой процессов сепарации при обогащении, тесно связаны генезисом руд (добавляются новые качества за счет техногенных преобразований), но в одном случае эта зависимость прямая, а в другом - посредством конституции [1]. **Такая взаимосвязь прослеживается постоянно на всех стадиях обогащения руд: текстуры и структуры минеральных сростаний (онтогения агрегатов), характер сростания рудных и нерудных минералов (взаимные проникновения, морфология и характер границ сростания, величина сил сцепления) предопределяют эффективность дробления и измельчения руд, а такие процессы обогащения, как флотация, существенно зависят от морфологии, распределения химических примесей, включений, дислокаций, деформаций, электрофизических свойств индивидов (тип проводимости, концентрация электронов и др.).** Важно учитывать, какие признаки и как проявят себя в различных стадиях схем и технологических процессах в целом, отражая характер преобразований. **Особое место в оценке ТСМ полезных ископаемых принадлежит заключительным этапам минерагенеза, фрагментарно «замораживающих» информацию в морфолого-структурных и конституционных количественных параметрах (прежде всего, в сростаниях минералов, позволяющих оценивать эффективность их раскрытия при измельчении).** В организации системы рудоподготовки и выбора наиболее эффективных методов сепарации ПИ важна оценка морфолого-структурных признаков и свойств минералов, определяющих минералоготехнологические особенности типов и сортов руд по глубине и экономичности их переработки. Например, изучение кристаллов (зерен) магнетита в рудах различных генетических типов позволяет выявить особенности их морфологии и анатомии. Прежде всего необходимо проследить изменчивость основных габитусных форм. Колебания физико-химической обстановки приводит к неоднократной смене габитуса минерала, отраженных формулой [14]:

$$\begin{array}{ccccccc} \{111\} & & \{111\} & & \{111\} & & \{111\} \\ & > & \{111\} - \{110\} & < & > & \{111\} - \{100\} & < \\ \{110\} & & \{110\} & & \{110\} & & \{110\} \end{array}$$

Как правило, в пределах одного и того же месторождения магнетит встречается в виде нескольких генераций: это зернистые различного облика и крупности индивиды, псевдоморфозы; сплошные, ленточные, пойкилитовые за счет включений других минералов, мирмекитовые и мирмекитоподобные, радиально-лучистые агрегаты, параллельные сростки, сложные эпитаксические нарастания слюды, хлоритов на магнетит и т.д. В железистых кварцитах магнетитовых разновидностей морфология магнетитов в значительной степени определяется динамикой процессов метаморфизма: сочетанием перекристаллизации с катаклазом - с проявлением пликативной и дизъюнктивной тектоники (рис. 1).

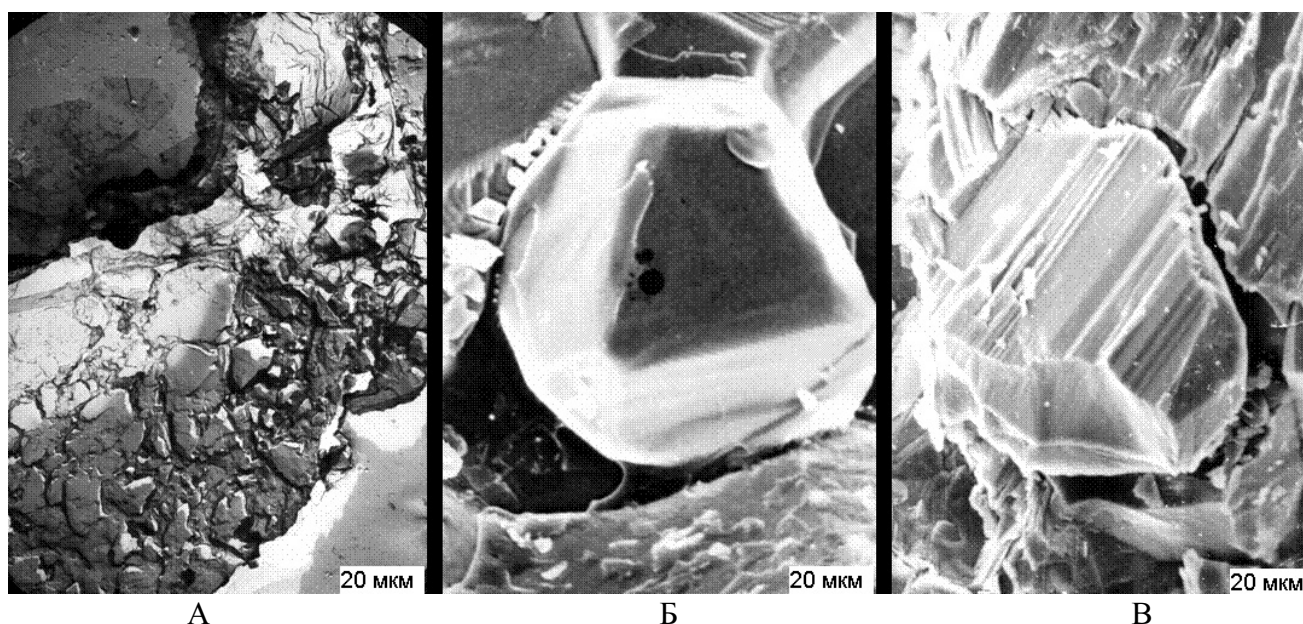


Рис. 1. Морфолого-структурные особенности магнетитов кварцитов по данным РЭМ. А – раздробленный кристалл в контакте с кварцем (ЮГОК, Кривой Рог), Б и В – в разной степени искаженные кристаллы в контакте с кварцем и амфиболом Б (ЛебГОК, КМА) и В (ИнГОК, Кривой Рог)

На контактах кристаллов четко просматривается щель (шов), которая облегчает раскрытие минералов при измельчении и учитывается нами в оценке срастаний минералов [14]. Ширина шва в зависимости от генезиса срастаний – последовательности образования, симметрии, морфологии границ, неоднородности, микротвердости сосуществующих минералов изменяется для разных типов срастаний в широких пределах, предопределяя характер раскрытия. Эволюция форм при этом от фации зеленых сланцев к амфиболитовой и гранулитовой связана с переходом от форм октаэдра {111} к комбинациям с кубом {100}, ромбододекаэдром {110} и даже куба с ромбододекаэдром. В фации зеленых сланцевой нередко наблюдается искажение октаэдра магнетита с внешней симметрии вплоть до псевдомонотриклинной и псевдотриклинной. Это обусловлено проявлением стресса. В зонах же интенсивного давления возникают простые шпинелевые двойники по [111], обычно уплощенные параллельно (111), а также полисинтетические двойники. К особым формам искажения следует отнести скалывание вершин октаэдров, а также сглаживание ребер и вершин при растворении. Нередко при этом кристаллы приобретают округлость. Все это в конечном итоге сказывается на доменной структуре минерала, а, как следствие, на магнитных свойствах (магнитной жесткости, коэрцитивной силе и др.). *Весьма важную информацию об особенностях онтогении магнетита несет анатомия индивидов.* На рис. 2 показана анатомические срезы зерен магнетита различной степени идио-морфизма с включениями кварца.

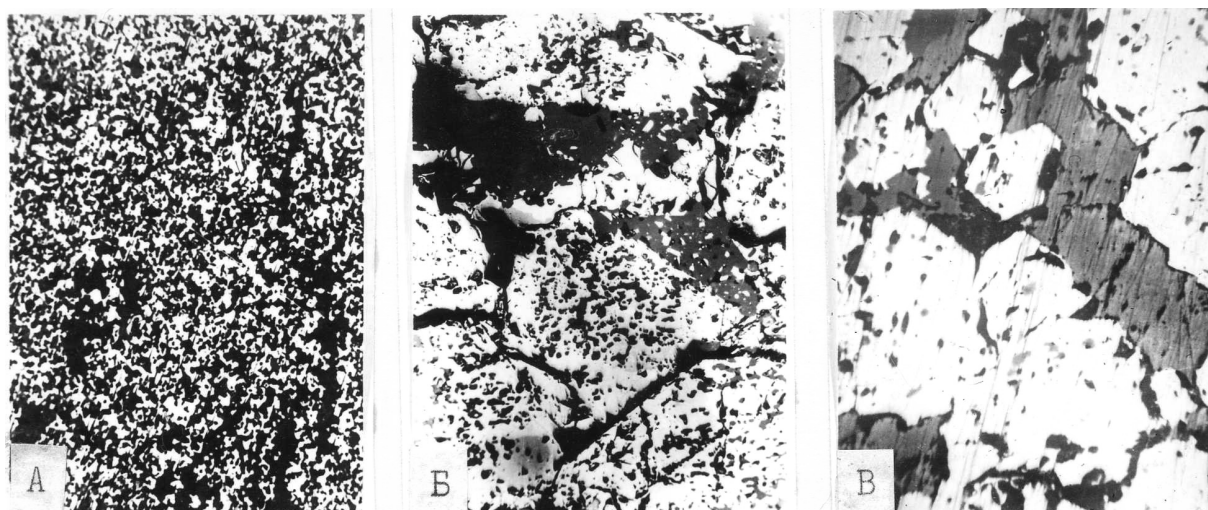


Рис. 2. Анатомические срезы зерен ксено- и идиобластов магнетита железистых кварцитов фации зеленых сланцев Скелеватского месторождения (Кривой Рог, ЮГОК). Свет отраженный: белое – магнетит, черное и серое – кварц, николи II, увеличение 100

Качество концентрата при крупности измельчения руды до 95% класса – 74 мкм изменяется по содержанию Fe в ряду; 58,1% (А)→63,8% (Б) →67,8% (В). Исследование на микроскопическом уровне в слоистых железистых кварцитах по специальной методике [17] текстурных изображений минералов (магнетит, кварц, карбонат, силикат) позволило установить, что выделения индивидов не представляют ярко выраженных слоистых мотивов, фиксируемых при визуальных наблюдениях. Обычно это скопление рудных фаз морфолого-структурных особенностей минералов, трассирующие слоистые структурные мотивы железистых кварцитов, весьма разнообразны по внутреннему строению, обладая симметрией более высоких порядков, чем L2. Заметна агрегатная симметрия (сростки минеральных индивидов) с элементами симметрии L4, L3, L6, L ∞ . В этом же направлении при измельчении ухудшаются показатели раскрытия рудной фазы и снижается содержание Fe в концентрате. Сочетание перекристаллизации и микроскладчатости в условиях анизотропии давления в толщах железистых кварцитов предопределило разнообразие морфолого-структурных особенностей минералов, анизотропию различных физико-механических свойств, связанную с определенной микросредой в каждом слое кварцитов - рудном, смешанном, нерудном. При этом нередко происходило существенное изменение симметрии среды, а в конечном итоге, морфологии индивидов и агрегатов различных минералов, и, как следствие, технологических характеристик. Это хорошо просматривается на анатомическом срезе магнетитовых кварцитов (рис. 3) МГОКа (КМА).

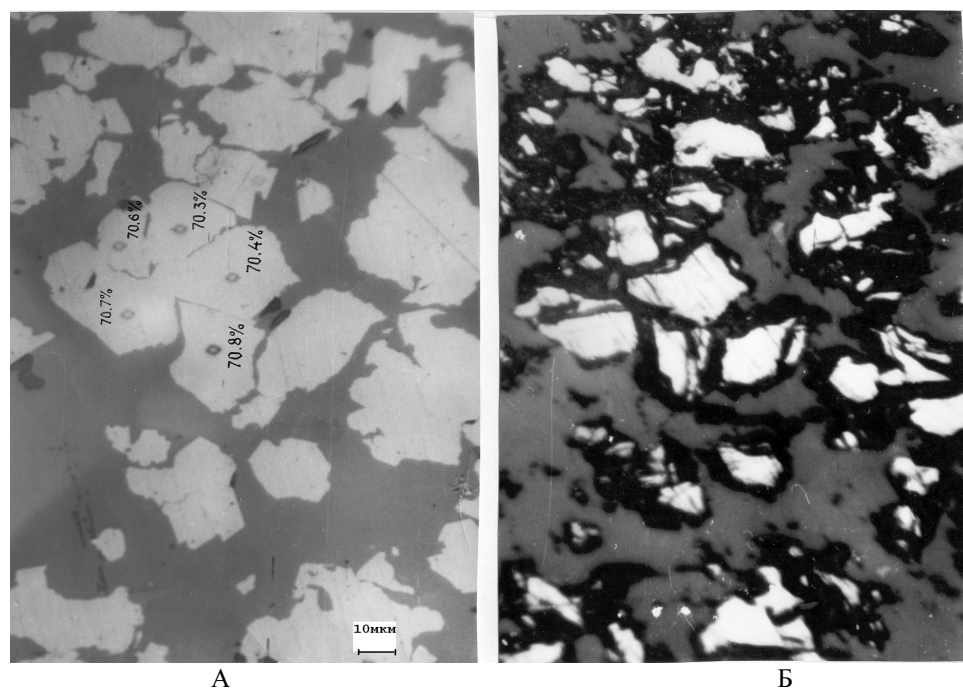


Рис. 3. Разделение индивидов (зерен) магнетита на части в участках микроскладчатости. МГОК, КМА. Свет отраженный. Николи // (белое – магнетит, серое и черное – кварц). А – без травления, Б – протравлено HCl. (Fe=70,3%...по микронзондовому анализу)

Здесь проявляется **природная ТО** заключительного этапа кристаллизации при щелочном метасоматозе. Она приводит к существенному изменению магнитных свойств минерала и, прежде всего, его остаточной намагниченности - коэрцитивной силы (НС), которая изменяется с 50-70 до 150-200 единиц, что в условиях обогащения на ОФ достигает 300-370 единиц. Это приводит к повышенной флокулируемости концентратов и хвостов, т.к. при измельчении кварцитов резко увеличивается количество заряженных ОМЧ магнетита, кварца и других минералов, формирующих техногенные агрегаты этих частиц (рис. 4).

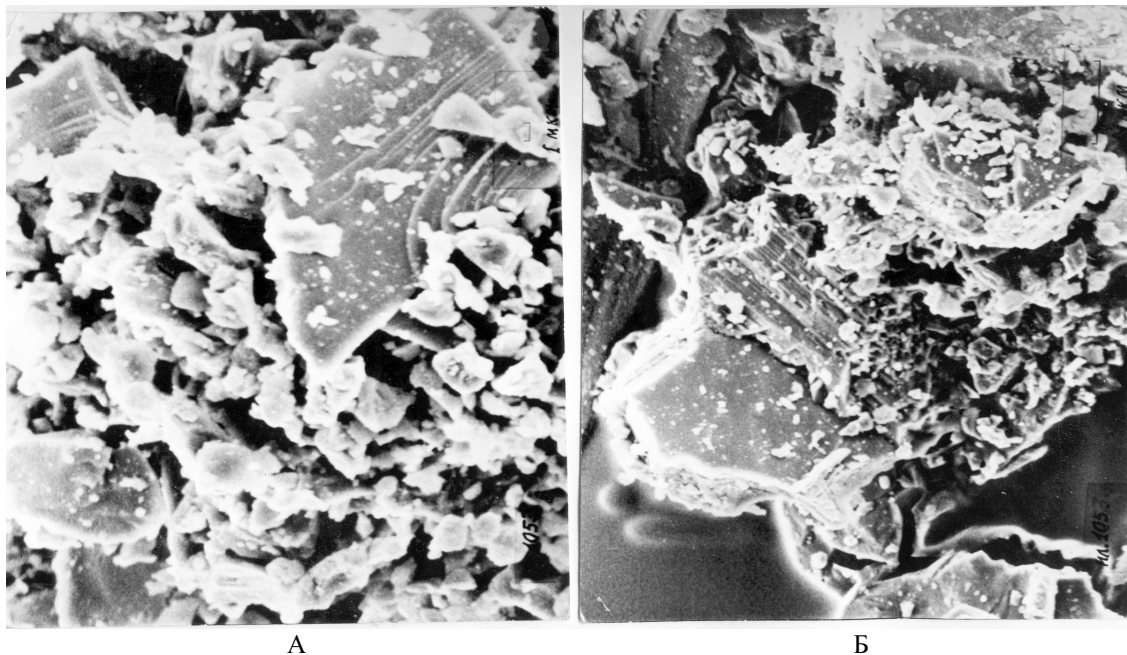


Рис. 4. Флокулы ОМЧ ОФ МГОКа: А – крупные частицы кварца в концентрате размером 30-50 мкм, окруженные мелкими и тонкими частицами (20 -3 мкм) магнетита; Б – частицы гематита и мартитизированного магнетита 20-30 мкм во флокулах хвостов, окруженные короной тонких частиц 3-5 мкм и менее ОМЧ кварца, эгирина и рудных сильно переизмельченных частиц. Увеличение 700

Разнообразие внешних форм магнетитов в железных рудах различного генезиса по онтогеническим наблюдениям возрастает от карбонатитов к гидротермальным контактово-метасоматическим процессам минералообразования с проявлением плоско - и кривогранных форм. Каждый из таких кристаллов в свою очередь представлен совершенными и скелетно-блоковыми подтипами. Чем крупнее кристаллы, тем чаще на них проявляются элементы растворения. С другой стороны, во всех генетических типах железных руд мелкие (>1-2 мм) октаэдры магнетита плоскогранны, нередко с зеркально-гладкими поверхностями, содержат меньше примесей. На гранях, как правило, отсутствуют скульптуры роста и растворения. Наиболее несовершенны крупные кристаллы, скульптура поверхностей граней сложная, рельеф глубокий и неоднородный даже в одной грани. В разных типах руд магнетит образует простые и сложные двойники срастания и прораствания. Сложные двойники срастания образуют циклические разорванные тройники и пятерники, пирамидальные четверники и пятерники, а также пятерники прораствания. Двойникование - результат скелетного роста кристаллов [14]. При измельчении кристаллы минерала раскалываются по определенным кристаллографическим плоскостям и фиксируются в широком технологическом гранулометрическом спектре различных классов крупности (со своей кристаллохимией и способностью поверхности адсорбировать как определенные химические элементы и группы, так и переизмельченные частицы других минералов, затрудняющих их сепарацию, в частности, при флотации). Очень важно выявить природу границ типов срастаний магнетита с гематитом, сульфидами, нерудными минералами, как это рассмотрено нами и другими исследователями ранее [14, 18, 19]. *Выявление на месторождениях руд с интенсивным двойникованием имеет принципиальное значение: осложняются процессы магнитной сепарации измельченных частиц, возрастает их флокулируемость и ухудшается качество концентрата за счет захвата нерудных частиц.*

Чтобы учесть при онтогеническом анализе динамику изменения ТСМ (в целом ПИ) за счет внешнего энергетического воздействия, в том числе направленного на повышение степени их контрастности в технологическом режиме, необходимо учитывать, что ТСМ 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. Как отмечал В.И. Ревнивцев [2], 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 мм она увеличивается уже на 4 порядка (преодолевается качественный барьер). Именно эти изменения связаны с вовлечением все большего количества «труднообогатимых руд» с неблагоприятными характеристиками: тонкозернистые со сложными срастаниями минералов и текстурами, обогащаемые с большим количеством шламов (частицы < 20-10 мкм), не имеющих эффективных методов обогащения. И здесь очень важен онтогенический подход к оценке технологических особенностей минералов: «только учет генезиса кристалла, всей эволюции его образования и характера возникающих в ходе этой эволюции несовершенств (дефектов) его структуры может дать объективное представление о его реальных

технологических свойствах. Именно различием генезиса может быть объяснен тот факт, что одни и те же минералы из разных месторождений или даже участков одного и того же месторождения ведут себя при обогащении по-разному» [2]. Он обращает внимание на тот факт, что ТСМ, формирующиеся еще при их зарождении, изменяются на протяжении всего периода существования минералов в соответствии с эволюцией физико-химических и термодинамических условий, характерных для определенных зон рудного тела: характером магматизма, интенсивностью тектонической деятельности, особенностями состава рудообразующих растворов и многими другими геологическими факторами. Существенные изменения связаны с конституцией минералов. Так, наши исследования обогатимости Fe руд различных генетических типов [14] показали, что изменения в структуре связаны, прежде всего, с морфотропными изменениями в ряду: **вюстит Fm3m – магнетит Fd3m – маггемит P42212 – гематит R $\bar{3}c$** . Окислительно-восстановительные процессы перехода магнетита в вюстит или маггемит (далее в гематит – мартит) с существенными объемными изменениями в природных и промышленных условиях проявляются на фоне симметричных преобразований [20]. Так, при окислении магнетита до маггемита объем рудной фазы увеличивается на 9%, при восстановлении до вюстита – уменьшается на 21%, что приводит к большой деформации, как отдельных зерен, так и агрегатов. Они провоцируют процессы псевдоморфизации магнетита и гематита (мартитизацию и мушкетовитизацию), которые весьма существенно сказываются на изменении таких ТС преобразованных минералов, как характер и величина удельной поверхности, магнитных (прежде всего, на коэрцитивной силе и др.). Эти процессы в природе усиливаются за счет возникновения многочисленных вторичных микротрещин в минералах. Оба явления весьма существенно проявлены в железистых кварцитах Михайловского месторождения КМА. Это четко прослеживается в изменении величины полной удельной поверхности (уд. п.) магнетитового концентрата по зональности толщи кварцитов (крупность измельчения 95% класса < 44 мкм) - от существенно магнетитовых с силикатами и пиритом до гематит-магнетитовых (1- Fe= 65,8% и уд. п.= 1788 м²/ кг; 2 – 65,3 и 1407; 3 – 66,0 и 1200).

Сегодня, когда объектом изучения становятся все более бедные руды, разнообразные отходы обогащения и металлургии со сложным вещественным составом, возникает потребность в более тонких методах исследований, и принципиально новых технологических решениях. Поэтому в оценке техногенной онтогении ПИ важно иметь данные прямых технологических экспериментов. В связи с этим Ю.С. Кушпаренко *предлагает проводить более глубокое изучение руд в рамках развиваемого им нового научного направления – минералогической технологии* [21]: 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, нагрузку 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 минералогических параметров обогащения в связи с использованием метода минералогической технологии и исследований по онтогении минералов позволяет более глубоко оценивать эволюцию ТСМ.

В качестве важной проблемы ТМ В.И. Ревнивцев рассматривает [22-23] разнообразные подходы к изменению ТСМ с целью повышения эффективности их извлечения (обжиг при изменении магнитных свойств минералов окисленных железных руд, энергетические воздействия в связи с изменением степени дефектности структур и характера свойств поверхности К-полевых шпатов в связи с эффективностью их флотационного разделения в ассоциации с плагиоклазами и др.). Таким образом, учет закономерностей эволюции ТСМ и руд с учетом геологических факторов (обеспечение избирательности измельчения руд) позволил при ГТК не только фиксировать обогатимость различных участков рудного тела, но и прогнозировать их. В конечном итоге, известный принцип обогатителей «не дробить ничего лишнего» превращается в принцип «не обогащать ничего лишнего». Дальнейшее развитие идей В.И. Ревницева пошло в направлении разработки методологии и теоретических основ ТМ, выявления минералогических особенностей руд различных генетических типов 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 [14]. Преобразования минералов при измельчении обычно начинается и заканчивается под воздействием нагрузок (тектонических в природе и механических в измельчительных аппаратах), обуславливая различную степень диспергирования и последующее формирование технологического,

вновь образованного, агрегатного состояния вещества (флокулы и др.). При этом по деформированным участкам, особенно вдоль зон хрупкого разрыва, интенсивнее протекают процессы разложения, окисления и других видов физико-химических преобразований системы **минерал – среда**, что характерно для минералов техногенных МПИ [24-25 и др.]. Все эти особенности ПИ необходимо учитывать при их минералого-технологическом изучении.

Исследования эволюции ТСМ и поведения техногенных фаз позволяют говорить о двух основных механизмах изменений, как это уже подчеркивалось выше, - полиморфном и изоморфном [26]. Наиболее четко оба механизма превращений противопоставляются в техногенезе. При этом полиморфный механизм превращений представляет собой не химические, а симметричные реакции минералов. В случае формирования ТС минералов за счет полиморфных превращений энергия тратится на разупорядочение решетки и структура превращается в низкосимметричную фазу, как показано выше для Fe руд. Г.И. Дементьева и Ю.М. Смирнов [26] подчеркивают - с понижением симметрии возрастают примесная емкость структуры и реакционная активность полиморфных фаз. На примерах рядов сульфидов и оксидов они показывают, что полиморфные модификации существенно различаются по своим физическим свойствам: плотности, твердости, оптическим характеристикам. Это позволяет фиксировать при измельчении руд на ГОКах превращения: магнетит – гематит, сфалерит – вюрцит и др. Механизм нормального изоморфизма не связан с резким изменением в энергетике структур, предопределяя путь монотонного изменения физических свойств минералов. Нередко в макрокристаллах развит наноблочный изоморфизм [27]. Он образует новый мир структур и морфологически упорядоченных объектов, находящихся в дальнейшем порядке структурообразующих частиц (механически захваченные в процессе роста наноиндивиды; в виде структур распада твердых растворов; в межзеренных и границах субиндивидов; в агрегатах и надмолекулярной упорядоченности наноструктурах аморфных веществ и др.). Конституция и форма наноиндивидов определяется только внутренними факторами и практически не зависит от внешних воздействий. Этот вид изоморфизма важен при решении проблем полного извлечения полезных компонентов из руд, получения новых видов минерального сырья, при оценке показателей обогащения руд различных генетических типов (например, магнетитовых концентратов из руд Ковдора и др.). Четко просматривается взаимосвязь явлений полиморфизма и изоморфизма в приведенном выше морфотропном ряду оксидов Fe. Несомненно, оба явления предопределяют выбор режимов обогащения руд различных генетических типов. Практика работы ГОКов также показывает, что на эффективность процессов сепарации многих руд может оказывать отрицательное влияние любой минерал (или группа минералов), даже в небольшом количестве, ухудшая показатели обогащения [14,18 и др.]. Например, появление слоистых силикатов (талк, хлорит, слюды) от десятых долей до первых процентов, нередко образующих эпитактические срастания с основными рудными минералами, отрицательно сказывается на флотационных свойствах рудных минералов из скарновых W-Mo руд. В Fe-P рудах появление 0,5-1,5% гипса подавляет флотацию апатита и т.д.

Техногенная онтогенез (ТО) минеральных преобразований четко просматривается еще на заключительной стадии процессов минералообразования, как это можно видеть на рис. 3 по магнетиту Михайловского месторождения МГОКа. Причем несовершенства кристаллической структуры существенно влияют на ТСМ, особенно полупроводников (образование дефектов и др). Это детально исследовалось в работах В.И. Ревнивцева. На примере изучения минералов с совершенной структурой кварца и полевого шпата им было показано, что их ТС являются суперпозицией свойств, определяемых конституцией и характерными дефектами кристаллической решетки. Причем, для некоторых структурно-чувствительных свойств, определяющих их поведение при радиометрическом обогащении, флотации, магнитной и электрической сепарации, последние являются решающими. Им сформулирован феноменологический подход к использованию направленной генерации характерных дефектов для избирательного изменения ТСМ.

Сегодня в ТМ широко используются данные по изучению процессов концентрации минералов в природных месторождениях для совершенствования процессов их технологической концентрации путем: *а) создания процессов-аналогов; б) термодинамической оценки направления протекания соответствующих процессов с целью сдвига равновесия в определенном направлении для усиления концентрации тех или иных элементов или минералов; в) совместного рассмотрения и совершенствования общей «технологической схемы» концентрации элементов, включая природные и техногенные процессы.* Однако следует иметь в виду, что геологические процессы существенно отличаются по временной кинетике их протекания и реакций [14]. Успешно развиваются новые идеи совершенствования процессов раскрытия минералов; комплексного изучения МС с использованием современных физико-химических методов анализа с выявлением техногенных ОП и ТСМ; возможностями их направленного изменения для управления технологическими процессами. ТМ позволяет не только выявить и оценить технологические особенности ПИ и минералов, но и получить обратную информацию для понимания их генезиса. Выявление на основе геолого-технологической модели при ГТК месторождения закономерностей изменчивости вещественного состава, текстурно-структурных признаков, физико-механических и физико-химических свойств типов и сортов рудных и нерудных ПИ на фоне минералого-геохимической зональности рудных тел (толщ), определяющей характер их геохимической и экологической специализации, фазового состава минеральных ассоциаций и микропарагенезисов основных рудных и нерудных минералов, кристалломорфологию, гранулометрию - особенности технологических схем и показатели обогащения ПИ.

В развитии ЕГТС важен учет иерархической систематики дискретного состояния вещества [28-29] в ряду образований: **минерал → микроминерал → квазикристаллы → фуллерены → аморфное вещество → коллоиды → наночастицы → кластеры.** Это позволит по-новому подойти к минералого-технологической оценке комплексности, экологичности ПИ и отходов, разработке нестандартных методов их оценки, технологии добычи и обогащения; обеспечить разработку экономо-экологических технологий получения новых

нетрадиционных видов сырья (цеолиты, сапонит, полевые шпаты, дистен, гранаты и др.), постоянно расширяя области их применения [30 и др.].

С вовлечением в обогащение тонкодисперсных видов МС (труднообогащаемые руды, нерудные ПИ, индустриальные минералы, разнообразные отходы) изменяется привычное представление о ПИ. В технологических схемах все большую роль начинает играть размерный фактор сосуществующих минералов. С одной стороны, возрастают при этом требования к уровню минералогенетической информации по выявлению минеральных фаз, характера их взаимоотношений с комплексом высокоразрешающих методов, с другой, - к выбору систем рудоподготовки и рациональных способов сепарации тонких (прежде всего наночастиц). **Наноразмерные технологии предполагают изучение и внедрение механизмов извлечения ценных компонент на молекулярном, атомарном, электронном уровнях, когда появляется возможность управлять процессами на уровне формирования ПИ** [29, 31-33]. Существенно возрастает осознание роли поверхностей или приповерхностной области S наноминерального вещества [31-32]. Высокая степень поверхности (площади поверхности) обеспечивает весьма специфические характеристики сепарируемым минералам, которые и обуславливают непредсказуемый потенциал нанотехнологиям, в т.ч. и в процессах обогащения. Это связано с проявлением необычных физических, химических и механических свойств наноминералов, изменяющих кинетические и динамические характеристики. Для нанообъектов характерно другое время протекания процессов и явлений: в силу особых физико-химических и геометрических характеристик возрастает «быстродействие». По мнению О.Б. Котовой [32], временная зависимость параметров системы частиц и случайный характер их образования предполагает наличие дуализма наносистем. Разработаны методы получения наноминералов (плазменный; осаждение из газовой фазы, включая диссоциативную фотосорбцию; синтез из гелевых растворов; электроосаждение; ударное и электроимпульсное измельчение; природное образование) сегодня становятся составной частью технологии комплексной переработки природного и техногенного МС. Огромные возможности энергии поверхностных процессов просматриваются в адсорбифизических методах сепарации, базирующихся на исследованиях кристаллохимических и кристаллофизических процессов в гетерогенных системах под влиянием различных воздействий. Серия методов направленного изменения технологических свойств обеспечивает повышение эффективности технологий их обогащения, прежде всего, нанотехнологий. Однако, онтогенические исследования в этом направлении только начинаются. В настоящее время эффективно используются многие приемы ТМ, в т.ч. на онтогенической основе, 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.).

В заключение необходимо подчеркнуть, что высокий научно-теоретический потенциал учения об онтогении минералов дает геологам, минералогам и технологам новый подход в решении проблемы выявления и оценки ТСМ различных видов МС. Оно является ключом не только к пониманию природно-техногенной их характеристики, но и позволяет на минералог-генетической основе того ли иного ПИ, подкрепленной данными прямых технологических экспериментов, проследить изменчивость эволюции системы *МПИ → обогатительная фабрика → хвостохранилище → отвалы*, обеспечивая ее комплексную оценку, управление и прогноз.

ЛИТЕРАТУРА

1. Григорьев Д.П., Жабин А.Г. Онтогения минералов. М., 1975, 340 с.
2. Ревнивцев В.И. Роль технологической минералогии в обогащении полезных ископаемых // ЗВМО. 1982. вып. 4. С. 4-20.
3. Юшкин Н.П. Теория и методы минералогии. Л., 1977. 291 с.
4. Юшкин Н.П. Практическое значение онтогении минералов // ЗВМО, 1980, в. 4, с. 385-395.
5. Юшкин Н.П. Теоретические и методические основы расшифровки генетической информации, содержащейся в минералах. // Новые идеи в генетич. минералог. Л.: Наука, 1983. С. 38-47.
6. Юшкин Н.П., Хомяков А.П., Евзикова Н.З. Принцип наследования в минералогенезисе. Сыктывкар: Препринт, 1984. Вып. 93. 32 с.
7. Павлишин В.И., Юшкин Н.П., Попов В.А. Онтогенический метод в минералогии. Киев: Наукова Думка, 1988. 120 с.
8. Жабин А.Г. Стадиальный анализ в генетической минералогии // Исследование рудообразующих систем. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1981. С. 45-55.
9. Жабин А.Г. Онтогения минералов. Агрегаты. М.: Наука, 1979. 276 с.
10. Григорьев Д.П. Позиции онтогении минералов // ЗВМО. 1978. Ч. 107. Вып. 4. С. 407-415.
11. Пирогов Б.И. Роль минералогических исследований в обогащении руд // Минерал. Журнал. 1982. №1. С. 81-92.
12. Пирогов Б.И. Онтогенический метод в познании технологических свойств минералов // Проблемы онтогении минералов. Л.: Наука, 1985. С.22-30
13. Пирогов Б.И., Поротов Г.С., Холошин И.В., Тарасенко В.Н. Технологическая минералогия железных руд. Л.: Наука, 1988. 304 с.
14. Онтогения минералов и технологическая минералогия / отв.ред. Мельник Ю.П. Киев: Наук. Думка, 1988. 228 с.
15. Руденко С.А., Иванов М.А., Романов В.А. Метаморфизм минералов – важное явление в истории их формирования // ЗВМО. 1978. № 6. С. 698-710.

16. *Индутный В.В., Пирогов Б.И.* Опыт количественной оценки онтогенической характеристики руд Кривого Рога // ЗВМО. 1990. Ч. 119. Вып. 4. С.94-99.
17. *Изоитко В.М.* Технологическая минералогия и оценка руд. СПб.: Наука, 1997. 582 с.
18. *Ревнивцев В.И.* Рудоподготовка как новое направление горных наук // Основные направления развития техники и технологии обогащения ПИ. Л., 1983. С. 3-22.
19. *Дымкин А.М., Пермяков А.А.* Онтогенез магнетита. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1984. 188 с.
20. *Куштаренко Ю.С.* Минералогическая технология – новое направление изучения вещественного состава минерального сырья. М.: РИЦ «ВИМС»а, 1997. 40 с.
21. *Ревнивцев В.И., Гапонов Г.В., Зарогатский Л.П.* и др. Селективное разрушение минералов. М.: Недра, 1988. 286 с.
22. *Ревнивцев В.И., Доливо-Добровольская Г.И., Владимиров П.С.* Технологическая минералогия обломочных мелких частиц. СПб.: Наука, 1993. 248 с.
23. *Шмакин Б.М., Коваль П.В.* Экологическая минералогия: содержание, методы и место в обогащательном процессе. // Роль минералог. исслед. в решении эколог. проблем (теория, практика, перспективы развития). СПб.: Мин. об-во при РАН, 2002. С.195-196.
24. *Юргенсон Г.А.* Проблемы минералогии геотехногенеза // Роль минералог. исслед. в решении эколог. проблем (теория, практика, перспективы развития). СПб.: Мин. об-во при РАН, 2002. С. 200-203.
25. *Дементьева Г.И., Смирнов Ю.М.* Изоморфные и полиморфные превращения минералов в техногенезе // Обогащение руд. 1988. № 3. С. 34-37.
26. *Юшкин Н.П.* Наноминералогия: объекты, функции, перспективы // Минералогическое общество и минералогическая наука на пороге XXI века. СПб.: Мин. об-во при РАН, 1999. С. 20.
27. *Турсебеков 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.
28. *Конеев Р.И.* Наноминералогия золота. СПб.: DELTA, 2006. 220 с.
29. *Щитцов В.В.* Технологическая минералогия промышленных минералов Карелии // Минералогия, петрология и минералогия докембрийских комплексов Карелии. Петрозаводск: Карел. науч. центр РАН, 2007. С. 119-123.
30. *Остащенко Б. А.* Направленное изменение технологических свойств минералов // Автореф. докт. дис. Сыктывкар: ИГ Коми науч. Центра УрО РАН, 1998. 43 с.
31. *Котова О.Б.* Поверхностные процессы в тонкодисперсных минеральных системах. Екатеринбург: УрО РАН, 2004. 194 с.
32. Направленное изменение физико-химических свойств минералов в процессах обогащения полезных ископаемых // Плаксинские чтения. М.: Альтекс, 2003. 145 с.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ МИНЕРАЛОГИЯ И МОДАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ГОРНЫХ ПОРОД ПОД МИКРОСКОПОМ

Войтеховский Ю.Л.

ГИ КНЦ РАН, г. Апатиты

Знание модального состава горной породы или руды весьма важно для решения петрологических и минералого-технологических вопросов. Некогда велись весьма ожесточенные дискуссии о том, какие виды анализа (геометрические под микроскопом или количественно-минералогические с дроблением горной породы и разделением фаз комплексом методов) быстрее ведут к цели и дают более точный результат [1]. Истина оказалась посередине – у каждого подхода нашлись достоинства и недостатки общего порядка и, в особенности, применительно к конкретным горным породам и рудам с их огромным диапазоном составов и структурно-текстурных характеристик. В данной статье коротко обсуждаются истоки модального анализа горных пород под микроскопом, его математические основания и перспективы.

Сегодня модальный анализ горных пород под микроскопом выполняется с помощью анализаторов изображений, в состав которых входят компьютерные системы. Вот наиболее удачные из них: Magiscan, Quantimet, Videolab, System III, Vids II (Великобритания), Videoplan, IBAS, Leitz TAS Plus (ФРГ), Omnimet (ФРГ-США), Pericolor (Франция), Omega (Польша), Robotron (ГДР). Отечественные производители поставляли анализаторы: Свит (ИКИ РАН – Дезинтегратор), Video-Master (ООО “НВП Центр ЭСТАgeo”) и МИУ-5м (ЛОМО ЦКБ). Этот немалый список создает иллюзию благополучия и прогресса. Но в рассматриваемом нами аспекте ситуация мало изменилась со времен создания метода. Еще раз подчеркнем, что имеющиеся компьютерные системы позволяют охарактеризовать изображение различными параметрами, мгновенно выполнить сложные математические пересчеты и вывести результаты на печать. Но фундаментальный вопрос состоит в том, насколько характеристики двумерных или одномерных сечений минеральных зерен соответствуют искомым характеристикам реальных зерен для производной горной породы (рис. 1).

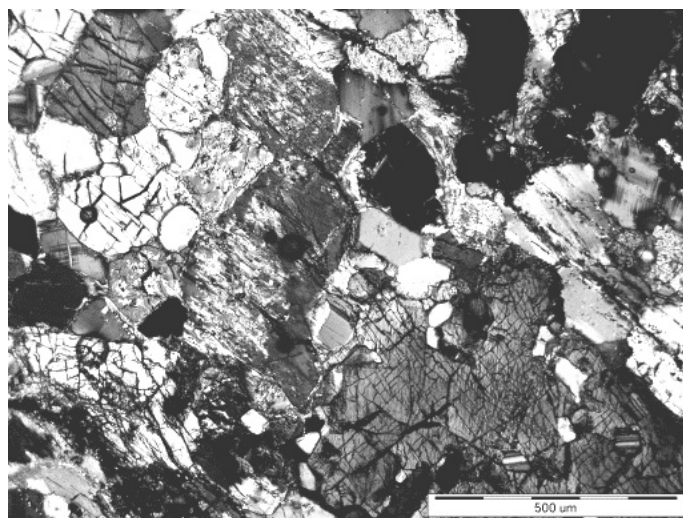


Рис. 1. Сечение горной породы (в данном случае ее петрографический тип не важен). Вопрос состоит в том, в какой мере метрические параметры сечений отвечают таковым самих зерен.

В методе Делесса [2] утверждается, что объемные доли n порообразующих фаз равны их площадным долям в плоских сечениях, измеренным так или иначе: $dV_1 : dV_2 : \dots : dV_n = dS_1 : dS_2 : \dots : dS_n$. Делесс опробовал свой метод на макроскопических образцах, Солла (W.J. Sollas, 1887-1892) – на зарисовках петрографических шлифов, Джоли (J. Joly, 1903-1905) – на их микрофотографиях. Обоснование метода выполнено в целом корректно. Делесс рассуждал так. Пусть образец горной породы соотнесен с прямоугольной декартовой системой координат XYZ. Обозначим $p(z)$ площадь некоторой минеральной фазы в плоскости, непрерывно скользящей вдоль Z. Тогда объем фазы в образце равен: $V = \int p(z)dz$. В силу естественных причин площадь $p(z)$ заключена между минимумом m и максимумом M . Поэтому $mZ < V < MZ$, где Z – высота образца. Для случая, когда $p(z) = \text{const} = p$, объем фазы в образце равен pZ – объему цилиндра с основанием p и высотой Z . То же верно для любой другой фазы, из чего сразу следует приведенное выше соотношение, означающее по сути, что отношение объемов цилиндров с равными высотами равно отношению площадей их оснований. Итак, главное условие, на котором стоит метод, $p(z) = \text{const}$. По Делессу, оно должно соблюдаться для “достаточно больших” сечений образца тем точнее, чем равномернее фаза распределена в горной породе.

Легко видеть, что на практике эти условия не соблюдаются. Варьирующие в широком диапазоне площадные доли минеральных фаз обычно суммируются для “достаточно большого” числа шлифов (разных по площади и потому имеющих разный “вес” в статистической совокупности) и принимаются за объемные доли. Эта процедура не имеет отношения к методу Делесса ни в случае, когда каждый новый шлиф принимается за последовательное сечение образца, скользящее вдоль Z, ни тогда, когда все шлифы в совокупности представляются его единым сечением. На практике обычно $p(z) \neq \text{const}$. Влияние этого обстоятельства на точность метода изучалось многими авторами уже на заре его применения [3, 4].

Акер (A. Hacquet. Modification de l'appareil de Shand et son employ dans l'analyse mineralogique quantitative des roches meubles. Liege, 1929. Цит. по [5, с. 15-16]) обосновал метод Делесса ссылкой на принцип Кавальери. В работе “Geometria Indivisibilium continuorum nova quadam ratione promota” (1635) (Геометрия, изложенная новым способом при помощи неделимых непрерывного. М.-Л.: Гостехиздат, 1940. Цит. по [6]) Кавальери развил “метод неделимых” определения площадей и объемов. Неделимыми он назвал параллельные хорды плоской фигуры или плоские сечения трехмерной фигуры и ввел понятие “суммы всех неделимых” внутри контура фигуры, ставшее зародышевой формой определенного интеграла. Принцип Кавальери формулируется следующим образом: *если при пересечении двух тел плоскостью, параллельной некоторой ранее заданной плоскости, получают сечения равной площади, то объемы тел равны между собой*. Это положение (и аналогичное ему для плоских фигур) было известно древнегреческим математикам, и Кавальери, строго говоря, его доказывает, а не принимает как принцип. Труды Кавальери сыграли большую роль в развитии интегрального исчисления. Но в целом оно пошло по более плодотворному пути разложения величины на элементарные части того же измерения. Неправильный шаг Кавальери состоял в рассмотрении плоской фигуры как суммы *конечного числа* узких прямоугольных полосок, а трехмерной фигуры как суммы *конечного числа* цилиндрических пластинок вместо рассмотрения их как *пределов* указанных сумм [7-10].

Автор статьи встречал рассуждения коллег, пользующихся методом Делесса, почти повторяющие историческую ошибку Кавальери: “Поскольку петрографический шлиф весьма тонок, то различие сечений минерального зерна на его двух сторонах можно пренебречь. Тогда объем зерна в теле шлифа определится как объем цилиндра с высотой, равной толщине шлифа, а отношения объемов нескольких зерен – как отношения площадей оснований, то есть сечений, что и требовалось доказать. А если это верно для одного шлифа, то верно и для других...” Суть софизма кроется в мелочах, которыми предлагается пренебречь. Действительно, *конечная сумма бесконечно*

малых величин тоже бесконечно мала. Но объем тела есть интеграл, то есть общий предел верхней и нижней сумм Дарбу, которые суть суммы бесконечно большого числа бесконечно малых величин – ими пренебречь уже нельзя.

Через 50 лет после Делесса, Розиваль повторил его рассуждение, понизив на 1 размерность пространства. “В соответствии с принципом Делесса, объем содержащихся в породе составных частей сведен к площади их сечений. Но в соответствии с простыми фундаментальными положениями аналитической геометрии она может быть далее определена с помощью простой суммы длин, если исходить из тех же соображений, которые руководили Делессом, когда он предпринял редукцию объемного отношения к площадному. Итак, мы видим, что в методе Делесса в качестве подлежащего измерению элемента тела фактически служит материальная поверхность, очень малая толщина dz которой может считаться постоянной. Такую материальную поверхность представляет собой всякий прозрачный шлиф, если он был изготовлен столь тонким, что все подлежащие измерению составные части породы фактически пересекаются его двумя, лишь на несколько сотых долей миллиметра отстоящими друг от друга параллельными плоскостями. Вместо этой материальной поверхности в качестве подлежащего измерению элемента я теперь беру материальную линию, поперечный размер которой теоретически выражается бесконечно малой величиной $dydz$, которую следует рассматривать постоянной и конечные отрезки которой $x_1, x_2, x_3 \dots$ дают нам меру относительного количества минеральных компонентов в породе. Таким образом, вместо породного листа Делесса появляется породная нить, в высшей степени тонкая призма, приблизительно сравнимая с чрезвычайно тонким керном скважины, подобно измеряющему зонду пронзающая породу и в линейных долях ее составных частей сообщаящая нам об их объемных долях в самой породе.

Эту измерительную материальную линию, состоящую из отдельных однородных отрезков внутри пересекаемых минеральных зерен, я называю количественной индикатрисой. В отношении суммы длин сечений, приходящихся на определенный минерал, к ее общей длине одновременно выражается и объемная доля минерала в породе, при этом расчет отношения редуцируется из третьего измерения прямо в первое” [11, здесь и далее пер. с нем. автора].

Таким образом, к методу Розиваля следовало бы сделать те же замечания, что и к методу Делесса. Но важной особенностью работы [11] является попытка разобраться в вопросах о характере индикатрисы. Так, сделана важная оговорка о том, что индикатриса не обязана быть серией параллельных равноотстоящих линий (рис. 2, слева), но может иметь вид пилообразных (рис. 2, справа) или даже хаотических (рис. 3, слева) кривых, равномерно покрывающих плоскость шлифа. Насколько известно автору, последние два вида индикатрис не реализованы в современных анализаторах структур. Следующее рассуждение показывает, как Розиваль оценивал суммарную длину индикатрисы для достижения требуемой точности измерения под микроскопом. “Нетрудно адаптировать метод для микроскопических исследований, при этом следует предусмотреть лишь некоторые правила предосторожности, для микроскопистов понятные сами собой.

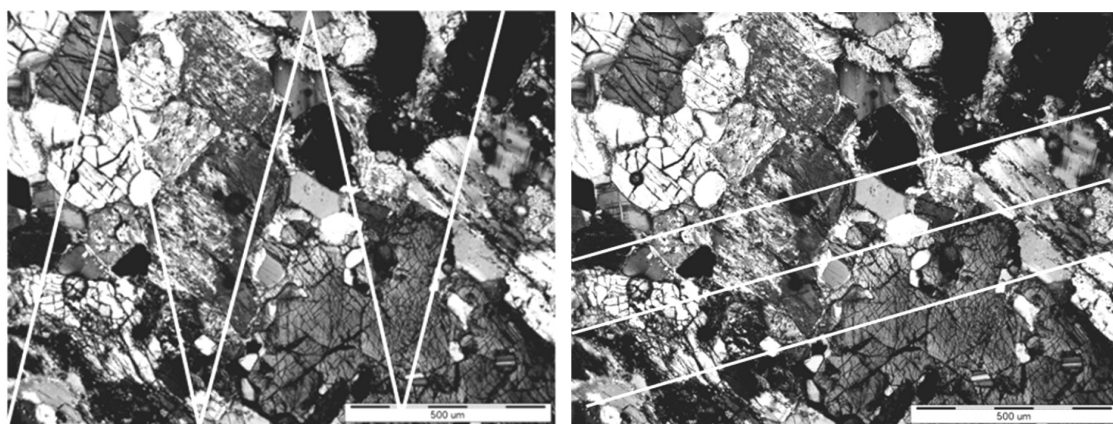


Рис. 2. Параллельная (слева) и пилообразная (справа) индикатрисы

Если в прозрачных шлифах нужно изучить грубозернистую породу, то следует обратить внимание на то, что одного шлифа нормального размера (около 2×2 см) для точного расчета соотношения ее составных частей обычно мало. Для измерения с точностью в 1 % размер зерна в 5 мм требует длины индикатрисы по крайней мере в 500 мм. Расстояние между двумя соседними отрезками системы индикатрис в любом случае должно быть не менее размера зерна, иначе в расчет дважды попадут те же самые индивиды, чего следует избегать. Размер шлифа в этом случае допускает только систему индикатрис из 4×4 , в лучшем случае 5×5 линейных пересечений по 2 см, то есть от 320 до 500 мм суммарной длины, что находится на пределе требуемой точности и представляется недостаточным. Поэтому здесь необходимо измерение второго шлифа и желательно – третьего для контроля за равномерностью распределения составных частей.

Но для характеристики однородной мелкозернистой породы одного шлифа уже достаточно, так как число возможных линий индикатрисы с уменьшением размера зерен возрастает и, например, для зерен в 1 мм в нормальном шлифе помещается сеть из $20 \times 20 = 400$ сечений по 20 мм длиной, итого в целом 8000 мм, в то время как точность измерения в 1 % требует индикатрисы длиной лишь в 100 мм. В этом случае для измерения достаточно 5-6 линий по 20 мм, произвольно расположенных на площади шлифа. При еще меньшем размере зерен требуемая длина линии уменьшается еще более” [11, с. 162-163].

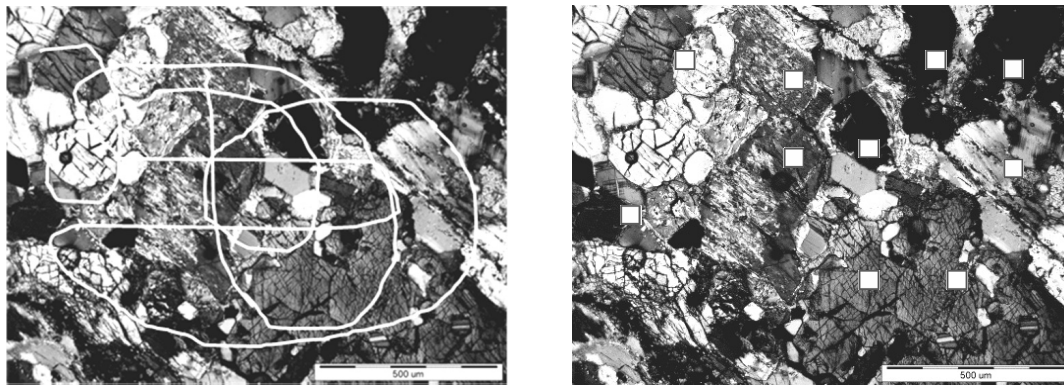


Рис. 3. Хаотическая индикатриса, по Розивалю (слева), и точечный метод, по Глаголеву (справа)

Следующий концептуальный шаг в развитии метода сделал А.А. Глаголев [3, 5]. По сути, он снова уменьшил на 1 размерность пространства, превратив индикатрису, по Розивалю, в систему точек. “Точечный метод заключается в том, что в некотором плоском сечении анализируемой горной породы распределяют большое число точек и затем подсчитывают, какое число точек из общего числа попало на зерна каждого из компонентов горной породы. Под словом “равномерно” подразумевается такое распределение точек, при котором вероятно попадание одинакового числа точек в одинаковые по размерам части пространства, где бы они не находились, или, иначе, такое распределение, при котором не было бы закономерного сгущения или разрежения точек. Равномерное (в этом статистическом смысле) распределение точек в сечении породы не противоречит их беспорядочному расположению” [5, с. 78] (рис. 3, справа).

Показателен интерес А.А. Глаголева к вопросам точности оценок модального состава горной породы под микроскопом всеми тремя методами. “Автор вполне сознает недостаточную полноту своей работы и слабость ее математической обработки, в особенности раздела “Влияние структуры”...” [3, с. 5]. “Точность в определении состава породы определяется числом обсчитанных зерен. То есть, если в шлифе есть всего n зерен, то точность в определении состава породы соответствует числу n . Главное – зацепить все зерна, то есть проводить линии сканирования на расстоянии среднего поперечника зерна. Если же проводить линии чаще, то мы увеличим точность определения состава шлифа, но ответ будет равновероятен с предыдущим и определяться тем же n . В.Н. Лодочников и В.А. Николаев как раз и путали одно и второе, рекомендуя сгущать линии.” [там же, с. 22]. “Поскольку точность определения состава породы соответствует числу зерен, то при числе точек, равном числу зерен, точечный метод достигает максимальной возможной точности и линейный и плоскостной методы не могут ничего добавить” [там же, с. 29]. По-видимому, А.А. Глаголев был первым среди российских авторов, кто разработал систему формул для определения погрешностей метода Делесса-Розиваля-Глаголева при анализе горных пород с различными структурами.

Приведенный исторический обзор подводит к следующим выводам. (1) Делесс вполне корректно установил, что объем минеральной фазы в образце заключен между mZ и MZ , и чем ближе m к M , тем точнее оценка объема. Сказанное верно и для оценок, выполненных по Розивалю и Глаголеву. Ссылка на принцип Кавальери в обоснованиях методов Делесса и Розиваля неуместна: во-первых, потому, что приводит к исторической ошибке самого Кавальери (см. выше) и, во-вторых, потому, что требование Кавальери о равенстве (или пропорциональности) суммарных площадей сечений различных минералов от шлифа к шлифу никогда не выполняется [3]. Последнее обстоятельство неизбежно привело к исследованиям форм тел по их сечениям и созданию нового междисциплинарного направления – стереологического анализа.

По-видимому, среди российских авторов за решение задач такого рода первым взялся А.М. Журавский. “Работа проф. А.М. Журавского является новой формой приложения метода исчисления вероятностей к задаче определения минералогического строения ископаемых по данным микроскопического анализа шлифов. Эта задача имеет огромное значение как для механической или химической обработки ископаемых, так и для познания их генезиса и свойств... Возникает вопрос, в какой мере изучение шлифа, измерение содержания компонента и размера зерен по шлифу или ряду шлифов дают право судить об истинном содержании в породе компонентов, истинном размере зерен и расстоянии между ними. Шлиф есть случайный плоский разрез породы. Поэтому представляется естественным приложить к изучению поставленного вопроса, к оценке результатов измерений по шлифам методы изучения случайных явлений, т.е. обратиться к исчислению вероятностей” [12, с. 3-5]. Но рассмотрение методов и главных результатов стереологического анализа требует отдельной статьи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чирвинский И.Н. Очередная задача современной петрографии в связи с вопросом о способах определять количественно минералогический состав горных пород // Зап. Уральского общества любителей естествознания. 1908. Т. XXVIII. С. 1-38. [Отдельный оттиск этой статьи найден автором в личном фонде акад. А.Е. Ферсмана библиотеки Кольского НЦ РАН. Интересно знать, что и эта тема была в его поле зрения.]

2. *Delesse M.* Procédé mécanique pour déterminer la composition des roches. // *Annales des mines. De mémoires sur l'exploitation des mines. Quatrième série. Tome XIII.* Paris: Carilian-Goeury et Dalmont, 1848. P. 379-388. [См. рус. перевод: Ю.Л. Войтеховский (сост. и ред.). Горная порода: опыты постижения. Апатиты: Изд-во К & М, 2005. С. 148-154.]
3. *Глаголев А.А.* О геометрических методах количественного минералогического анализа горных пород. Тр. ИПМ. № 59. М.-Л.: Госгеоллиздат, 1933. 47 с.
4. *Teuscher E.O.* Methodisches zur quantitativen Strukturgliederung körniger Gesteine // *Sonderdruck aus "Mineralogische und Petrographische Mitteilungen".* 1933. Bd. 44, H. 5, S. 410-421. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. in Leipzig, 1933. Nr. 329. [Отдельный оттиск этой статьи также найден автором в личном фонде акад. А.Е. Ферсмана библиотеки Кольского НЦ РАН.]
5. *Глаголев А.А.* Геометрические методы количественного анализа агрегатов под микроскопом. М.-Л.: Госгеоллиздат, 1941. 263 с.
6. *Кларнер Д.А.* (ред.) Математический цветник. М.: Мир, 1983. С. 487.
7. *The Encyclopedia Americana.* V. 6. New York, Chicago: Americana Corp., 1944. P. 137.
8. *Зворыкин А.А.* (отв. ред.) Биографический словарь деятелей естествознания и техники. Т. 1. М.: Гос. научн. изд-во "БСЭ", 1958. С. 385.
9. *Прохоров А.М.* (гл. ред.) Большая советская энциклопедия. М.: Изд-во "Сов. энцикл.", 1973. С. 109.
10. *Говард И.* Нарезьте потоньше // Математический цветник. М.: Мир, 1983. С. 130-143.
11. *Rosival A.* Über geometrische Gesteinsanalysen. Ein einfacher Weg zur ziffermässigen Feststellung des Quantitätsverhältnisses der Mineralbestandtheile gemengter Gesteine // *Verhandlungen der kaiserlich-königlichen Geologischen Reichsanstalt.* Wien: Verlag der k. k. Geologischen Reichsanstalt, 1898. S. 143-175. [См. рус. перевод: Ю.Л. Войтеховский (сост. и ред.). Горная порода: опыты постижения. Апатиты: Изд-во К & М, 2005. С. 155-165.]
12. *Журавский А.М.* Минералогический анализ шлифа с точки зрения вероятностей // Отдельный оттиск. Материалы по обогащению полезных ископаемых. М.-Л.: Госгеоллиздат, 1932. 20 с.

СПОСОБЫ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ИНДУСТРИАЛЬНЫХ МИНЕРАЛОВ (НА ПРИМЕРЕ МИНЕРАЛЬНО-СЫРЬЕВОЙ БАЗЫ РЕСПУБЛИКИ КАРЕЛИЯ)

Щипцов В.В.

ИГ КарНЦ РАН, г. Петрозаводск

Вводная часть

Геологические факторы и типоморфизм минералов являются связующим звеном при определении технологических свойств руд. В основу создания технологических схем обогащения закладываются результаты геолого-минералогических исследований, т.е. методы технологической минералогии. В.М. Изюитко [1] выделила две группы геолого-минералогических факторов, определяющих прямо или косвенно переработку руд металлов. К факторам первой группы относятся минеральный и химический составы, структурно-текстурные особенности, физические и механические свойства рудных проявлений. К факторам второй группы она отнесла геологические характеристики рудных месторождений и проявлений.

В сборнике по материалам Второго российского семинара по технологической минералогии достаточно емкое определение дано Б.И. Пироговым, в котором он подчеркнул, что «технологическая минералогия объединяет минералогические и технологические исследования, связанные с изучением вещественного состава, текстурно-структурных признаков полезных ископаемых, технологических свойств минералов эволюции единой геолого-технологической системы на макро-, микро, наноуровне, направленное на комплексное использование минерального сырья при разработке экологически чистых схем обогащения» [2, стр. 6].

Показано, что эти факторы и типоморфные свойства двух порядков в полной мере применимы и к индустриальным (промышленным) минералам (ИМ) [3, 4]. Образование руд ИМ имеет тесную зависимость от литологического, магматического, структурного и метаморфического факторов контроля. Процессы петрогенезиса, повлиявшие на химический и минеральный состав горных пород Карельского региона, в значительной мере связаны с метаморфизмом горных пород магматического и осадочного происхождения, а также полиметаморфизмом самих метаморфических пород, что является характерной особенностью докембрия Карелии. Меняющиеся термодинамические условия образования горных пород и их минеральных компонентов определили минеральные метаморфические и метасоматические фации и субфации, что в свою очередь повлияло на многообразие и специфику ИМ в количественном и качественном отношениях, сформировав природную геолого-технологическую систему. На приводимой РТ-схеме соотношений между метаморфическими фациями и субфациями (рис. 1) основные области формирования ИМ Карелии занимают поля III – V. Наибольший продуктивный вклад в их формирование оказали условия, соответствующие таким типам метаморфизма докембрия Карелии, как кианитовый (беломорский) и высокобарический кианит-сил-

лиманитовый (беломорско-лапландский) по В.А.Глебовицкому [5]. Пространственная и временная связь ИМ в архейско-протерозойских комплексах с метаморфическими комплексами закономерна. Регионально-метаморфические комплексы имеют широкое распространение на территории Фенноскандинавского щита. На схеме метаморфических фаций и формаций докембрия Карелии в схематизированном виде отмечается данная специфика (рис. 2). Главными особенностями для этих комплексов являются состав ИМ и вмещающих пород, указывает на термодинамические условия их образования, текстуры и структуры рудных тел, свойственные метаморфическим породам (гнейсовые, сланцевые, полосчатые текстуры, гранобластовые, порфиробластовые, лепидобластовые и др. структуры) в определенный период. Форма рудных тел чаще всего выражена сплюснутыми линзами, пласто-плитообразными и жильными образованиями.

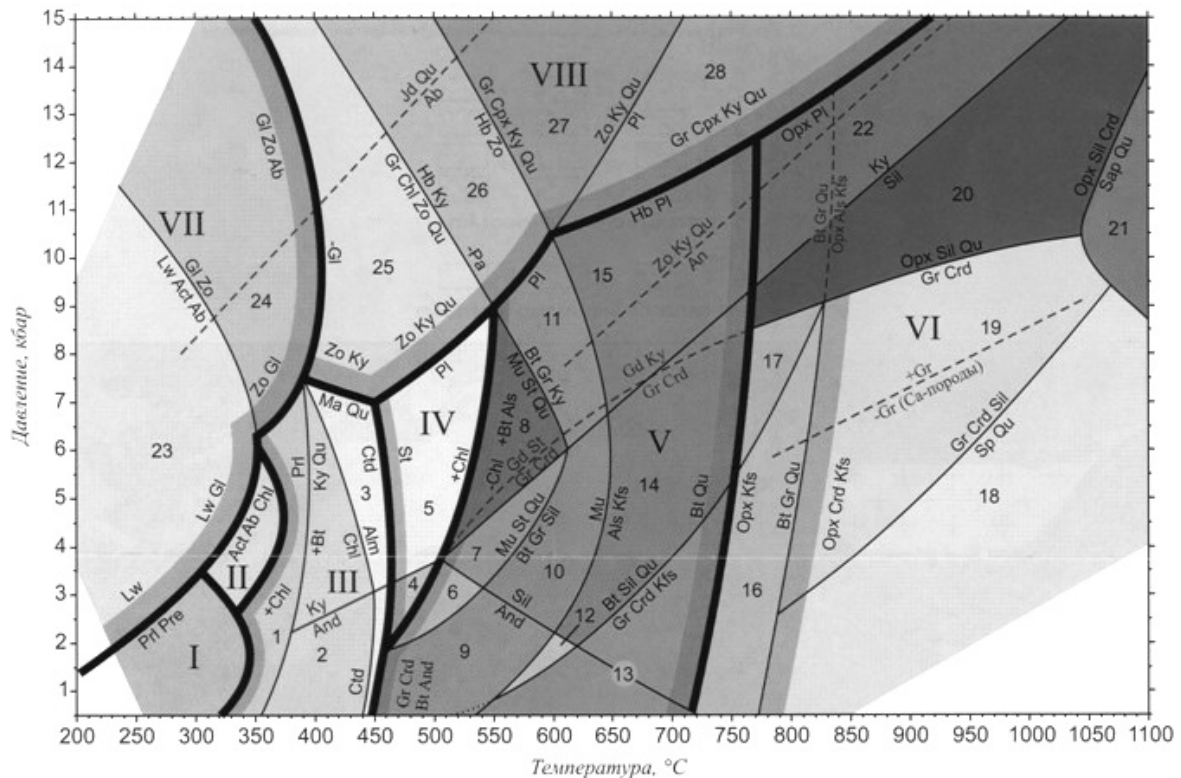


Рис. 1. РТ-схема принципиального соотношения между метаморфическими фациями и субфациями по С.А.Бушмину и В.А.Глебовицкому [6].

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

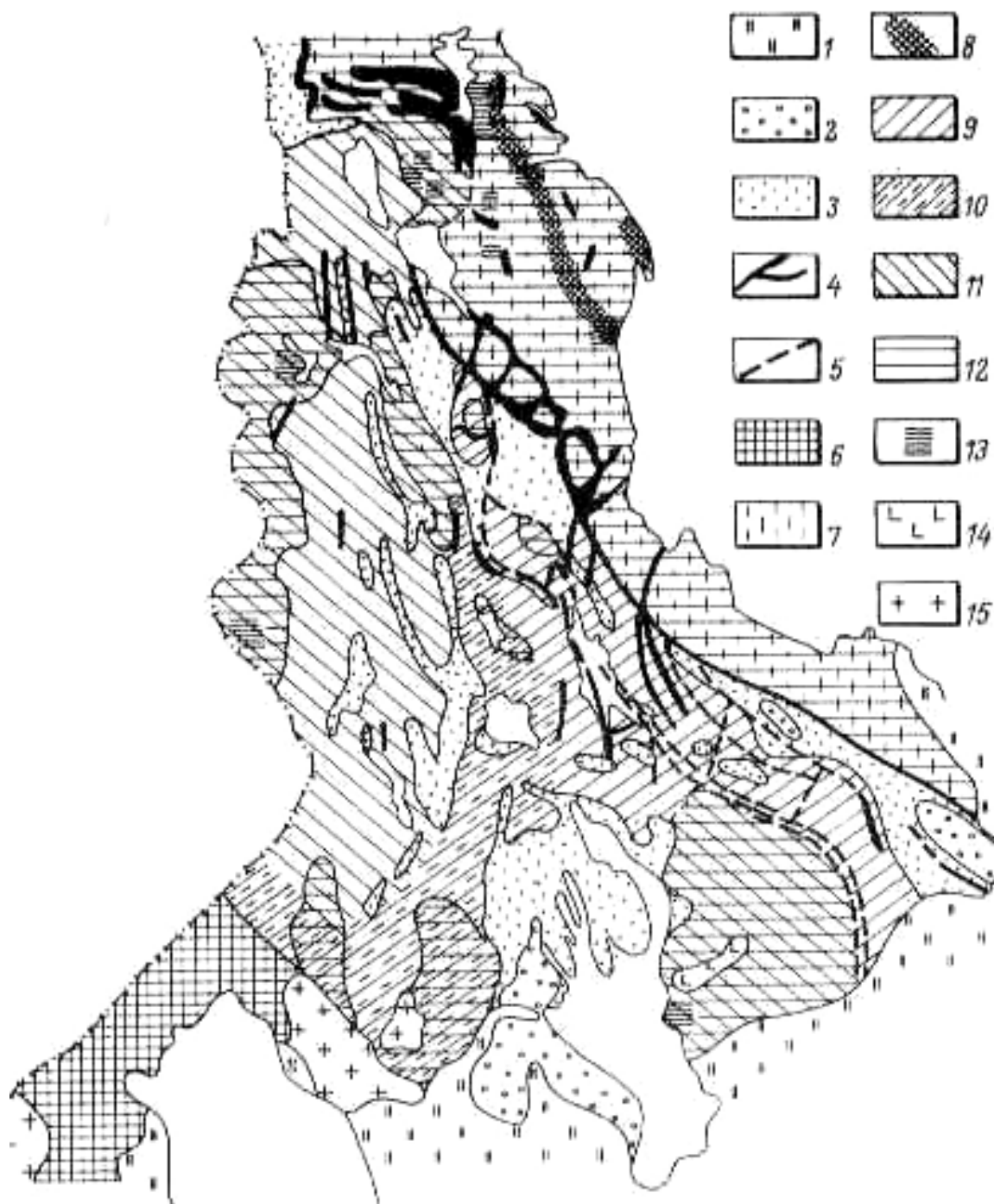


Рис. 2. Схема метаморфических фаций и формаций докембрия Карелии по О.И.Володичеву [7].

Условные обозначения: 1 - неметаморфизованные породы верхнего протерозоя (стадия метагенеза); 2-3 – формации субплатформенного метаморфизма погружения: 2 – пумпеллиит-пренитовая, 3 – зеленосланцевая; 4-5 – высокobarическая кианит-силлиманитовая формация: 4 – эпидот-амфиболитовая, амфиболитовая, 5 – зеленосланцевая; 6 – андалузит-силлиманитовая формация; 7-8 – кианитовая формация: 7 – кианит-микроклиноватая субфация и кианит-мусковитовая фация лопийской и карельской эпох, 8 – кианит-ортотлазоватая субфация; 9 – формация догранитного метаморфизма погружения; 10-11 – умереннобарическая кианит-силлиманитовая формация с областью автономно-зонального метаморфизма (10); 12 – нерасчлененная гранулит-эндербит-чарнокитовая и амфибол-гнейсогранитовая формация; 13 – гранулит-эндербит-чарнокитовая формация; 14 – базиты; 15 – граниты рапакиви.

Генетические группы основных промышленных минералов докембрия Карелии

Группа	Класс	Месторождения или крупные проявления ИМ
Магматическая	Раннемагматический	Анортозит, сиенит, геллефлинга, кварцевый порфир
	Позднемагматический	Хромит, ильменит, титаномагнетит, оливин
Карбонатитовая	Флюидно-магматический карбонатитовый	Апатит, кальцит, пироклор, магнетит
Пегматитовый	Магматический	Пегматит, полевой шпат, сподумен
	Флюидно-метаморфический	Пегматит, полевой шпат, мусковит, кварц
Альбит-грейзеновая	Грейзеновая	Флюорит
Гидротермальная	Плутогенный	Кварц, барит
	Вулканогенно-осадочный	Кварц
Метаморфизованная	Регионально-метаморфизованный	Гранат, кианит, шунгит, графит, серный колчедан, карбонатные породы
Метаморфическая	Зеленосланцевый	Мрамор, кварцит, кровельный сланец
	Амфиболитовый	Кианит, гранат, амфибол-асбест, мусковит, ставролит, тальковый камень, кварц

На стадии прогнозирования существуют различия подходов к оценке металлов и ИМ. На ранней стадии исследований оценка металлов в значительной степени связывается с геологическими особенностями формирования рудной минерализации, для которой в дальнейшем на поисковой стадии идет постановка вопроса о количественных показателях - рудная минерализация или рудное проявление, а технологическая оценка производится на более поздних стадиях, как правило, на этапе разведки. Для прогнозирования ИМ уже на ранних стадиях существует возможность оценить априорно или по некоторым, полученным в лабораторных условиях, параметрам предварительную промышленную значимость объекта. Ниже рассматриваются несколько традиционных примеров оценки по выделенным генетическим группам ИМ на той или иной стадии исследований.

Магматическая генетическая группа

Тикшеозерско-Ельтьозерская площадь представляет большой практический интерес и масштабность проявления формации ультраосновных-щелочных пород. Нам представляется, что акцент здесь в первую очередь необходимо сделать на щелочные и нефелиновые сиениты Ельтьозерского и карбонатиты Тикшеозерского массивов. Два массива расположены друг от друга относительно близко. На основании пространственной близости Тикшеозерского и Ельтьозерского массивов (Тикшеозерско-Ельтьозерский комплекс) в пределах единой гравитационной аномалии, щелочной направленности эволюции составов, наличия однотипных рудных и полевошпатовых пироксенитов был сделан вывод о принадлежности обоих массивов к единому эволюционному ряду специфичной клинопироксенит-габбро-щелочной формации [8]. Тикшеозерско-Ельтьозерский комплекс объединяет два пространственно сближенных упомянутых выше массива и расположенный к востоку от Тикшеозерского Восточный массив-сателлит. Полученные за последние годы результаты могут свидетельствовать, что упомянутые выше массивы связаны своим формированием с единым мантийным источником и имеют резко различные уровни современного среза по пространственному отношению друг к другу в результате проявленной фанерозойской тектоники. Наиболее сохранившимся по глубине среза является Ельтьозерский массив (гипотетическое предположение).

В целом определяется, что решающим условием формирования подобных щелочных комплексов является благоприятная геодинамическая обстановка для проявления линии щелочной дифференциации с широкой петрографической серией [9].

В этом отношении очень важное положение занимают щелочные и нефелиновые сиениты миаскитового типа, распространенные в центральной части Ельтьозерского массива на площади около 10 км². Выделены три площади, определенные нами как «Южный», «Центральный» и «Северный» участки. Контур залегания сиенитов в значительной мере определяются геофизическими данными. Практически всецело сиениты, кроме участка «Северный», перекрыты чехлом четвертичных отложений, мощность которых может превосходить 10 и более метров. Вместе с тем фиксируются единичные участки, где встречены естественные выходы сиенитов.

Основное внимание при изучении сиенитов уделено породам участка «Северный». Содержание нефелина невысокое – около 5%. Плотность сиенитов данного участка составляет 2,76-2,78 г/см³, увеличиваясь на участках

пород, обогащенных темноцветными, до $2,8 \text{ г/см}^3$. Магнитная восприимчивость сиенитов достаточно высокая для полевошпатовых пород ($15\text{--}48 \cdot 10^{-3}$ ед. СИ), что объясняется присутствием магнетита, количество которого в пробах составляет 2-2,5%, железосодержащих слюд и ряда силикатов с высокими значениями удельной магнитной восприимчивости.

Проведенные в нашей лаборатории технологические испытания по магнитному обогащению показали возможность применения сепараторов на постоянных магнитах для получения высококачественного нефелин-полевошпатового продукта из сиенита с приемлемым выходом до 53% от балансовой руды. Под высококачественным продуктом подразумевается в первую очередь содержание оксидов Fe в нефелин-полевошпатовом (или полевошпатовом) концентрате менее 0,2%, оксидов Na и K – не менее 14,0% и оксида Al – не менее 20,0%.

Сиениты участка «Центральный» более мелкозернисты. Полевые шпаты раздроблены. Состав пород непостоянный. Количество нефелина увеличивается до 26%, он часто замещается канкринитом. Увеличивается, по сравнению с северной частью, и содержание темноцветных минералов, среди которых преобладает мелкозернистый биотит и эпидот.

Участок «Южный» имеет субмеридиональную вытянутость. Сиениты контактируют главным образом с оливинным габбро. В южной части нефелиновые сиениты обнажаются на гряде с отн. 159,2 м, вытянутой в субширотном направлении. Порода имеет средне- или крупнозернистые структуры, серый цвет и ярко выраженную трахитоидную текстуру. Визуально хорошо различимы в породе микроклины размером 3×6 мм бледно-розового цвета, нефелин серый и темно-серый по окраске и размером до 2×4 мм, гнездообразные скопления мелкозернистого биотита. В минеральном составе полевой шпат (в основном микроклин-пертит) до 75-80%. Нефелин, наряду с фенокристовыми образованиями, представлен мелкими зернами, расположенными по периферии микроклин-пертитов.

Судя по прямым геологическим наблюдениям при формировании массива фиксируется определенный временной разрыв (фазы) в становлении магматических комплексов массива. По-видимому, при изначальном недостатке кислорода и насыщении щелочей в магме создавалась благоприятная обстановка для кристаллизации сиенитов, включая нефелиновые. В этом отношении соотношение между кремнеземом и щелочами способствовало образованию недосыщенного кислородом нефелина.

В обобщенной характеристике сиенитов главная разновидность представлена лейкократовым, серым и светло-серым щелочным сиенитом. Преимущественно порода среднезернистая, реже мелкозернистая и крупнозернистая до пегматоидной разновидности. Отмечается трахитоидность, выраженная субпараллельным расположением кристаллов полевых шпатов и темноцветных минералов. Минеральный состав породы представлен микроклин-пертитом (75-85%), альбитом, нефелином. Меланократовые минералы – эгирин-авгит, арфедсонит, биотит. Акцессорные – сфен, апатит, магнетит, флюорит.

В геологическом отношении Тикшеозерский массив входит в состав Карело-Кольской провинции ультраосновного-щелочного комплекса и карбонатитов, но этот массив по составу силикатных пород является переходным между двумя щелочными формациями – ультраосновных-щелочных пород и карбонатитов и щелочно-габбродной [9]. Таких массивов в мировой практике единицы. В локализованных карбонатитах, как правило, отсутствует редкометалльная минерализация или проявляется весьма своеобразно. Непременным минеральным компонентом, как и в нашем случае, является апатит – сквозной минерал.

В Тикшеозерском массиве, помимо повсеместно развитых мелких карбонатитовых прожилков и жил, образовано крупное карбонатитовое, полого залегающее плитообразное тело с неровной верхней поверхностью контакта, осложненной выступами и апофизами, а также, вероятно, разрывными нарушениями со смещением по ним. Для карбонатитов показательным критерием являются отрицательные локальные гравиметрические аномалии. Карбонатиты Тикшеозерского массива занимают секущее положение по отношению к раннему комплексу ультраосновных-щелочных пород и имеют различную выраженность в рельефе. Размещение этих тел связано с субмеридиональными разрывами на участках, они пересекаются диагональными северо-восточными и северо-западными разломами. Залегание карбонатитов приурочено к пониженным частям рельефа, и они скрыты под рыхлыми отложениями, мощность которых 5-15 м. В депрессии с долиной ручья, разделяющей возвышенные Шапкозерский и Центральный блоки, карбонатиты прослежены в виде меридиональной полосы шириной до 600 м, что установлено буровыми работами по проекту Центрально-Кольской геолого-разведочной экспедиции.

С вмещающими породами карбонатиты имеют резкий и отчетливый контакт с хорошо выраженными экзоконтактовыми изменениями. В результате метасоматоза и гидротермальных процессов образовались катофорит-карбонатные метасоматиты по пироксенитам, цеолитовые агрегаты с содалитом, альбит, пренит и эгирин в щелочных породах, альбит и эгирин по контакту с гранитоидами. Отмечено брекчирование вмещающих пород и цементирование их карбонатным материалом. Мощность экзоконтактовых ореолов непостоянна, но обычно, по крайней мере, в виде прерывистых зон, превышает 10 м. Тектоническую активность при формировании карбонатитов отражают нередко развитые в экзоконтактах карбонатитовых тел милониты. Они имеют чаще всего вид тонкозернистых сланцев темно-зеленого цвета. По составу сланцы определяются как амфибол-карбонатные или биотит-амфибол-карбонатные с магнезиальным карбонатом и рихтеритом.

В карбонатитах также обычны ксенолиты вмещающих пород. Размеры и степень переработки различны – от четко очерченных крупных и мелких угловатых обломков до скиалитов в виде скоплений разноцветных минералов.

Для данных карбонатитов характерно отсутствие минералов редкометалльной группы, кроме пироклоровой минерализации. Это прямым образом подчеркивается принадлежностью их к наиболее ранним существенно

кальцитовым образованиям. Основными рудными компонентами являются железо и фосфор (концентратором железа в карбонатах выступали магнетит, концентратором фосфора – апатит, характеризующийся относительно низкими содержаниями стронция, редких земель и низкой радиоактивностью). Преимущественное развитие высокотемпературных фаций карбонатов обусловило апатитовый характер оруденения. Фосфор в карбонатах связан с апатитом. Средний минеральный состав карбонатов следующий: кальцит – 70%, апатит – 9%, доломит – 9%, магнетит – 5%, флогопит – около 3%, амфибол – около 4%, первые проценты – пироксены. Образование апатита определяется как двухстадийное – в основную интрузивную стадию и стадию метасоматоза (автометасоматоза). Первым присущи морфологические черты в виде умеренно удлиненных, призматических кристаллов, вторым – короткостолбчатые, таблитчатые. Размер зерен апатита колеблется от сотых долей мм до 1,2-1,6 мм. Значительная часть зерен апатита округлая или слегка вытянутая, редко удлиненные индивиды с коэффициентами удлинения 3:1, 3,5:1. Зерна обладают сильной трещиноватостью. Микротрещины залечиваются карбонатами, чаще по ним сыплются рудные минералы черного цвета. В отдельных зернах отмечены микровключения слюд (флогопит, биотит), амфибола, пироксена. Кроме цепочечного расположения и гнездовидного скопления апатита, фиксируются единичные зерна в ассоциации с амфиболом, слюдястыми минералами, магнетитом и сульфидами железа. По окраске апатит светло-зеленоватый, розоватый с желтоватым оттенком.

Резко преобладают кальцитовые карбонаты, подчиненное значение имеют доломит-(анкерит)-кальцитовые и существенно доломитовые карбонаты. Они характерны для флангов карбонатного тела и развиваются в виде полос мощностью до 5 м среди кальцитовых карбонатов или на контакте карбонатных тел с магматическими породами. Максимальная мощность карбонатов составляет 360 м (скв.169), мощность апофиз – 10-45 м.

Минеральный состав по данным скв.169 также отражает преобладание (около 90% и более) в составе карбонатов, главным образом, кальцита, начиная с первых горизонтов. По петрохимическим характеристикам различаются высококальциевые и менее распространенные магнезио-кальциевые карбонаты.

Карбонаты месторождения сравнительно легко обогащаются и поэтому эксплуатация месторождения экономически выгодна. Максимальная частота встречаемости содержаний P_2O_5 в карбонатах Тикшеозерского массива приходится на значения содержаний 4-5 %.

Причиной отсутствия редкометалльной минерализации в карбонатах Тикшеозерского массива, для которой характерна подобная минерализация, предполагается в характере эрозийного среза. Если обратимся к объемной обобщенной модели ультраосновных-щелочных пород и карбонатов [9], то здесь в конкретном случае речь идет о дайковой фации карбонатов, расположенных в нижней близкорневой части массива, при этом основная дайка субмеридионального простирания имеет сравнительно крупные параметры.

Анортозиты участка «Нижнее Котозеро» входят в состав Котозерского интрузивного габбро-анортозитового комплекса. На этом участке обособляются породы с крупно-, среднезернистыми структурами. Основным рудообразующим минералом является плагиоклаз, состав которого варьирует от An_{52} до An_{74} и количество колеблется от 70 до 95%. К главному сопутствующему породообразующему минералу относится амфибол (зеленая роговая обманка). Прочие – это биотит, редко пироксен. К второстепенным и аксессуарным принадлежат клинозоит-эпидот, сосюрит, гранат, сфен, апатит, рутил, пирит, хлорит и др.

Анортозиты в пределах опробованного участка характеризуются невыдержанными структурно-текстурными особенностями и минеральным составом. В контуре анортозитового участка нами выделяются несколько типов пород [10]:

1. Анортозиты неизменные или слабоизменные;
2. Метаанортозиты до сахаровидного облика, иногда с линзами и тонкими полосами амфиболитов с гранатовыми оторочками;
3. Огнейсованные метаанортозиты с микроклиновыми пегматоидными обособлениями и прослоями амфиболитов без граната и с гранатом;
4. Микроклинизированные метаанортозиты, по внешнему облику имеющие сходство с гнейсо-гранитами;
5. Огнейсованные метагабброанортозиты.

Для серых анортозитов характерно содержание меланократовых минералов до 15%; главный породообразующий минерал – плагиоклаз высокой основности (до 74% An), в целом основность плагиоклаза не менее № 50. Свежий плагиоклаз обычно имеет темную окраску, обусловленную пылевидными включениями рудных минералов. В зонах наложенного метасоматического воздействия происходит осветление плагиоклаза, как правило, образование второй генерации плагиоклаза, сопровождаемое выделением мелких зерен рудных минералов. Контрастность по свойствам основных породообразующих минералов предопределяет принципиальную возможность их селективного разделения магнитным и флотационным методами. Анортозиты вытянуты в северо-восточном направлении, слагая последовательные грядобразные выходы с уступами не превышающими 1,5 м. Общая площадь распространения неизменных (или слабоизменных) анортозитов составляет примерно 0,8 кв.км.

На участке в целом преобладают метасоматизированные анортозиты. При наложенных метасоматических процессах происходит осветление и изменение основности плагиоклаза. Такой тип, определяемый как метаанортозиты, также представляет практический интерес. Среди метаанортозитов можно встретить полосы амфиболитов, фиксируются разновидности сахаровидного анортозита с небольшим содержанием меланократовых минералов, здесь же, особенно отчетливо в южной части, залегают огнейсованные анортозиты, схожие в некоторых выходах с биотит-амфиболовыми гнейсами с одним лишь важным отличием – практически небольшое содержание или вообще отсутствие кварца и относительно высокая основность плагиоклаза. В северо-восточной

части проявлены выходы метагабброанортозитов, измененных до амфиболовых метаанортозитов. Эти выходы тяготеют к зоне перехода (контакта) их с амфиболитами и темными биотит-амфиболовыми гнейсами. В западной части также сталкиваемся с габброанортозитами, интенсивно измененными до темносерых амфиболовых (биотит-амфиболовых) гнейсов.

Среднее значение магнитной восприимчивости для анортозитов составляет $0,12 \cdot 10^{-3}$ ед. СИ. Горные породы (амфиболит, гранат-амфиболовые сланцы) с высоким содержанием темноцветных минералов отличаются контрастно более высокими значениями по магнитной восприимчивости. Эта закономерность может быть использована при технологической переработке анортозитов.

Для определения кислотостойкости плагиоклазов проведено определение их растворимости в 20% соляной кислоте, которое для большинства проб составляет 59-66%, но отмечается и 97%.

Анализ гранулометрического состава исходного материала показывает значительные колебания в содержании классов крупности по пробам, что косвенно свидетельствует о различии в физико-механических свойствах пород и предопределяет необходимость усреднения при промышленной разработке.

Сравнение физико-химических свойств минералов, входящих в состав анортозитовых проб показал контрастность магнитных свойств основных породообразующих и темноцветных минералов, что с учетом оценочных опытов позволяет выбрать электромагнитный метод разделения, основанный на различиях в удельной магнитной восприимчивости минералов.

Темноцветные минералы в породе представлены, в основном, зеленой роговой обманкой.

Кварц представлен редкими вкрапленниками в плагиоклазе. Исходя из вещественного состава, обогащение анортозитов сводится к удалению железосодержащих минералов. Вопрос удаления кварца в данном случае не вставал, так как его количество относительно мало.

Генетические группы - метаморфизованная и метаморфическая

Гранат в метаморфических минеральных ассоциациях связывается с изменением составов пород и появляется только в прослоях, обогащенных железом и глиноземом. Для гранатов благоприятны гнейсо-сланцевые толщи, обогащенные железом и глиноземом. Одним из важных участков по совокупности факторов является область распространения глиноземистой толщи чупинско-го разреза, где значительное место занимают гранат-биотитовые и кианит-гранат-биотитовые плагиогнейсы, природа которых связана с метаграувакками беломорского подвижного пояса. По данным Е.В. Бибиковой и др. [11] граувакки образовались в интервале 2890-2820 млн. лет назад, а ранний метаморфизм датируется в $2820 \pm$ млн. лет.

При региональных прогрессивно-метаморфических преобразованиях (основополагающее влияние Т, Р, PH_2O , PCO_2 и химический состав преобладающих пород) неизбежны метаморфические реакции, в результате которых образуется гранат. В области проявления беломорско-лапландского типа метаморфизма состав гранатов является аномально магнезиальным.

Важный вывод сделал А. Миясиро [12] о том, что прогрессивное уменьшение содержания MnO в гранате по мере повышения температуры обуславливается увеличением количества этого минерала. При прогрессивном метаморфизме с развитием дегидратации хлорит и биотит разлагаются с образованием граната.

О.И. Володичев [6] концентрирует внимание на том, что высокobarический характер метаморфизма проявляется особенно интенсивно в зонах разломов, благоприятных для поступления тепла и флюидов из глубинных источников. Процессы метасоматоза проявлены на всех температурных ступенях – от зеленосланцевой до гранулитовой фации. Пример – это месторождение Высота-181. Сложноскладчатая структура этого месторождения представлена вулканогенно-осадочным комплексом, в котором перемежаются гранат-биотитовые, гранат-амфиболовые, ставролит-кианит-гранатовые, кианит-гранат-слюдистые сланцы и гранатовые амфиболиты, имеющие общее С-В простирание. Эта ритмичнослоистая толща с большим количеством высокоглиноземистых минералов предположительно была образована по алюмокремнистым осадкам, а наличие миндалинов и реликтов подушечной текстуры в амфиболитах свидетельствует об их вулканогенной природе [13]. Наличие высокоглиноземистых минералов говорит в пользу выбора направления исследований на решение задачи по комплексному использованию минерального сырья.

Тальковый камень. Другой пример касается талькового камня, который содержит менее 75% талька, обычно 35-65% [14]. Тальковые камни подразделяются на тальк-магнезитовые (тальк-брейнеритовые), тальк-хлоритовые, тальк-доломитовые камни с переходными разновидностями (тальк-хлорит-доломитовые и др.).

Сам же минерал тальк представляет собой слоистый гидросиликат магнезии, содержащий 31.7% MgO , 63.5% SiO_2 4.8% H_2O . Тальк имеет низкую электро- и теплопроводность, является гидрофобным, органотермостойким, щелоче- и кислотостойким минералом. Месторождения относятся к двум промышленным типам: апоультрамафитовому и апокарбонатному. Промышленные концентрации талька и талькового камня приурочены лишь к магнезиальным силикатным и карбонатным породам. Тальковые месторождения размещены только в пределах складчатых областей и максимально развиты в докембрийских комплексах. Насыщенность отмечается в складчатых областях, отвечающих фемическим и сиалическо-фемическим толщам. Формирование месторождений талька осуществлялось в коллизионных обстановках, главной особенностью которых является тектоническое сжатие участвовавших в столкновении комплексов пород океанской периферии (пассивных и активных окраин, островных дуг и т.д.). Условия, способствующие талькообразованию, региональный метаморфизм зеленосланцевой фации и гранитоидный магматизм.

Для прогнозных построений широко применяется группа факторов и критериев, определяемых закономерностями размещения и условиями локализации месторождений.

В Карелии известны апоультрамафитовые тальк-хлоритовые и хлорит-тальковые руды (Турган-Койван-Аллушта, Каллиев-Муренен-Ваара и др.). Для них характерны высокая железистость (10-13%), высокая глиноземистость (7-10%) и высокая доля кальция. Апоультрамафитовый тип представлен апоультрамафитовым тальковым камнем по первичным ультрамафитам (коматииты, пикриты и другие продукты их метаморфизма). В пределах всей территории устанавливаются тальконосные зоны (подзоны) и районы (узлы), имеющие протяженность на десятки километров, ширину – километры, соответствуют группам тальконосных полей и месторождений, объединенных общностью геолого-тектонической позиции, геологического разреза и проявлений магматической активности. На территории Республики Карелия месторождения и проявления талькового камня локализованы в пределах Карельского кратона и приурочены к реликтовым структурам архейских зеленокаменных поясов. На современном уровне изученности выявлено более 20 известных месторождений и проявлений талькового камня (Медвежьегорский, Суоярвский, Сегежский, Пудожский, Калевальский районы, территория административного подчинения г. Костомукша) [15]. В то же время остаются пока значительные площади для проведения прогнозных и поисково-оценочных работ на тальковый камень.

Апокарбонатные тальконосные формации характеризуются условиями осадконакопления, последующего преобразования и характерным типом тальковых руд. Тальконосные поля данной формации соответствуют определенным геологическим структурам, площадь в десятки квадратных километров. Они объединяют как известные, так и прогнозируемые проявления. Промышленное значение отводится талькитам с содержанием талька 75-98 %.

Для талькового камня основными критериями прогноза являются геодинамические обстановки локализации и формирования месторождений талька, разорванность этапов формирования рудовмещающей и рудной (тальковой формацией); петрографические – наличие магнезиальных пород; магматические – приурочены к зонам контакта магнезиальных пород с прорывающими их интрузивами гранитоидного состава; метаморфические – благоприятны районы развития метаморфизма с фациями от амфиболитовой до зеленосланцевой с сопутствующими, как правило, метасоматическими зонами; структурно-тектонические – зоны разломов; наиболее крупные залежи могут располагаться в лежащем боку ультрамафитовых массивов; геохимические и минералогические. Последний критерий связывается с химической стойкостью и легкой истираемостью талька, что обуславливает малую транспортабельность тальковых галек в водных потоках, мелкие чешуйки талька могут транспортироваться на десятки километров.

Выводы

Таким образом, использования свойств ИМ в зависимости от геологических факторов формирования минеральных систем на примере магматических и метаморфогенных генетических групп месторождений ИМ докембрия Карелии, как составляющей эволюционной геолого-технологической системы, имеет важное значение. Уже на ранней стадии прогноза необходимо обращать внимание на возможность прогнозирования технологических свойств ИМ и влияние на выбор методов обогащения. Это дает возможность производить отбраковку неперспективных проявлений от перспективных, что сказывается на затратной части исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Изоитко В.М.* Технологическая минералогия и оценка руд. СПб: Наука, 1997. 592 с.
2. *Пирогов Б.И.* Технологическая минералогия полезных ископаемых как основа оценки их комплексности // Значение исследований технологической минералогии в решении задач комплексного освоения минерального сырья. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2007. С.6-16.
3. *Щитцов В.В.* Технологическая минералогия при оценке индустриальных минералов Карелии // Результаты фундаментальных и прикладных исследований по разработке методик технологической оценки руд металлов и промышленных минералов на ранних стадиях геологоразведочных работ. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2006. С.26-33.
4. *Щитцов В.В.* Роль технологической минералогии при оценке многоцелевого использования промышленных минералов Республики Карелия // Значение исследований технологической минералогии в решении задач комплексного освоения минерального сырья. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2007. С.16-27.
5. *Глебовицкий В.А.* Проблемы эволюции метаморфических процессов в подвижных поясах. М., Л., 1973. 127 с.
6. *Бушмин С.А., Глебовицкий В.А.* Схема минеральных фаций метаморфических пород // Записки Российского минералогического общества. С-Пб, 2008. №2. С.1-13
7. Геология Карелии. Ин-т геологии Карельского филиала АН СССР. Л., Наука, 1987. 231 с.
8. *Богачев А.И., Слюсарев В.Д., Кравченко А.Н. и др.* Новый тип щелочного протерозойского магматизма в Карелии // ДАН СССР, 1975. Т. 230. № 5. С. 1169-1172.
9. *Фролов А.А., Толстов А.В., Белов С.В.* Карбонатитовые месторождения России. М.: НИИ-Природа, 2003. 403 с.
10. *Щитцов В.В., Скамницкая Л.С., Бубнова Т.П. и др.* Геолого-технологическая характеристика крупного проявления анортозитов Котозерского участка (Северная Карелия) // Геология и полезные ископаемые Карелии. Петрозаводск, 2004. Вып. 7. С. 151-163.

11. Бибикова Е.В. и др. Этапы эволюции Беломорского подвижного пояса по данным U-Pb цирконового геохронологии (ионный микрозонд 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, рентгенотомографический).

Ниже остоно«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 минералообразования.

В качестве примера остоно«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 ($3,48-3,79 \text{ г/см}^3$), микротвердости ($717-789 \text{ кгс/мм}^2$) и удельной магнитной восприимчивости (до $230 \times 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$), 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 $3,36-3,50 \text{ г/см}^3$, микротвердость $681-729 \text{ кгс/мм}^2$, удельная магнитная восприимчивость $158 \times 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$) 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 ($3,2-3,3 \text{ г/см}^3$), микротвердости ($626-657 \text{ кгс/мм}^2$), удельной магнитной восприимчивости ($100 \times 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$) 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 $-10+6 \text{ мм}$ 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 $-6+1 \text{ мм}$ 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 $-3+1 \text{ мм}$. 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 $-1+0,2 \text{ мм}$ 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 ($-0,074+0 \text{ мм}$). 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 ромбоэдру.

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 крупнукосовое обогащение этой руды методом рентгенорадиометрической сепарации (РРС). Поэтому определяющие технологические показатели были получены в цикле крупнукосового 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 останков ВИМС 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, несущественно 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 ограненных кристаллов пиролюзита II разновидности. Также отмечается блочное микростроение пиролюзита II с четким ступенчатым сколом. Значения плотности (5,10-5,17 г/см³) и микротвердости (489-600 кгс/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 руды 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 крупнукосовое 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 труднообогатимым. 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 срастания. 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 кремово-серого цвета (рис. 1а). Тектурный 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.

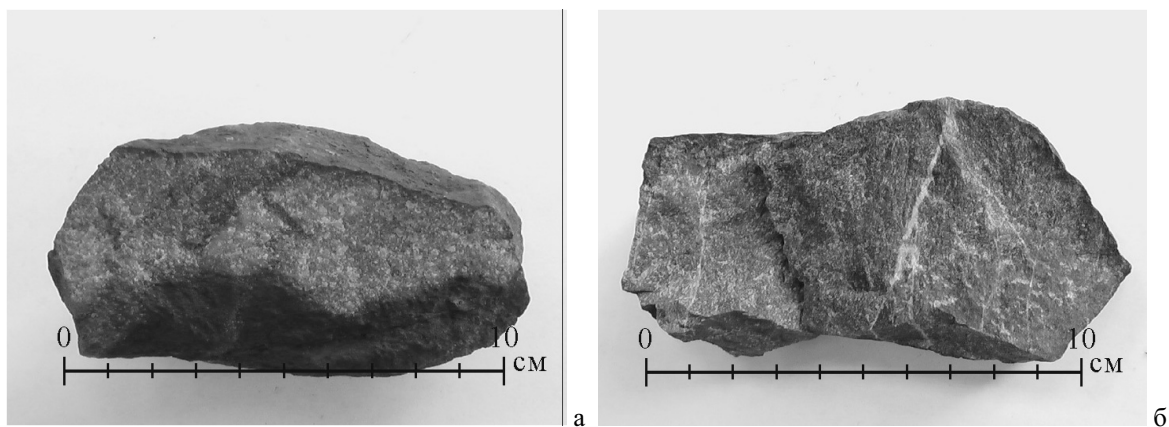


Рис. 1. Силикатно-карбонатная руда: а) массивной текстуры; б) прожилковой текстуры

Карбонатно-силикатная руда — это монолитная, очень крепкая, мелко-среднезернистая, массивная, пятнистая и полосчатая руда серого, зеленовато-серого и розовато-серого цвета с преобладанием розоватых оттенков, что обусловлено увеличением содержания родонита и пирохромангита (рис. 2а, б).

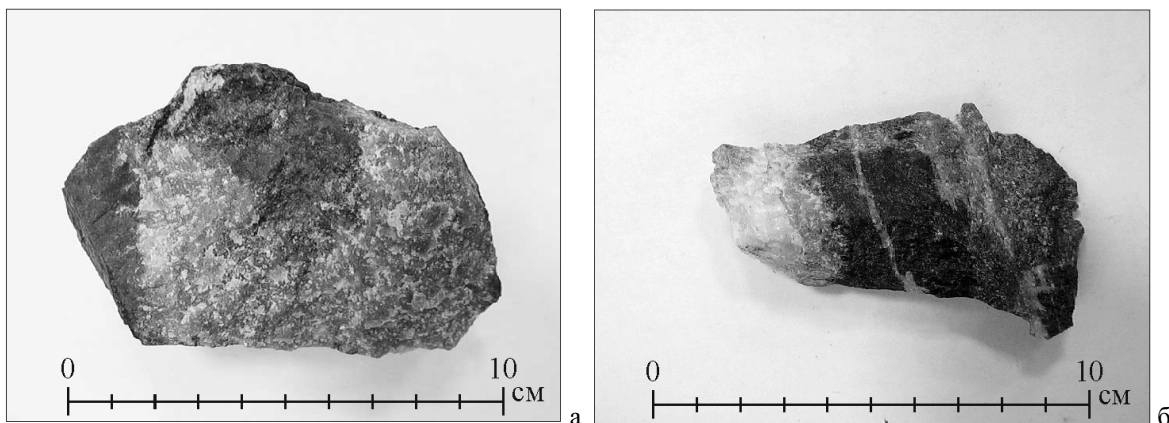


Рис. 2. Карбонатно-силикатная руда: а) пятнистой текстуры; б) слоистой текстуры

Пятнистая и полосчатая текстуры руды обусловлены присутствием крупных мономинеральных агрегатов силикатного состава (родонита, граната и др.). Тонко-полосчатая (слоистая) текстура характеризуется различным чередованием слоев - оксидов марганца и кнебелита. В силикатных слоях агрегаты представлены гранобластами кнебелита, слагающими матрицу руд. Слои, выполненные оксидами марганца, меньшей мощности, и рудные агрегаты в них имеют амёбовидную и округлую форму. Тонкая правильная слоистость руд обусловлена различным минеральным составом отдельных слоёв. Вторичная текстура связана с наличием в руде разно-ориентированных прожилков мощностью от 0,001 до 0,1 мм, выполненных оксидами марганца. В свою очередь мощность окисленной прожилковой зоны, в основном, не превышает 5 мм. Вторичная вкрапленная текстура характеризуется наличием гнездовидных выделений преимущественно оксидов, гидроксидов марганца и железа и нередко сульфидов железа. Структура руды гранобластовая (участками мозаичная), пойкилобластовая.

Минеральный состав руд. Изученные руды характеризуются весьма сложным составом, что в целом типично для смешанных руд, сформированных силикатами и карбонатами марганца с подчиненным развитием оксидов и гидроксидов марганца и железа, образовавшихся при частичном окислении первичных руд.

Главные рудные минералы представлены изоморфными дискретными рядами силикатов: групп оливина (пикротейфройт-тефройт-кнебелит), пирохромангитов (пирохромангит-родонит), граната (спессартин) и карбонатов марганца: группы кальцита, родохрозита и доломита (марганцовистый кальцит-манганокальцит-манганодоломит-кутногорит-родохрозит), присутствующими в переменном количестве и тесной ассоциации друг с другом.

Из *акцессорных* минералов присутствуют гематит, магнетит, пирит, сфен и апатит. Апатит является более типичным минералом для руд силикатно-карбонатного состава, по парагенезису и характеру люминесценции его можно отнести к манганопатиту. При этом следует отметить, что в пробе У-3 апатит присутствует в весьма незначительном количестве (менее 0,3%).

Вторичные минералы представлены оксидами и гидроксидами марганца — псиломеланом, тодорокитом, вернадитом, присутствующими в тесных ассоциациях.

К *породообразующим минералам* относятся хлорит, амфибол (роговая обманка), пироксен (диопсид), кварц, слюда, содержание которых в руде значительно ниже, чем в технологических пробах в целом.

Родохрозит MnCO_3 - главный рудный минерал силикатно-карбонатных руд и самый распространённый минерал среди всех карбонатов, представленных на месторождении. Слагает сплошные мелкокристаллические массы серого, кремового, розовато-серого цвета и находится в тесных сростаниях с другими минералами. Родохрозит формирует матрицу руды, в которой присутствуют пойкилитовые включения граната и оксидов марганца (рис. 3). Зерна родохрозита, размер которых в среднем колеблется от 0,2 до 0,9 мм, имеют неправильную, реже изометричную полигональную форму. Следует отметить, что карбонатные зерна размером менее 0,01 мм заполняют практически все микротрещины, как в отдельно взятом раздробленном зерне или агрегате, так и в трещинах, секущих руду в целом.

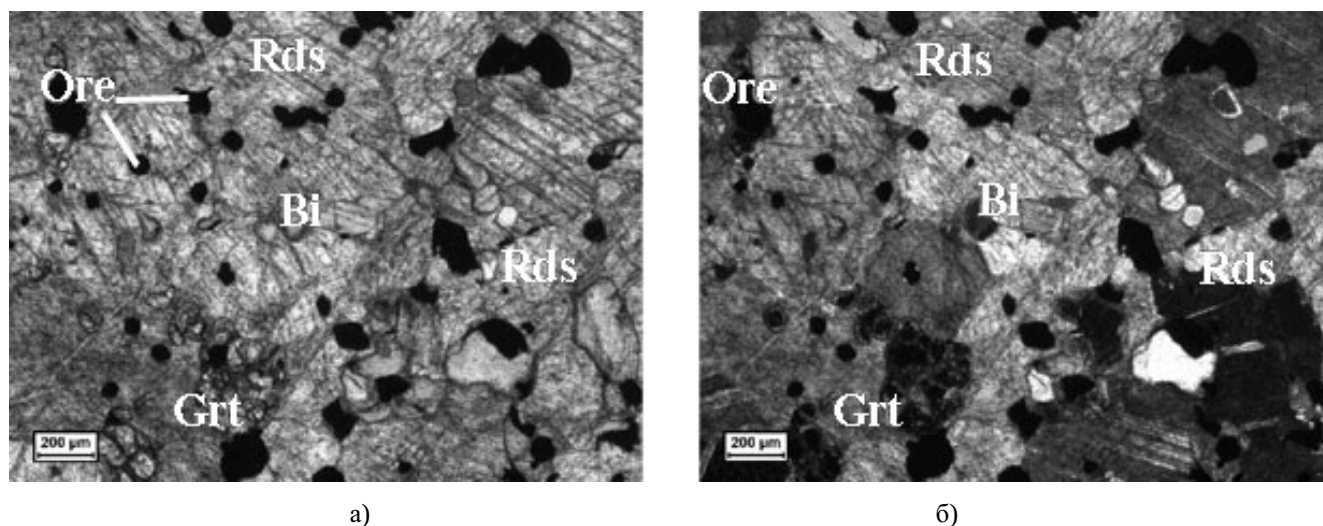


Рис. 3. Силикатно-карбонатная марганцевая руда: пойкилитовые включения оксидов марганца (Ore) в родохрозите (Rds), разбитые трещинами изометричные зерна спессартина (Grt) и светло-зелёные лейсты биотита (Bi): а) николи параллельны; б) николи скрещены

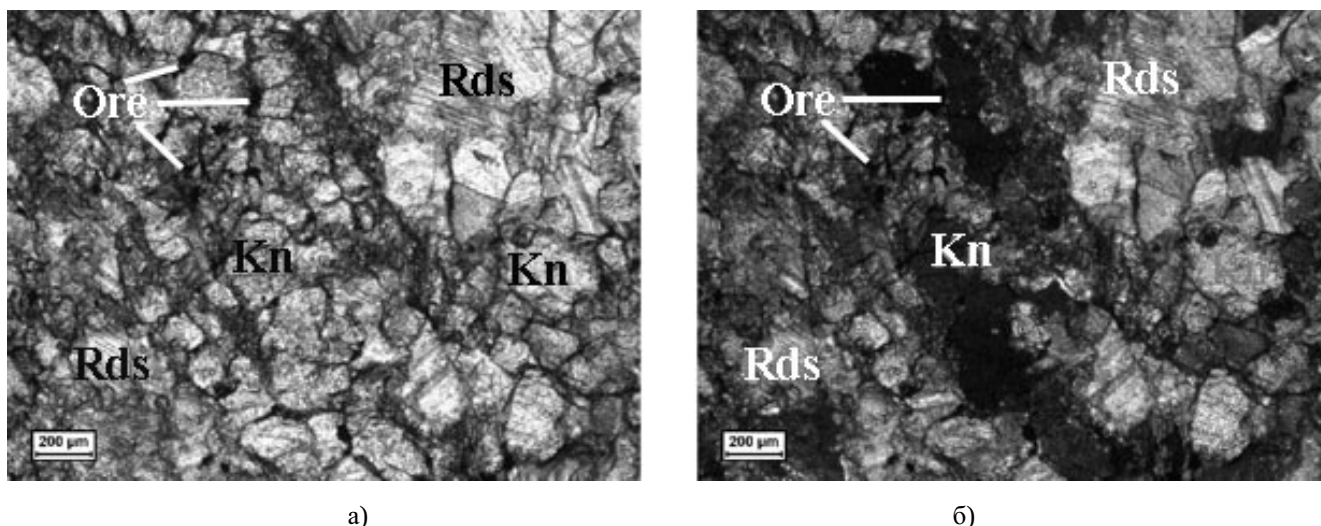
Тефроит Mn_2SiO_4 образует мелкокристаллические равномернозернистые агрегаты пепельно-серого цвета. Идиобласты тефроита размером 0,05–0,1 мм в виде мозаичных скоплений занимают довольно крупные участки руды. Зерна разбиты трещинами, а их края слегка «оплавлены». Зерна минерала размером от 0,3 мм и более (максимально до 1,1 мм) всегда ксеноморфны и образуют агрегаты в интенсивно раскристаллизованном карбонатном материале.

Пикротефроит $(\text{Mg}, \text{Mn})\text{SiO}_4$ в шлифах практически не отличим от тефроита. Минерал определен как пикротефроит рентгенографическим анализом. Межплоскостные расстояния (d , Å): тефроита - 2,56_(x); 2,866₍₉₎; 1,813₍₇₎ и пикротефроита - 2,549_(x); 2,859₍₉₎; 3,61₍₇₎.

Кнебелит $(\text{Mn}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$ представлен зернами неправильной формы, среди которых встречаются округлые и удлинённые с расплывчатыми очертаниями. Средний размер зёрен колеблется от 0,2 до 0,5 мм.

Тефроит и кнебелит диагностируются по оптическим константам, из числа которых наиболее характерны высокие показатели преломления, резкая шагреневая поверхность, интерференционные окраски высоких порядков (рис. 4). Присутствие этих силикатов в руде подтверждено рентгенографическим анализом. Диагностика кнебелита проведена по следующим межплоскостным расстояниям (d , Å): 2,86_(x), 2,53₍₈₎, 5,31₍₃₎.

Родонит $\text{CaMn}_4(\text{Si}_5\text{O}_{15})$ образует в руде мелко-, среднезернистые прослои бледно-розового цвета, часто сопряжённые с белыми полупрозрачными прослоями кварца и отдельными прослоями тефроита, содержащими равномерную вкрапленность оксидов марганца. Присутствует также родонит скрытокристаллического строения, образующий полосчатые, либо гнездовидные скопления светло-коричневых зерен. Такие скопления содержат прожилковую и пятнистую вкрапленность оксидов и гидроксидов марганца. Если в первом случае родонит свежий и его кристаллы хорошо образованы, то в последнем – значительно метаморфизован, окислен, кристаллы раздроблены и содержат оксиды марганца. В шлифах наблюдаются трещиноватые ксеноморфные зерна с неровными краями. Размер их непостоянен (0,4–0,8 мм, иногда слагает участки размером до 1,5–2,0 мм). На дифрактограммах родонит проявляется следующими межплоскостными расстояниями (d , Å): 2,765_(x); 2,977₍₆₎; 2,932₍₈₎.



а)

б)

Рис. 4. Карбонатно-силикатная марганцевая руда: интерсертальные выделения оксидов марганца (Ore) в матрице, сложенной гранобластами кнебелита (Kn); в подчинённом количестве присутствует родохрозит (Rds): а) николи параллельны; б) николи скрещены

Гранат $Mn_3Al_2(SiO_4)_3$ является одним из основных рудообразующих минералов карбонатно-силикатных руд. Рентгенографическим анализом определен как спессартин. Макроскопически зёрна имеют насыщенный оранжево-коричневый цвет. Мелкокристаллические выделения граната концентрируются в прожилках на границе с оксидами марганца. Встречаются гнездовидные и полосовидные агрегаты, сложенные кристаллами размером до 0,8-1,0 мм. В шлифах наблюдаются изометричные и полигональные кристаллы размером 0,1–0,2 мм, образующие мозаичные скопления.

Пироксмангит $MnSiO_3$ распространён неравномерно. Выделяются участки, сложенные изометричными зернами, как правило, ксенобласти. Размер зёрен минерала: 0,1–0,2 мм, более крупные зерна (до 0,8 мм) крайне редки. Межплоскостные расстояния пироксмангита (d , Å): 2,955_(x); 2,96₍₉₎; 3,127₍₅₎.

Апатит $(Ca, Mn)_5[PO_4]_3[F, OH]$. В частично окисленных окисно-силикатно-карбонатных рудах присутствуют кристаллы апатита короткопризматической, гексагональной формы с высоким рельефом и отчетливой шагреновой поверхностью. Размер их составляет 0,05–0,1 мм, зёрна меньших размеров присутствуют в виде включений в гранате. Апатит образует агрегаты, которые макроскопически под воздействием люминесцентного излучения легко обнаруживаются в руде. В рудах преимущественно силикатного состава апатит встречается исключительно как акцессорный минерал.

Кварц SiO_2 присутствует в руде в небольших количествах в виде зерен изометричной формы, размеры которых не превышают 0,1 мм. Обычно заполняет межзерновые пространства, иногда – трещины.

Гидроксиды и оксиды марганца представлены псиломеланом, вернадитом, тодорокитом, идентификация которых проведена рентгенографическим методом. Эти минералы присутствуют в тесной ассоциации друг с другом, формируя окисленные зоны руд. Преобладающие в рудах формы выделения гидроксидов марганца – это налёты средней мощностью от 1 до 5 мм, прожилки мощностью от сотых долей до 0,1 мм, поверхностная пигментация руд. В полированных шлифах отмечаются коррозионные структуры замещения гидроксидом марганца родохрозита, манганодоломита и силикатов марганца.

Технологические свойства. Переработка рудного сырья химико-металлургическими методами включает операции вскрытия и последующей переработки продуктов разложения с получением товарной продукции. Выбор способа вскрытия (кислотного выщелачивания, прямого кислотного восстановительного выщелачивания, сульфатно-термохимического способа) основывается на установлении зависимости степени извлечения полезных компонентов от вещественного состава руды (в первую очередь, минеральной формы марганца, его содержания, количества и вида породообразующих минералов).

Для определения потенциальной извлекаемости марганца и расхода реагентов проведены исследования по вскрытию проб У-1, У-2 и У-3 с использованием сульфатно-термохимического способа и метода кислотного выщелачивания. Химический и минеральный составы технологических проб приведены в табл. 1, 2.

Проба У-1 сформирована преимущественно силикатно-карбонатной рудой, в ней отмечается максимальное содержание марганца (26,5%). Главными рудными минералами являются родохрозит (25%), кнебелит (12%) и пироксмангит (13%), второстепенными – тефроит и спессартин, содержание которых составляет 5% каждого минерала. Проба У-2 имеет карбонатно-силикатный состав, содержание марганца в ней минимальное (12,6%). Содержание родохрозита составляет 10%, на долю силикатов марганца приходится 29%. Проба У-3 – композитная, в которой на долю силикатов марганца приходится 40%, а карбонатов марганца – 11%. Особенностью данной пробы является высокое содержание спессартина (20%) и родонита (10%), а также породообразующих фаз (37%).

Таблица 1

Химический состав технологических проб

Компонент	Содержание, %		
	У-1	У-2	У-3
Mn _{общ.}	26,5	12,6	23,6
MnO ₂	<0,10	<0,1	<0,1
Fe _{общ.}	9,02	7,13	8,39
FeO	5,24	3,98	6,87
Na ₂ O	0,33	0,71	0,30
MgO	4,80	4,83	5,10
Al ₂ O ₃	4,56	7,97	5,40
SiO ₂	30,6	42,3	32,8
P ₂ O ₅	0,38	0,29	0,29
S _{общ.}	<0,05	0,10	<0,1
K ₂ O	0,65	0,75	0,28
CaO	5,87	7,21	5,35
TiO ₂	0,20	0,43	0,28
CO ₂	9,66	7,89	6,12
Cu	0,0031	0,0077	не опр.
Ba	0,13	0,13	0,12
H ₂ O ⁺	не опр.	не опр.	1,70
H ₂ O ⁻	0,28	0,35	0,40

Таблица 2

Минеральный состав технологических проб

Минерал	Содержание, %		
	У-1	У-2	У-3
Спессартин	5	8	20
Кнебелит	12	3	6
Тефроит (Пикротефроит)	5	5	-
Пироксмангит	13	8	4
Кварц	6	21	4
Биотит	4	8	4
Диопсид	8	5	15
Амфибол	8	10	4
Хлорит	6	4	6
Родохрозит	25	10	11
Доломит	-	5	5
Родонит	-	-	10
Кутногорит	-	5	-
Псиломелан, тодорокит, вернадит	-	-	4

Сульфатно-термохимическая переработка. Вскрытие технологических проб проводилась по схеме, включающей их сульфатизацию концентрированной серной кислотой при температуре 170-220⁰С, обжиг сульфатной массы при температуре 800⁰С, водное выщелачивание огарка.

При сульфатизации происходит полное вскрытие карбоната марганца – родохрозита и силикатов марганца группы оливина. Особенностью силикатов марганца (тефроита, пикротефроита, кнебелита), представляющих собой дискретный изоморфный ряд, является присутствие в их структуре изолированных кремнекислородных тетраэдров, что, вероятно, способствует эффективному вскрытию. Менее эффективно растворяются другие кислородные соли (оксисоли). В группе пироксеноидов происходит частичное вскрытие родонита, в структуре которого катионы представлены кальцием и марганцем, и весьма слабое вскрытие пироксмангита, в структуру которого совместно с марганцем входит железо. Не исключено, что на характер вскрытия этих минералов влияет не только катионный состав, но и присутствие одинарных цепочек тетраэдров с большим перепадом повторяемости ([Si_nO_{3n}] при n>2). В частности, в структуре родонита тетраэдрическая цепочка [Si₅O₁₅]. Частичное вскрытие наблюдается у граната альмандинового ряда – спессартина, в структуре которого изолированные цепочки [SiO₄] расположены вдоль винтовой оси четвертого порядка.

В табл. 3 приведены основные показатели сульфатно-термохимического вскрытия технологических проб.

Технологические показатели вскрытия проб сульфатно-термохимическим способом

Наименование показателя, размерность	Номер пробы		
	У-1	У-2	У-3
Расход H_2SO_4 , г/г	1,25	1,02	1,20
Выход кека, %	67,3	82,3	75,0
Приближенно-количественное содержание марганцевых минералов в кеке, %:			
пироксмангит	10	12	10
спессартин	4	3	4
родохрозит	отсутствие	отсутствие	отсутствие
кнебелит	отсутствие	отсутствие	отсутствие
родонит	отсутствие	отсутствие	2
Содержание в кеке, %:			
Mn	8,80	4,30	10,90
Fe	10,90	7,59	10,10
SiO_2	47,00	50,30	45,60
Al_2O_3	5,37	8,80	5,48
P	0,23	0,16	0,27
MgO	2,06	1,61	1,64
CaO	8,95	9,45	7,73
Na_2O	0,10	0,37	0,14
K_2O	0,23	0,39	0,25
S	4,29	4,53	4,06
Извлечение в водный раствор, %:			
Mn	77,7	73,2	65,8
Fe	следы	следы	следы
SiO_2	следы	следы	следы
Al_2O_3	32,7	17,7	23,9
P	18,5	12,2	20,0
MgO	71,9	75,5	76,4
CaO	следы	следы	следы
Na_2O	38,8	52,4	51,3
K_2O	38,1	42,7	30,6

Показатель выхода кека коррелирует с минеральным составом проб, поскольку родохрозит и кнебелит полностью вскрываются при сульфатизации, тогда как алюмосиликат марганца (спессартин) вскрывается примерно наполовину, а силикат марганца (пироксмангит) еще меньше, поэтому извлечение марганца в водный раствор составляет, %: 77,7 для пробы У-1, 73,2 - для пробы У-2, 65,8 - для пробы У-3. Растворение марганца по отношению к железу (Fe^{+3}) протекает селективно, так как оксид последнего не растворим в нейтральной среде водного раствора.

Полученные технологические показатели вскрытия исследуемых проб в графической форме приведены на рис. 5.

Кислотное вскрытие. При химической переработке сырья основная статья затрат приходится на реагенты, поэтому важной характеристикой процесса выщелачивания является определение кислотоемкости пробы. Проведены экспериментальные исследования по определению кислотоемкости по HCl на трех технологических пробах У-1, У-2 и У-3. Крупность проб У-1 и У-2 составляла 100% -0,074+0 мм, пробы У-3 -1+0 мм. В табл. 4 приведены основные показатели солянокислотного вскрытия технологических проб.

Обычно расход используемой кислоты на процесс растворения карбонатного сырья значительно превышает теоретически рассчитанную стехиометрическую норму по отношению к марганцу. Кислота, кроме растворения марганца, расходуется также на перевод в раствор из рудного сырья кальция, магния, алюминия, железа, кремния и некоторых других примесей. При выщелачивании проб расход используемой кислоты оказался меньше теоретически рассчитанного стехиометрического значения по отношению к марганцу, так как значительная часть марганца в руде присутствует в форме силикатов, не вскрываемых в условиях агитационного кислотного выщелачивания.

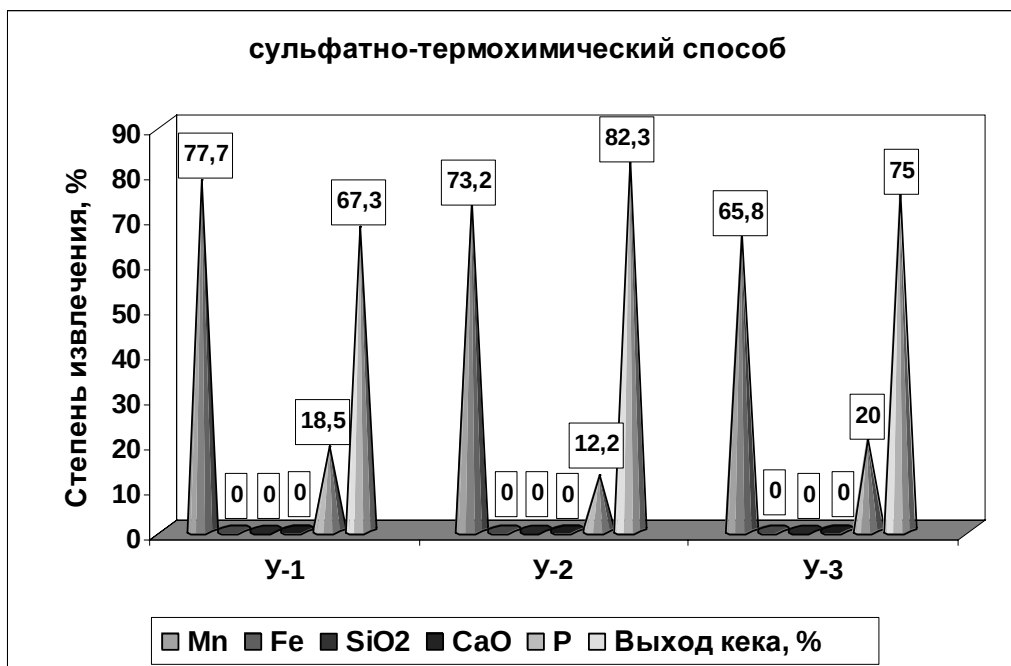


Рис. 5. Степень извлечения марганца, железа, оксида кремния, оксида кальция, фосфора и выход кека при вскрытии сульфатно-термохимическим способом

Таблица 4

Технологические показатели солянокислотного вскрытия проб

Наименование показателя, размерность	Номер пробы		
	У-1	У-2	У-3
Расход HCl, г/г пробы	0,349	0,195	0,283
Выход кека, %	50,7	72,0	58,7
Приближенно-количественное содержание марганцевых минералов в кеке, %:			
спессартин	15	13	14
пироксмангит	17	11	18
родонит	4	3	2
кварц	2	20	5
диопсид	9	6	6
амфибол	10	7	12
биотит	2	2	3
Содержание в кеке, %:			
Mn	19,6	10,2	19,0
Fe	7,03	7,36	6,71
SiO ₂	49,5	58,5	44,0
CaO	3,17	3,26	3,46
P	0,07	0,15	0,12
Извлечение в раствор, %:			
Mn	62,8	46,4	53,9
Fe	50,6	16,3	46,1
SiO ₂	3,1	0	10,6
CaO	77,0	74,0	67,4
P	81,3	28,0	64,8

Полученные технологические показатели солянокислотного вскрытия исследуемых проб в графической форме приведены на рис. 6.

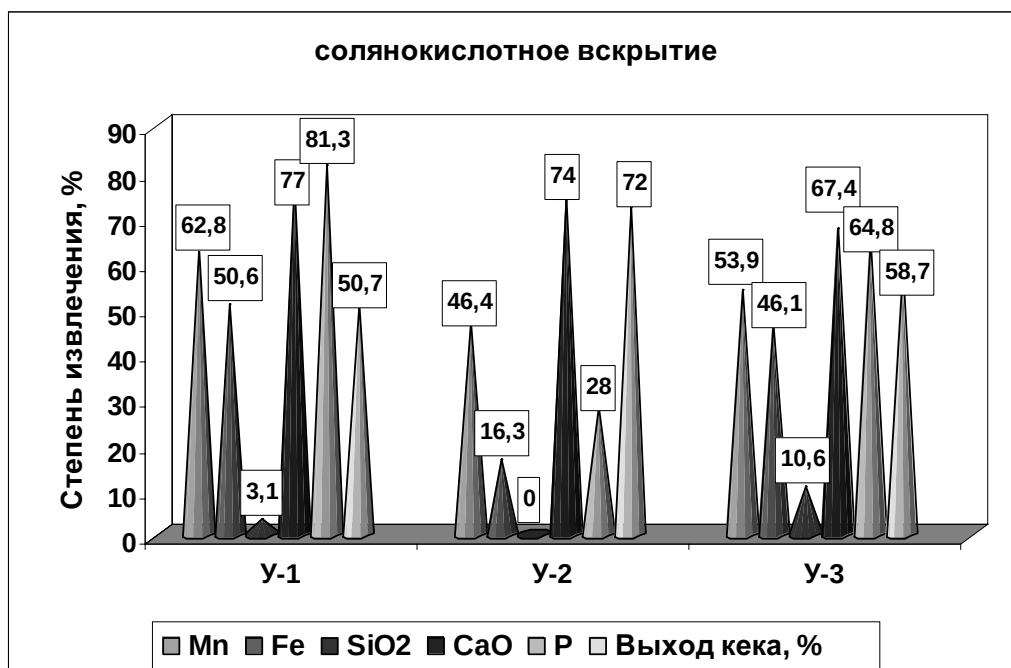


Рис. 6. Степень извлечения марганца, железа, оксида кремния, оксида кальция, фосфора и выход кека при солянокислотном вскрытии

Минералогическими исследованиями установлено полное отсутствие в кеках выщелачивания карбонатов марганца, что говорит об их полном растворении. Следует отметить, что в кеках в значительных количествах концентрируются силикаты марганца, являющиеся устойчивыми к выщелачиванию. Наиболее устойчивыми являются родонит и пирохсмангит, в структурах которых кремнекислородные радикалы, имея большой период повторяемости, приспосабливаются к крупным размерам катионов (Fe, Mn, Ca). Частичное растворение спессартина обусловлено его структурными особенностями.

Из силикатов марганца полностью растворяется только тефроит, являющийся членом изоморфного ряда форстерит-фаялит (группа оливина), относящийся к силикатам с изолированными тетраэдрами SiO_4 . С химической точки зрения такие силикаты можно рассматривать как ортосиликаты, т.е. соли гипотетической кислоты H_4SiO_4 . Вероятно, поэтому при растворении тефроита в соляной кислоте происходит выделение кремниевой кислоты.

Породообразующие минералы (амфибол и диопсид) практически не выщелачиваются в кислотах. Это связано с кристаллохимическими особенностями минералов. Диопсид, являясь моноклинным пироксеном, представлен двойным соединением, в кристаллической структуре которого в качестве катионов участвуют Ca^{2+} и Mg^{2+} , возможно Fe^{2+} . Амфибол отличается еще более сложной конституцией и относится к силикатам со сдвоенными анионными цепочками.

В целом, полученные закономерности отражают зависимость показателей вскрытия марганецсодержащих руд от их минерального состава.

Проведенные экспериментальные исследования показали, что сульфатно-термохимический способ вскрытия марганцевой руды Утхумского месторождения с последующим селективным водным выщелачиванием марганца эффективен для проб с преобладающим содержанием родохрозита, кнебелита, тефроита, тогда как пробы, содержащие такие минералы как пирохсмангит и спессартин, по данной технологии вскрываются значительно хуже.

Переработка силикатно-карбонатных и карбонатно-силикатных руд с использованием агитационного выщелачивания приводит к полному вскрытию карбонатных, частичному – силикатных марганцевых и породообразующих минералов и накоплению не вскрытых силикатов марганца в кеках выщелачивания, тем самым снижается общее извлечение марганца в технологическом процессе (46,4-62,8%). Следовательно, основной задачей при переработке таких руд является разложение рудных и породообразующих силикатов.

Таким образом, наиболее перспективными методами переработки марганцевых руд смешанного (карбонатно-силикатного, силикатно-карбонатного) типа следует считать химико-металлургические, что обусловлено особенностями их минерального состава и строения, в т.ч. близостью физических свойств (плотности, микротвердости, удельной магнитной восприимчивости), практически исключая возможность их обогащения традиционными физическими методами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гос. баланс РФ. 2006.
2. Трубецкой К.Н., Чантурия В.А., Тигунов Л.П. и др. Марганец: Минерально-сырьевая база СНГ. Добыча и обогащение руд. Москва: Изд. Академии горных наук, 1999. 271 с.
3. Тигунов Л.П., Смирнов Л.А., Менаджиева Р.А. Марганец: геология, производство, использование. Екатеринбург: Изд. АМБ, 2006. 184 с.
4. Тигунов Л.П., Ожогина Е.Г., Литвинцев Э.Г. и др. Современные технологии обогащения и гидрометаллургического передела марганцевых руд // Горный Журнал. 2007. № 2. С. 78-84.

МОРФОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ РУД ЧЕРНЫХ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОТОМОГРАФИИ

Якушина О.А., Сычева Н.А., Ожогина Е.Г.

ФГУП «ВИМС», Москва

Активный рост объемов промышленного производства, вызвавший резко возросшее потребление металлургической продукции, обусловил рост потребности в минеральном сырье. Минерально-сырьевая база России для металлургии в целом значительна, однако по целому ряду металлов, в том числе черных, руды характеризуются невысоким качеством, месторождения расположены в удаленных труднодоступных районах и чаще всего не обеспечены инфраструктурой добычи и транспортировки, перерабатывающими предприятиями. Это касается железорудных и, особенно, марганцеворудных месторождений. Для разведанных отечественных месторождений средние содержание железа в 1,5 -2 раза ниже среднемировых – 30-35%, по сравнению с 55-60%, а марганца - 20%, и менее технологичное, чем в зарубежных странах, в том числе и странах СНГ, поскольку в них содержится значительное количество фосфора и железа [1, 2, 7].

В настоящее время увеличение сырьевой базы страны по ряду металлов и обеспечение металлургических производств отечественным рентабельным сырьем черных металлов может быть достигнуто не только за счет переоценки запасов и подготовки к освоению резервных месторождений, но, прежде всего, разработкой новых схем комплексной технологической переработки руд, обеспечивающих извлечение всех полезных компонентов с минимальными потерями, без которых они не могут быть экономически рентабельно и максимально полно освоены. Это, в свою очередь, требует детального изучения вещественного состава руды в целях получения наиболее полной и достоверной информации о минеральном составе, который определяет качество и технологические характеристики руды, поведение минеральных фаз в процессах обогащения.

Рудоподготовительные процессы имеют принципиально важное значение при разработке современных технологий обогащения руд, обеспечивающих наиболее полное извлечение из них полезных фаз. Максимально возможное раскрытие минералов определяется, с одной стороны, их природными морфоструктурными характеристиками (гранулометрический состав, морфометрические параметры), с другой стороны – способами и методами дезинтеграции исходного материала [3, 8]. В современных условиях в промышленную переработку вовлекаются руды, в которых, как показывает опыт, рудные минералы имеют достаточно сложные морфоструктурные характеристики. Они отличаются не только тесным срастанием рудных фаз, как между собой (например, марганцевые руды), так и с породообразующими минералами, неравномерным, нередко достаточно тонким гранулометрическим составом, а также неоднородностью непосредственно зерен рудных минералов. Все эти факторы негативно влияют на раскрытие полезных фаз в процессе дезинтеграции руды. Поэтому сегодня вопросы определения характера раскрытия рудных минералов по-прежнему актуальны. Традиционно раскрытие минералов определяется методами оптической микроскопии и оценивается по количеству свободных зерен полезного минерала, богатых, рядовых и бедных сростков его с другими минералами. С внедрением в последней четверти прошлого века в практику минералого-технологической оценки минерального сырья автоматического оптико-геометрического анализа (автоматического анализа изображений) появилась возможность количественной оценки степени раскрытия минералов.

Во Всероссийском научно-исследовательском институте минерального сырья (ВИМС) накоплен значительный опыт исследований руд черных металлов ряда резервных месторождений железа и марганца Центральной, Восточной Сибири и Дальнего Востока, что позволило определить рациональный комплекс физических методов минералого-технологического изучения сырья для получения данных о фазовом составе, распределении полезных минералов, их морфометрических и гранулометрических характеристиках, характере срастаний [8]. Методы оптической микроскопии, в частности, требуют изготовления специальных препаратов (искусственных полированных шлифов), что, естественно, увеличивает время анализа. Нами была предпринята попытка введения в комплекс минералогических исследований относительно нового метода стереологического анализа – *рентгеновской томографии (РТ)*. Привлекательность метода для решения прикладных минералогических задач состоит в его неdestructивности и экспрессности (длительность анализа до 10 мин), простоте процедуры съемки, отсутствии этапа предварительной подготовки объекта (распиловка, изготовление полированных шлифов, напыление и др.), что позволяет оперативно получать информацию о неоднородности/поликомпонентности состава исследуемого вещества, морфометрических и гранулометрических характеристиках индивидов в их естественной взаимориентации.

Метод рентгеновской томографии, в мировой практике известный как X-ray CT (Computed Tomography), является разновидностью промышленной интроскопии, или дефектоскопии, применяемой изначально как инструмент неразрушающего контроля внутренних параметров исследуемого объекта для выявления наличия отклонения от однородности (дефектности). Применять метод для изучения геологических объектов было предложено в начале 1990-х гг. [10]. В основе метода рентгеновской томографии лежит реконструкция (восстановление) пространственного распределения величины линейного коэффициента ослабления (ЛКО) рентгеновского излучения в плоском слое объекта исследования на основе компьютерной математической обработки теневых проекций. Экспериментальные исследования выполнены на промышленном рентгеновском микротомографе ВТ-50-1 «Геотом» (ПРОМИНТРО, Россия), изготовленном специально для решения геологических задач. Условия съемки: источник рентгеновского излучения – микрофокусный рентгеновский аппарат типа РЕИС-150М, рабочее напряжение рентгеновской трубки $U = 100 \text{ kV}$, блок детекторов со сцинтилляторами CsJ (Na), шаг сканирования 3 мкм.

Исследование проводится в три этапа: 1) просвечивающая рентгенографическая съемка всего объекта (или его части) как предварительный анализ его внутреннего строения, 2) съемка томограммы по выбранному сечению в образце, 3) расчет экспериментальных и теоретических значений ЛКО для определения фаз и выявления микроструктурных параметров. Интерпретация результатов исследования, выявление особенностей распределения минеральных фаз (форма и размеры, характер сростаний и др.), осуществляется путем визуального и компьютерного анализа получаемых томограмм и расчета теоретических значений ЛКО (при расчетах задается элементный состав и плотность исследуемых фаз), сопоставляемых с данными предварительного минералогического изучения руд (пород). Выделение фазовой неоднородности проводится по оригинальной программе анализа изображений TomAnalysis [4]. Ход РТ-анализа и интерпретация результатов выполняется в соответствии с Методическими рекомендациями НСОММИ № 130 [5].

Применение метода рентгеновской томографии для определения морфоструктурных характеристик, определяющих раскрытие рудных минералов марганцевых (Усинского, Тыньинского, Сейбинского, Кайгадатского), железных (Тагарского), титано-магнетитовых (Куранахского) месторождений позволяет сегодня говорить о перспективности метода, однако отсутствие отечественных серийных томографов, нацеленных на решение прикладных минералогических задач, обеспеченных нормативно-методической документацией, не способствует широкому внедрению РТ-анализа в практику минералогических работ, направленных, в том числе, на технологическую оценку минерального сырья.

Ниже остоно»ВИМС»я на примерах использования метода рентгеновской томографии для решения задач технологической минералогии железных и марганцевых руд.

Усинское месторождение марганцевых руд расположено в Кемеровской обл. в центральной части Кузнецкого Алатау является самым крупным в России – его балансовые запасы составляют 98,5 млн. т. Руды вулканогенно-осадочного генезиса, представлены карбонатным (родохрозитовые и манганокальцитовые) типом [11].

Рентгенотомографическим методом были определены минеральный состав, морфометрические и гранулометрические характеристики главных рудных минералов карбонатных руд. По диапазонам значений ЛКО (α_{Al}) в образцах установлено от 5 до 8 фаз (табл. 1, рис. 1, 2). С учетом минералогических данных, выделены: глинистые минералы, опал, кальцит, марганцовистый кальцит, манганокальцит, родохрозит, гидрооксиды и оксиды марганца. Фиксируется три фазы родохрозита, различающиеся по поглощению (α , равны 2,35-2,49; 2,62-2,73 и 2,80-2,87). Наиболее сильнопоглощающим является родохрозит I генерации, присутствующий в подчиненном количестве по отношению к родохрозиту II. Манганокальцит, судя по значениям ЛКО, представлен также тремя разновидностями, при этом наименьшее поглощение (α , 1,14-1,28) имеет манганокальцит, выполняющий прожилки, являющийся более поздним по времени образования. Манганокальцит первых двух разновидностей (α , 1,60-1,88 и α , 1,34-1,45) обычно встречается в тесной ассоциации. Области и зоны распространения слоистых алюмосиликатов (α , <0,60), индивиды оксидов и гидроксидов марганца (α , > 3,0).

Таблица 1

Данные РТ-анализа карбонатных марганцевых руд Усинского месторождения

Кл. крупн., мм	Выделяемые фазы и их α , (Al-бразец сравнения)									
	-15 ÷ +10	0,37	0,60-0,76	1,10-1,25	1,41-1,45	1,78-1,92	2,11-1,30	2,35-2,44	2,80-2,87	3,02-3,06
-10 ÷ +6			0,96-1,03	1,14-1,28	1,34-1,44	1,60 1,76-1,81	2,16-2,22	2,30-2,49	2,62-3,00	3,07; 3,70; 3,93; 4,31; 4,51; 4,72
-3,2 ÷ +1						1,62, 1,86-1,97	2,03-2,22		3,11	3,30-3,54
Минералы	глинистые		кальцит, марганцовистый кальцит	манганокальцит-1	манганокальцит-2	родохрозит III генерации	родохрозит II генерации	родохрозит I генерации	оксиды и гидрооксиды Mn (зерна)	

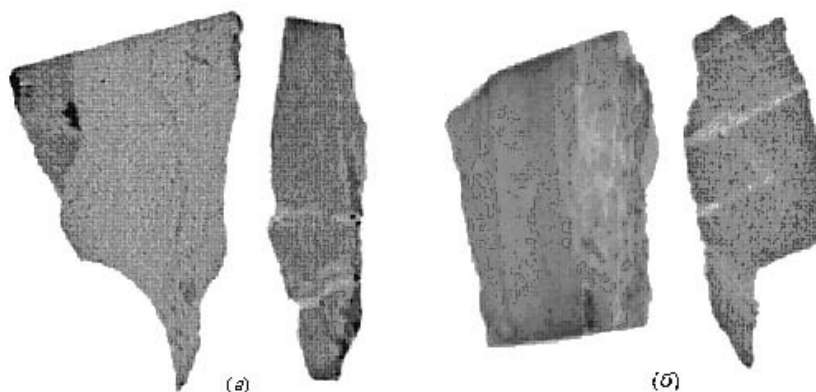


Рис. 1. Томограммы карбонатных марганцевых руд Усинского месторождения: (а) родохрозитовая руда и (б) манганокальцитовая руда; родохрозит I генерации темное, родохрозит II генерации серое, прожилки манганокальцита – светло-серое, гидроксиды марганца – черное.

Карбонатные руды вулканогенно-осадочного генезиса обычно содержат значительное количество силикатов марганца. В рудах Усинского месторождения содержание марганцевых силикатов, по данным рентгенографического анализа, достигает 20%. Особый интерес с технологической точки зрения представляют силикаты марганца тодорокит и пирохсмангит, образующие вкрапленность в главных рудных минералах – родохрозите и манганокальците. Рентгенотомографическим анализом с обработкой изображений по программе Tom-Analysis удалось установить не только содержание, но и характер распределения силикатов марганца в родохрозите и манганокальците, имеющих меньшее значения ЛКО ($a_s < 0,60$), чем эти минералы. Это имеет принципиально важное значение, т. к. оптическими методами в данном случае не всегда удастся различить эти минералы из-за близости их оптических свойств.

На рис 2. приведена томограмма зерна родохрозита гетерогенного строения. Основная часть зерна сложена родохрозитом II генерации (55,22%), в котором достаточно равномерно распределены силикаты марганца (9,58%). В родохрозите I генерации (34,23%) присутствуют лишь единичные включения гидроксидов марганца (1,09%). Полученные данные позволили однозначно решить вопрос о невозможности извлечения силикатов марганца из рудных карбонатных минералов механическими методами, т.к. их размеры не превышают первые десятки микрометров, фактор формы равен 0,89 (табл. 2).

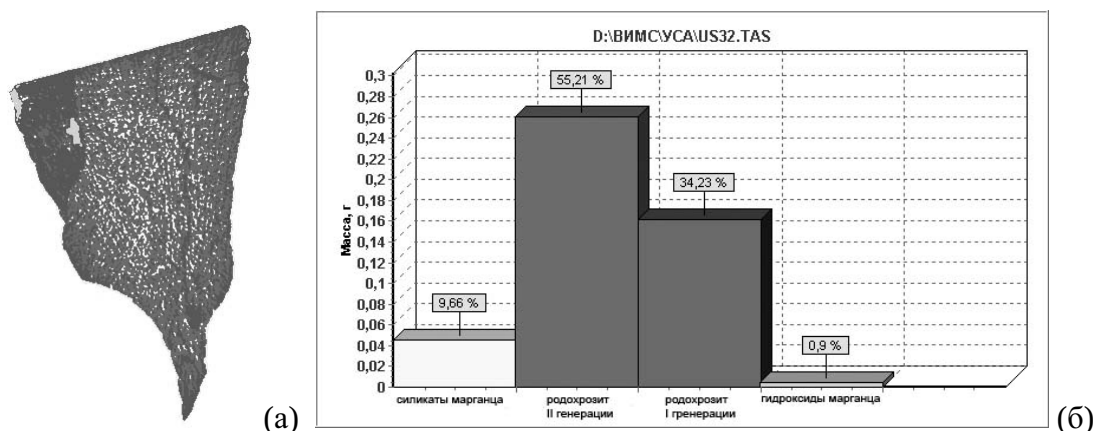


Рис. 2. Родохрозитовая руда Усинского месторождения, обработка по программе «TomAnalysis»: томограмма и гистограмма процентного соотношения выделенных фаз (родохрозит I генерации темное, родохрозит II генерации – серое, прожилки манганокальцита – светло-серое, гидроксиды марганца – черное).

Таблица 2

Пример расчета морфометрических параметров для родохрозита II генерации по программе «TomAnalysis», критерий выборки – площадь индивида

Морфометрические параметры				
Класс крупности, - 1 мм	Миним., мкм	Максим., мкм	Среднее, мкм	Среднеквадратичное отклонение
Площадь	900	900	900	0
Длина	30	30	30	0
Ширина	30	30	30	0
Периметр	120	120	120	0
Удлинение	1	1	1	0
Фактор формы	0,89	0,89	0,89	0
Компактность	1	1	1	0
Масса	0	0	0	0

Сейбинский рудный узел расположен в экономически хорошо освоенном Курагинском районе Красноярского края. Руды гипергенного генезиса. Минералогическими исследованиями установлено, что марганцевые руды имеют весьма сложный полиминеральный состав и неоднородное строение, что позволяет их отнести к категории труднообогатимых. Главными рудными минералами являются пиролюзит и минералы гр. псиломелана (криптомелан, псиломелан, голландит), содержание которых в руде достигает 65%. Главными породообразующими минералами являются кварц и слоистые алюмосиликаты, из железосодержащих фаз в руде отмечаются гетит, гидрогетит, иногда гематит и в весьма незначительном количестве пирит.

Для выявления особенностей распределения и характера взаимоотношения рудообразующих минералов в технологической пробе исходной руды на первом этапе лабораторного изучения был проведен рентгенотомографический анализ. На томограммах (рис. 3) выделено от 6 до 12 фаз, причем их средняя размерность порядка 50-100 мкм: т.о. руды тонко-скрытокристаллические. Рудные фазы представлены минералами группы псиломелана с α выше 4,22, пиролюзита α 3,20-3,90, гематитом α 2,5-2,7, гетитом и гидрогетитом α 1,60-2,3 и 1,4-1,5 соответственно; нерудные фазы представлены глинистым минералами α 1,2-1,36 и менее 0,70; кварцем α 0,9, установлены отдельные зерна пирита с α 4,0-4,08

Таблица 3

Данные РТ-анализа марганцевых руд Сейбинского месторождения

Образец,	Выделяемые фазы и их α (к Al – образцу сравнения)											
2-11_1	<0,65	1,03	1,36	1,49	1,85	2,27		3,14				
2-11_2	<0,50	0,79	1,28		1,84			3,10				
3-3_1	<0,50	0,95	1,24						3,59-3,77		4,22	4,63-5,09
3-3_2	<0,55	1,00				2,37		3,26				5,22; 7,09
4-6_1	<0,64	0,90	1,35			2,24			3,63	4,08	4,50-4,58	
4-6_2	<0,40	0,98	1,35	1,45	1,61	2,25-2,34		3,30	3,58-3,88		4,40	
5-1_1	<0,70	0,93	1,34		1,72		2,68		3,55			
5-1_2	<0,65		1,30		1,70		2,60		3,53			
6-8_1	<0,50	0,92	1,33		1,58	2,11	2,56	3,36	3,60	4,00	4,34	6,66
6-8_2	<0,70	0,90	1,34		1,75		2,47-2,57	3,10	3,76-3,81		4,25-4,30	5,35
Минералы	монтмориллонит	кварц	глинистые	гидрогетит	гетит	гематит	пиролюзит	пирит	минералы гр. псиломелана			

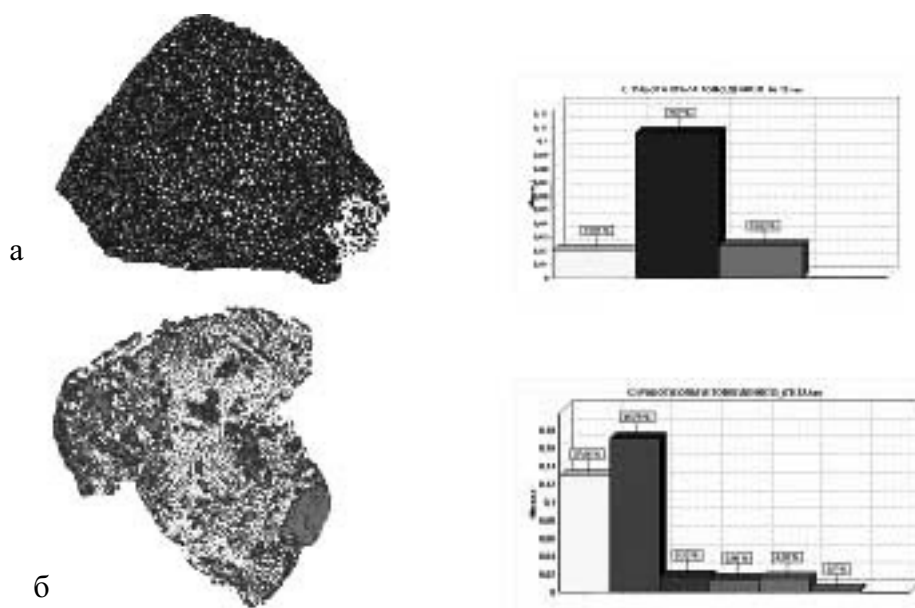


Рис. 3. Томограммы марганцевой руды Сейбинского месторождения: обработка по «TomAnalysis», и гистограммы процентного соотношения выделенных фаз (белое – кварц, серое – гидроксиды железа, черное – пиролюзит, темно-серое – минералы гр.псиломелана).

Судя по практически равномерной тонкой вкрапленности кварца и гидроксидов железа в марганцевом агрегате (рис. 3а) можно однозначно говорить о невозможности избавиться от них физическими методами обогащения. Характер взаимоотношения непосредственно марганцевых фаз (рис. 3б) определяет невозможность селективного разделения конкретных марганцевых минералов, что усугубляется и близостью их физических свойств. В тоже время структурные взаимоотношения минералов в руде указывают на перспективность методов химического обогащения.

Тагарское железорудное месторождение является наиболее крупным месторождением, как в составе Кодинской группы, так и в Средне-Ангарском районе Красноярского края. Промышленные скопления руды сосредоточены в гидротермально измененных и скарнированных кембрийских карбонатных толщах, приуроченных к зонам контакта секущих тел траппов и дорудных метасоматитов.

Данные рентгенотомографического анализа полностью подтвердили результаты петрографического и минераграфического исследования основных минеральных типов руд: магнетитового, магнетит-маггемит-мартитового и гетит-гидрогетитового. В то же время методом РТ-анализа удалось проследить характер мартитизации в природных агрегатах (рис. 4), обуславливающей в определенной степени неоднородность магнетита.

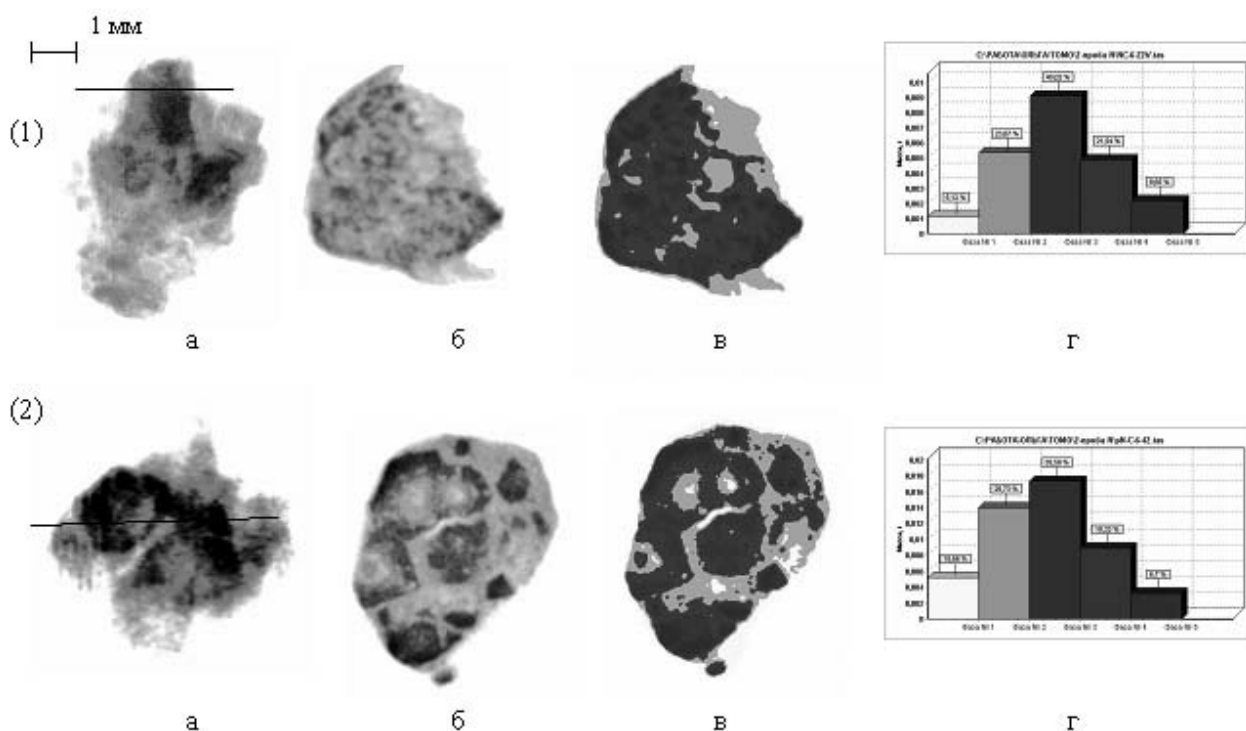


Рис. 4. Мартитизация магнетита, Тагарское месторождение: а) рентгенограмма, указана линия сечения, б) томограмма, в) обработка по программе «TomAnalysis», г) гистограмма процентного соотношения выделенных фаз.

На томограммах четко фиксируется несколько фаз, из которых главными являются магнетит, маггемит и гематит. Вероятно, частичное окисление магнетита первоначально приводит к образованию сильномагнитного минерала маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, диагностируемого рентгенографическим и минераграфическим анализами. Маггемит образуется как переходная фаза от магнетита к гематиту, поскольку маггемит, как и магнетит, имеет структуру типа шпинели, однако по составу соответствует гематиту, поэтому окисление магнетита до маггемита не потребует затрат энергии на преобразование структуры минерала. Окисление магнетита происходит локально, не во всем объеме минерала, что фиксируется на томограммах в виде «пятнистых» участков изменения ЛКО.

Рентгенотомографический анализ также подтвердил текстурную неоднородность рудных агрегатов, связанную с тесным срастанием рудообразующих фаз, которая негативно влияет на полное раскрытие, в частности, магнетита. Следует отметить, что специфические особенности состава и строения изученных руд создают определенные методические трудности в определении их морфоструктурных характеристик.

Проведенные исследования позволяют говорить о перспективности введения рентгенотомографического анализа в комплекс минералогических методов технологической оценки руд черных металлов. Использование РТ на начальном этапе лабораторных исследований позволяет получать оперативную информацию о составе руд, определять основные морфометрические и гранулометрические

характеристики минералов и давать прогнозную оценку минерального сырья на всех стадиях его изучения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Геологическое изучение и использование недр. Информационный сборник, М.: Геоинфорцентр, 2003. Вып. 5, 6. С.38-53.
2. *Козловский Е.А.* Минерально-сырьевые проблемы России накануне XXI века. М.: Русский биографический ин-т, 1999. 401 с.
3. *Изоитко В.М.* Технологическая минералогия и оценка руд. СПб.: Наука, 1997.
4. Исследование фазовой и структурно-текстурной микронеоднородности объектов методом рентгеновской микротомографии // Методические рекомендации № 130 / Утверждены НСОММИ. М.: ВНИИГеосистем, 1999. 53 с.
5. Инструкция для пользователя по обработке изображений с помощью программы «TomAnalysis» // Утверждена ГНЦ РФ ВНИИГеосистем. М.: ВНИИГеосистем, 2003, 44 с.
6. Марганец // Под ред. акад. К.Н. Трубецкого. М.: Изд-во Акад. Горн. Наук, 1999, 271 с.
7. Новые минерально-сырьевые металлургические комплексы России (краткий обзор) / Под ред. Г.А. Машковцева. М.: «ВИМС», 2007, 44 с.
8. *Ожогина Е.Г., Rogozhin A.A.* Применение комплекса минералого-аналитических методов для технологической оценки руд черных и цветных металлов // Разведка и охрана недр. 2005. №4. С. 33-36.
9. Рентгенотомографический анализ карбонатных марганцевых руд. Методические рекомендации № 146 // Утверждены НСОММИ / Составители: Якушина О.А., Ожогина Е.Г., Броницкая Е.С., Козорезов Е.В., Хозяинов М.С. М.: «ВИМС». 2001. 19 с.
10. *Хозяинов М.С., Вайнберг Э.И.* Вычислительная микротомография – новая информационная технология неразрушающего исследования внутренней микроструктуры образцов геологических пород // Геоинформатика. 1992. №1. С. 42-50.
11. *Якушина О.А., Ожогина Е.Г., Кузьмин В.И., Хозяинов М.С.* Рентгенотомографический анализ карбонатных марганцевых руд. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2002. Т. 68. № 8. С. 26-31.
12. *Якушина О.А., Ожогина Е.Г., Хозяинов М.С.* Минералого-технологическая оценка карбонатных марганцевых руд с помощью рентгенотомографического анализа // Геоинформатика. 2002. № 4. С. 28-31.

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРИ ПРОГНОЗНОЙ ОЦЕНКЕ КАЧЕСТВА СЫРЬЯ (НА ПРИМЕРЕ СКАРНОВО-МАГНЕТИТОВОГО РУДОПРОЯВЛЕНИЯ А4, ПРИПОЛЯРНЫЙ УРАЛ)

Файнштейн Г.Г.¹, Кузьмин В.И.¹, Комарицкий С.И.², Корепанов В.Б.²

¹ ФГУП «ВИМС», г. Москва; ² ОАО «Сосьвапромгеология»

На ранних поисково-оценочных стадиях изучения потенциального рудно-сырьевого объекта важно оценить качество сырья, поскольку целесообразность выполнения всего высокзатратного комплекса геологоразведочных работ для перевода рудопроявления в ранг промышленного месторождения во многом определяется экономически эффективной переработкой руды с получением кондиционных продуктов. Минералого-аналитические исследования проб, отобранных из вскрытых рудных тел, позволяют обоснованно дать такую прогнозную оценку.

Подобные исследования нами были проведены на малообъемных пробах скарно-магнетитового рудопроявления А-4. Объект расположен в Березовском районе Ханты-Мансийского автономного округа, в среднем течении реки Охтля, на северо-восточном и восточном склонах высотной отметки 388,7 м. Рудопроявление находится в непосредственной близости от проектируемой трассы железной дороги «Урал Промышленный - Урал Полярный». Это определяет его благоприятное экономико-географическое положение в связи с возможностью эффективного решения транспортных проблем при промышленной отработке месторождения в случае его положительной геологической оценки. В настоящее время на рудопроявлении предприятие ОАО «Сосьвапромгеология» проводит поисково-оценочные работы. Одновременно перед «ВИМС» была поставлена задача установления качества руд - важнейшего фактора, определяющего промышленную ценность рудно-сырьевого объекта.

Рудопроявление А-4 находится в Восточно-Уральской зоне, в восточной части Салатимской структурно-формационной подзоны. Как и многие другие рудные объекты восточного склона Урала, разведываемый участок приурочен к сложно дислоцированным зеленокаменным образованиям нижнепалеозойской рифтогенной формации ордовикско-нижнесилурийского времени заложения. Последующие преобразования в районе, вплоть до нижнедевонского времени, определялись процессами

регионального, динамотермального и контактового метаморфизма и формированием вулканоплутонического комплекса кислого состава, с которым связано скарново-магнетитовое оруденение. В районах Полярного Урала вулканоплутонический магматизм и процессы скарнирования развивались в период от верхнего силура до нижнего девона [1]. Как и в более южных районах, с ними связано формирование магнетитового оруденения в фации известковых скарнов. Примером такого оруденения может являться рудопоявление А-4, близкое к известково-скарновому магнетитовому типу, напоминающему ряд крупных железорудных месторождений на Среднем и Южном Урале.

В строении рудопоявления принимают участие вулканогенно-осадочные и метаморфические породы, а также имеющий ограниченное распространение комплекс интрузивных пород. К интрузивным образованиям относятся габбро, габбро-нориты, оливиновое габбро, а также их амфиболизированные разновидности тагилыктыльмского комплекса. Средние и кислые породы представлены маломощными дайко- и штокообразными телами гранодиоритов и диоритов верхнетагильского комплекса. Указанные кислые разновидности интрузивных пород не образуют в пределах рудопоявления значительных массивов на современном эрозионном срезе, но наличие обширных зон микроклинизации, биотитизации и окварцевания, указывает на присутствие крупного кислого массива на более глубоких горизонтах. Вулканогенно-осадочные породы представлены в основном грубообломочными туфами пироксен-плагиоклазовых пофиритов андезито-базальтового состава, а в восточной части проявления отмечаются слабо измененные вулканогенные породы - пироксен-плагиоклазовые и плагиоклазовые порфириты трахиандезито-базальтового состава, относящиеся к сосвинской свите верхнего силура - нижнего девона (S_2-D_{1ss}).

Рудовмещающая пачка представлена контактово-метаморфическими породами – роговиками, а также скарнами и скарноидами, образовавшимися по грубообломочным туфам. Роговики представлены пироксен-плагиоклазовыми, пироксен-амфибол-плагиоклазовыми, биотит-амфибол-плагиоклазовыми разновидностями. Рудные тела, мощность которых варьирует в пределах от десятков сантиметров до 32 м, имеют линзовидную форму. В структурном плане они имеют моноклинальное залегание с падением на восток, северо-восток под углом 20-25°. Контакт их с породами базитового комплекса в южной части рудопоявления тектонический.

Прогноз технологических показателей руды проведен на основе минералогического и химико-аналитического изучения двух малообъемных керновых проб, отнесенных разведочным предприятием к бедному и богатому типам руд. В состав проб вошел каменный материал по двум скважинам, вскрывшим руду в нескольких интервалах общей мощностью в 30,7 м. Представление о химическом составе руд дает проведенное предприятием поинтервальное опробование керна (табл. 1), а также анализ усредненных навесок проб богатой и бедной руды, выполненный в «ВИМС»е (табл. 2). Полученные анализы показывают, что проба богатой руды существенно отличается от бедной в среднем как по общему содержанию железа (32,1% и 18,9%), так и по содержанию железа в магнетите (23% и 11,1%). Несколько меньше пробы различаются по содержанию серы (0,3% и 0,4%), хотя в отдельных интервалах бедной пробы содержание серы достигает почти 2%, в то время как в богатой пробе количество серы не поднимается выше 0,71%. Бедные руды характеризуются повышенными содержаниями компонентов, связанных с силикатами. В примесном элементном составе проб существенных различий не наблюдается, за исключением относительного больших концентраций в бедных рудах Rb, Ba, возможно связанных со скаполитом, а также Cs, по-видимому, входящего в состав анальцима.

Исследованные пробы содержат лишь незначительное количество ценных примесей. В десятых долях процента присутствуют Cr и V. Содержания Co, Ni, Cu не превышают тысячных и десятитысячных долей процента, что практически исключает возможность их экономически целесообразной утилизации. Вредные примеси, фосфор и сера, отмечены в небольших количествах. Токсичные элементы, такие как U, Th, As, Hg, Be и др. содержатся в крайне низких количествах.

Таблица 1

Общая характеристика проб руд рудопоявления А-4

Характеристика пробы	Богатая руда	Бедная руда
Исходная масса, кг	10,6 кг	11,4 кг
Общая длина интервала, м	12,9	17,8
Содержание Fe _{общ.} % (от - до)	17,4-47,4	6,8-42,9
Среднее содержание Fe _{общ.} %	32,1	18,9
Содержание Fe _{магнетит} (от - до)	5,0-43,2	0,41-37,34
Среднее содержание Fe _{магнетит}	23,0	11,1
Содержание серы % (от-до)	0,56-0,71	0,03 – 1,97
Среднее содержание серы	0,3	0,4

Характеристика химического состава усредненных проб руд рудопроявления А-4

Окислы	Бедная руда	Богатая руда	Окислы	Бедная руда	Богатая руда	Окислы	Бедная руда	Богатая руда
	масс. %			г/т			г/т	
Na ₂ O	2,00	0,50	Li	2,56	1,36	Ho	0,41	0,34
MgO	3,38	3,02	Be	0,61	0,32	La	4,68	3,76
Al ₂ O ₃	10,70	4,47	Sc	14,7	11,5	Ce	7,92	5,34
SiO ₂	34,90	20,80	Cr	58,8	39,9	Pr	1,11	0,73
P ₂ O ₅	0,056	0,10	Co	20,7	32,2	Nd	5,22	3,95
Собщ	<0,10	0,22	Ni	19,5	19,1	Sm	1,88	1,50
SO ₃	<0,10	<0,10	Cu	22,9	82,8	Eu	0,68	0,56
K ₂ O	0,50	0,15	Zn	34,4	33,8	Gd	2,04	1,72
CaO	9,39	7,61	Ga	15,2	16,5	Tb	0,34	0,28
TiO ₂	0,51	0,53	As	1,1	2,1	Dy	2,02	1,64
V ₂ O ₅	0,051	0,065	Se	<0,7	<0,7	Er	1,63	1,51
Cr ₂ O ₃	0,058	0,044	Rb	3,69	0,80	Tm	0,15	0,13
MnO	0,14	0,14	Sr	183	221	Yb	1,02	0,85
Fe ₂ O ₃ общ	35,0	62,3	Y	11,6	9,93	Lu	0,15	0,12
FeO	10,9	18,6	Zr	34,4	31,5	Hf	0,98	0,74
Fe ₂ O ₃	22,8	41,7	Nb	1,12	0,75	Ta	0,080	0,058
CO ₂	<0,10	<0,10	Mo	1,29	0,89	W	0,35	0,23
			Rh	<0,01	<0,01	Ir	<0,003	<0,003
			Pd	<0,1	<0,1	Pt	<0,1	<0,1
			Ag	<0,09	<0,09	Au	<0,03	<0,03
			Cd	0,058	0,055	Hg	<0,1	<0,1
			Sn	1,3	1,3	Tl	0,016	0,012
			Sb	0,25	0,15	Pb	1,6	1,0
			Te	<0,04	<0,04	Bi	<0,04	<0,04
			Cs	1,67	0,058	Th	0,28	0,31
			Ba	109	39,8	U	0,91	0,81

В обеих пробах снижается суммарное среднее содержание железа магнетитового, особенно при сопоставлении со средними содержаниями общего железа в пробах. Это связано с присутствием части железа в силикатах (силикатное железо). Однако в наиболее богатых магнетитом секционных пробах «потери» железа с силикатными минералами (эпидотом, роговой обманкой) не превышают 10-12 отн.%. Еще меньшее влияние на снижение железа «магнетитового» оказывает присутствие сульфидов, прежде всего пирита, поскольку содержание серы в пробах сравнительно низкое.

Изученные образцы богатой и бедной руды по внешним признакам сравнительно однообразны. В основном это плотная горная порода пятнистой текстуры, с пятнами светло-зеленого, светло-серого, реже темно-зеленого цвета, часто с признаками катаклаза и брекчирования, с секущими прожилками, заполненными светлоокрашенными, белыми, зеленовато-серыми и светло-серыми минералами тонкокристаллического строения. Менее характерны, особенно для богатой руды, куски черного цвета, массивной текстуры, мелко- и тонкозернистого строения, состоящие из магнетита, в массе которого изредка отмечаются небольшие пятнистые, реже струйчатые или неправильной формы выделения сульфидных минералов, чаще всего пирита. Размеры таких выделений не превышают 10-20 мм.

По данным петрографического, минераграфического и рентгенографического изучения в пробе богатой руды нами выделено три подтипа: 1) богатые вкрапленные магнетитовые мариалит-эпидот-диопсидовые скарны, 2) бедные прожилково-пятнистые магнетит-роговобманково-эпидот-диопсидовые скарны и 3) бедные вкрапленные мариалит-диопсид-магнетитовые скарны. По тем же признакам выделяются четыре подтипа в бедных рудах: 1) богатые вкрапленные магнетитовые эпидот-диопсидовые скарны, 2) бедные вкрапленные магнетитовые диопсид-мариалитовые скарны; 3) бедные прожилково-вкрапленные мариалит-магнетит-кальцит-пренитовые скарны брекчиевидной текстуры и 4) магнетит-диопсид-мариалитовые скарны брекчиевидной текстуры.

Для уточнения количественных соотношений между минералами отквартовки проб богатых и бедных руд были разделены на магнитную и немагнитную фракции и подвергнуты рентгенографическому анализу, а железосодержащие фазы в магнитных фракциях были исследованы методом Мессбауэровской спектроскопии.

На основе проведенных исследований в пробах выявлено 19 минералов. Однако главных, содержание которых в отдельных участках руд достигает десятков процентов, не более пяти. Это магнетит, диопсид, скаполит (мариалит), роговая обманка и эпидот. Остальные 14 минералов присутствуют в меньших количествах и, как правило, развиты лишь в интенсивно катаклазированных рудных интервалах. К таким минералам, помимо

указанных роговой обманки и эпидота, относятся цеолиты (ломонтит), пренит, анальцим, поздний карбонат, полевые шпаты, эгиринсодержащий авгит, актинолит, хлорит и тонкодисперсный глинистый, точнее не идентифицированный, минерал.

Процесс минералообразования проходил в две основные стадии. Ранней скарновой стадии, по-видимому, предшествовало брекчирование исходных пород. Далее сформировалась основная масса магнетита и ассоциирующие с ним диопсид, сфен, мейонит, ранний кальцит (рис. 1). В позднюю стадию, после интервала трещинообразования и различной интенсивности брекчирования, образовались минералы, развивающиеся за счет ассоциации ранней стадии или выполняющие секущие прожилки - эпидот, поздний кальцит, авгит эгиринсодержащий (рис. 2), пренит, анальцим, ломонтит, хлорит, полевые шпаты, глинистый минерал, а также ассоциирующие с ними небольшое количество сульфидов и позднего магнетита.

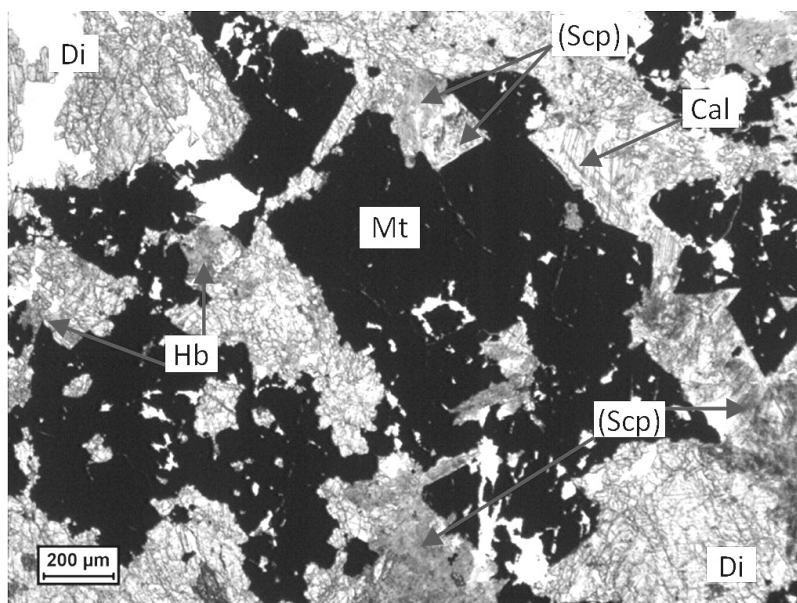


Рис. 1. Идиобласты магнетита (Mt) на контакте со скаполитом (Scp, правая часть фото), и его ксеноморфизм в сростаниях с диопсидом (Di). Скаполит полностью замещен глинистым минералом (справа на фото) и хлоритом (внизу фото). Наблюдается частичное замещение диопсида роговой обманкой (Hb). Снимок без анализатора

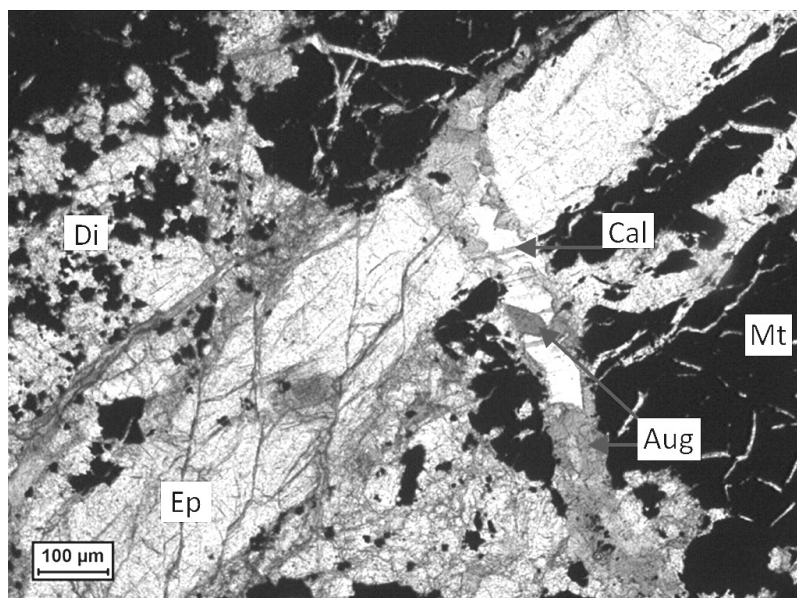


Рис. 2. Магнетит (Mt), находящийся в сростаниях с диопсидом (Di), пересекают многочисленные прожилки эпидота (Ep), в свою очередь разрываемые прожилками кальцита (Cal) и эгиринсодержащего авгита (Aug). Снимок без анализатора

Главный промышленно-ценный минерал исследуемых руд - магнетит находится в сложных взаимоотношениях с остальными минералами руды и образуется на относительно протяженном интервале всего процесса формирования разновременных минеральных ассоциаций, частично разделенных периодом катаклаза.

Сплошные магнетитовые руды не характерны для данного рудопроявления и в пробе богатой руды представлены лишь единичными образцами. Значительно больше каменного материала представлено рудами пятнистой текстуры, в которых магнетит образует вкрапленность различной интенсивности (рис. 3). Как правило, в таких образцах магнетит обнаруживает 2 типа выделений:

- относительно крупные (от 0,3 до 1,5 мм), по очертаниям близкие к изометричным, частично трещиноватые зерна. В секущих эти зерна трещинах, мощностью от 5-10 мкм до первых сотых долей миллиметра, местами наблюдаются прожилковые выделения жильных минералов.
- мелкозернистые агрегаты магнетита второго типа, интенсивно раздробленного, превращенного в мелкие (от 10-15 до 100-120 мкм) угловатые осколки. Этот агрегат как бы окаймляет зерна и сrostки зерен крупнозернистого магнетита первой разновидности.

Все зерна магнетита в основном агрегатированы, формируют кучные скопления размером до 3-5 мм. Лишь мелкие ксенобласты магнетита иногда образуют рассеянную вкрапленность в массе нерудных минералов. Все агрегаты зерен магнетита обычно разбиты разноориентированными трещинами разной мощности с нерудным выполнением.

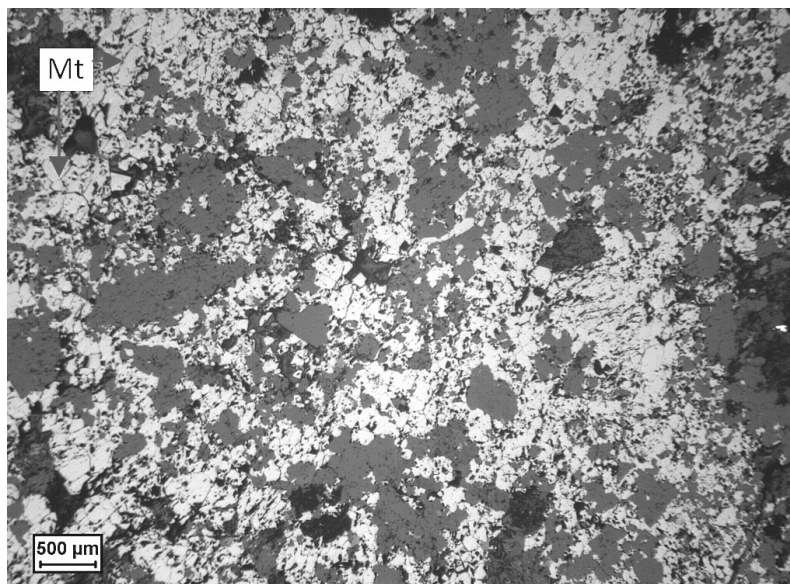


Рис. 3. Вкрапленная магнетитовая руда (Mt) с пятнистыми включениями жильных минералов – диопсида, роговой обманки и эпидота (темно-серое). Снимок в отраженном свете без анализатора

Ранний крупнозернистый магнетит чаще всего находится в сростании с диопсидом, сфеном, мариалитом, иногда с ранним кальцитом. Изредка внутри зерен магнетита встречаются включения сфена. С диопсидом, мариалитом и ранним кальцитом магнетит образует структуры взаимных границ, местами проявляет по отношению к ним больший идиоморфизм. По сравнению с пиритом магнетит более идиоморфен. В зернах магнетита часто наблюдаются прожилки и заливообразные выделения эпидота, пренита с актинолитом, авгита с поздним кальцитом, цеолита с анальцимом и поздним кальцитом. В отдельных участках наблюдается коррозия магнетита хлоритом. Изредка в магнетите наблюдаются мелкие (2-5 мкм) трещинки, выполненные пиритом (очевидно поздней генерацией) и еще реже - халькопиритом.

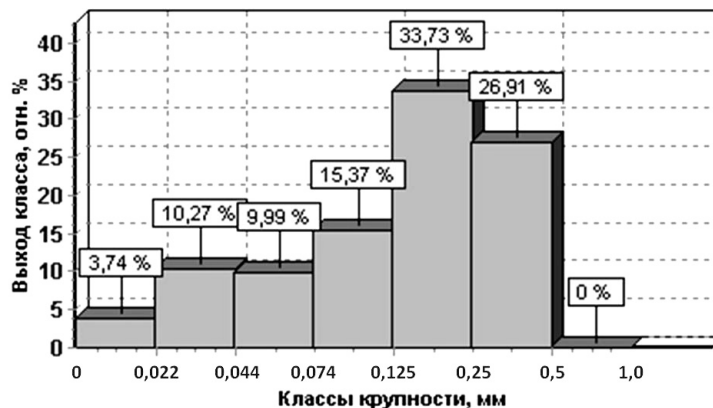


Рис. 4. Гистограмма распределения массового гранулометрического состава по классам крупности дробленной до -1 мм пробы богатой руды

От структурных взаимоотношений магнетита в исходной руде и прежде всего характера его сростаний с другими минеральными фазами зависит его раскрытие в виде свободных зерен при дезинтеграции. Просматривая полированные шлифы (брикеты) измельченной до крупности -1 мм проб богатой и бедной руды, было установлено, что в классах -500+300 мкм свободные зерна в обеих пробах составляют не более 30-40%, в более мелком классе -300+50 мкм их количество повышается до 70-75%, а почти полное раскрытие (95-98%) происходит лишь в классе -50+0 мкм. Автоматический оптико-геометрический анализ руды показал, что в дробленной пробе резко преобладают мелкие и тонкие классы (-0,044 мм до 87,86%). Однако массовая величина этих классов значительно ниже массы крупных классов (76,11% массы концентрируется в классах -0,5+0,074 мм) (рис. 4). Вместе с визуальными наблюдениями эти данные свидетельствуют о повышенной хрупкости руды в связи с ее значительной исходной катаклазированнойностью. При стадийном измельчении руды эта первичная нарушенность будет способствовать, при снижении энергозатрат на дробление, повышению выхода свободных зерен магнетита в мелких классах продуктов рудоподготовки.

Плотность магнетита составляет в среднем $4,81 \text{ г/см}^3$ при вариациях в диапазоне от $4,72$ до $4,92 \text{ г/см}^3$, что несколько выше табличных значений. Размер элементарной ячейки $a=8,395\pm0,006 \text{ \AA}$, что также несколько выше стандартных величин для магнетита обычного состава. Эти небольшие отклонения свидетельствуют о повышенной чистоте изученных образцов, соответствующих стехиометрии состава беспримесного магнетита, что подтверждают значения его удельной магнитной восприимчивости $\chi = 7,46\cdot10^{-4} \text{ кг/м}^3$ и параметры Мёссбауэровских спектров. ЯГР-спектры однозначно свидетельствуют о чистоте магнетита данного рудопроявления - об отсутствии в нем каких-либо изоморфных примесей. Однако это не противоречит его загрязнению «механическими» (внеструктурными) примесями-микровключениями посторонних минеральных фаз.

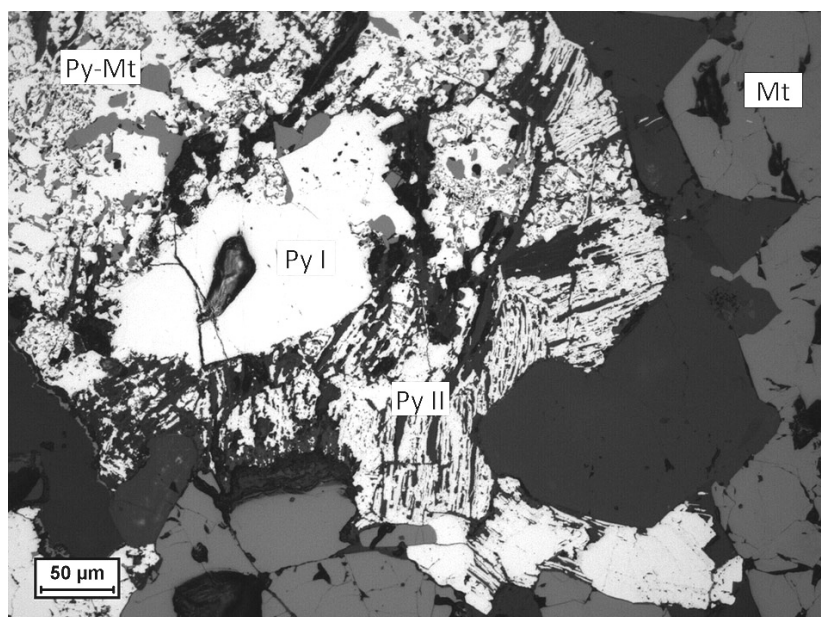


Рис. 5. Крупное зерно раннего пирита (Py I) окружено микрозернистым поздним пиритом (Py II), заместившим выделения марказита. Видна характерная для марказита «досчатая» структура агрегата. В левом верхнем углу снимка зерно пирита контактирует с пирит-магнетитовым (Py-Mt) микрозернистым агрегатом, псевдоморфно заместившим ранний пирротин. Снимок в отраженном свете без анализатора

Сульфидные минералы, пирит и халькопирит, отмечаются в руде спорадически, в небольшом количестве. В сумме их содержание не превышает одного процента. Пирит резко преобладает над халькопиритом, что подтверждается низкими содержаниями меди в пробах, которые не превышают тысячных долей процента. Характерной особенностью состава изученных проб является отсутствие пирротина, обычной примеси в рудах месторождений подобного генетического типа.

Пирротин не был обнаружен как при детальном изучении полированных шлифов, так и физическими методами - мёссбауэровской спектроскопией и рентгенографическим анализом. Однако нами выявлены специфические пирит-магнетитовые агрегаты с графической и «досчатой» структурами, свидетельствующие о ранее существовавшем в руде пирротине (рис. 5, 6). Особенности данных структур позволяют предположить, что на определенном этапе развития процесса рудогенеза пирротин, который окаймлял зерна раннего пирита и магнетита, в этих участках рудопроявления находился в значительном количестве. В дальнейшем он подвергся распаду с образованием мелкокристаллических графических структур пирит-магнетитового состава с примесью марказита (дисульфидизация пирротина), а затем марказит также преобразовался в пирит (второй генерации) [2]. Подобные агрегаты обладают высокой магнитной восприимчивостью, что должно привести к заражению пиритом магнетитового концентрата в процессе электромагнитной сепарации. Можно предположить, что на более глубоких горизонтах месторождения, не затронутых процессами гипогенного преобразования при повышении фугитивности кислорода, пирротин может сохраниться.

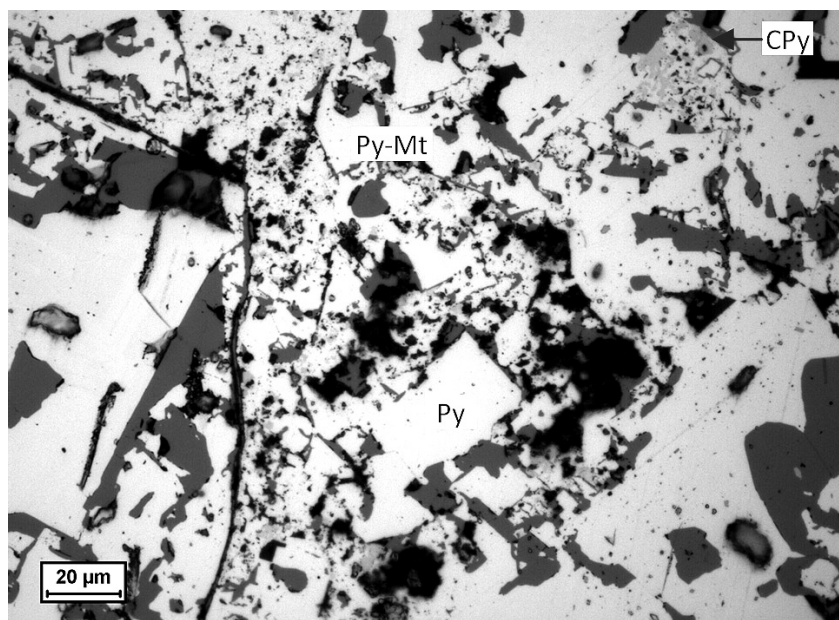


Рис. 6. Группа идиобластовых зерен раннего пирита (Py) в массе пирит-магнетитового микрографического агрегата (Py-Mt), псевдоморфно заместившего ранний пирротин. В микрографическом агрегате присутствуют мелкие включения халькопирита (CPy). Снимок в отраженном свете без анализатора

Таким образом, минералогическое изучение с целью прогнозной оценки технологических свойств руд скарново-магнетитового рудопроявления А-4 позволяет сделать ряд выводов.

1. Среди рудных минералов количественно резко преобладает магнетит. Он концентрирует главный ценный компонент руды - железо. Небольшую долю структурного железа содержат несколько нерудных минералов (эпидот, роговая обманка, хлорит), с чем будут вызваны неизбежные потери этого «силикатного железа» при обогащении.

2. Примесь сульфидов (пирит, халькопирит) в рудах незначительна. Пирротин не был установлен, но отмечается присутствие псевдоморфоз пиритизированного марказита и пирит-магнетитовых агрегатов, развитых по пирротину. Наличие микрокристаллических пирит-магнетитовых псевдоморфоз по пирротину, обладающих высокой магнитной восприимчивостью, приведет к повышению сернистости концентрата магнитной сепарации, что потребует принятия дополнительных мер для его обессеривания.

3. В дробленной до - 1 мм руде по размерности преобладают мелкие классы магнетита ($-0,074+0$ мм), но основная масса железа концентрируется в более крупных классах ($-0,5+0,074$ мм), где магнетит в значительной части представлен сростками с нерудными минералами. Максимальное раскрытие сростков происходит лишь в классе $-0,05$ мм.

4. Состав магнетита соответствует его чистой разновидности, лишенной структурных примесей, характерных для группы железосодержащих шпинелидов. Однако присутствие в зернах магнетита включений «механической» микропримеси нерудных минеральных фаз может незначительно понизить содержание железа в концентрате.

5. Характерно широкое развитие в рудах и во вмещающих породах рудопроявления катаклаза. Повышенная исходная раздробленность магнетита может облегчить измельчение руды, но одновременно приведет к высокому ошламованию продуктов рудоподготовки.

6. Низкие содержания большинства ценных элементов-примесей в руде, за исключением хрома и ванадия, исключают возможность их извлечения на экономически целесообразных условиях.

7. Возможна утилизация в качестве полезного побочного продукта переработки руды хвостов радиометрической сепарации: щебня и кускового материала для стройиндустрии в случае включения этого процесса предварительной рудоподготовки в технологическую схему.

8. Отсутствие или весьма низкие содержания в руде токсичных элементов позволяет предварительно исключить вероятность возникновения экологических проблем при промышленной отработке данного объекта.

ЛИТЕРАТУРА

1. Орлов В.П., Веригин М.И., Голивкин Н.И. Железорудная база России. Москва, 1998.
2. Рамдор П. Рудные минералы и их сростания. Москва, 1962.

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ПРИКЛАДНОЙ МИНЕРАЛОГИИ В ОЦЕНКЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СКАРНОВЫХ МАГНЕТИТОВЫХ РУД

Сычева Н.А., Азарнова Л.А.

ФГУП «ВИМС», г. Москва

Одним из основных источников железа в России являются магнетитовые руды магнезиальных и известковых скарнов, месторождения которых отрабатываются по всей стране. Скарно-магнетитовые руды формировались в различных геодинамических обстановках при участии скарнирующих растворов, генетически связанных с разными типами магматизма, что обусловило существенные различия в их вещественном составе. Тем не менее, руды этого типа характеризуются рядом общих черт: сложным минеральным составом, неравномерным распределением магнетитового оруденения, присутствием железосодержащих силикатов (пироксена, граната, эпидота, амфибола, форстерита, хлорита), изменчивостью размера зерен магнетита, присутствием сульфидов железа (пирита, халькопирита, пирротина и др.). Сложный вещественный состав руд предопределяет необходимость его всестороннего детального изучения с применением современных методов технологической минералогии при исследованиях руд на обогатимость.

Такое исследование, позволившее определить технологические свойства, выявить основные черты их сходства и различия, проведено для руд Тагарского и Юнь-Ягинского месторождений, которые являются типовыми объектами магнетитового оруденения магнезиальных и известковых скарнов. Все минералогические исследования выполнены в ФГУП «ВИМС» в рамках работ по геолого-технологической переоценке этих месторождений, основной задачей которых являлось создание новых высокоэффективных технологий передела, так как вовлечение Тагарского и Юнь-Ягинского месторождений в разработку является важной составной частью реализации региональных мегапроектов «Комплексное развитие Нижнего Приангарья» и «Урал промышленный – Урал Полярный». Предметом исследований служил как керновый материал технологических скважин, так и сформированные из него представительные технологические пробы и продукты их испытаний.

Тагарское месторождение находится в Красноярском крае и является наиболее крупным и хорошо изученным объектом в составе Средне-Ангарского железорудного района. В геологическом отношении месторождение расположено в пределах южного крыла Кодинской антиклинали и находится на участке сочленения двух крупных региональных разломов. Магнетитовое оруденение локализовано в метасоматитах, сформировавшихся в интенсивно брекчированных траппах и представлено апофорстеритовыми скарнами. Общие запасы железных руд месторождения составляют $B+C_1+C_2$ 265,4 млн.т при среднем содержании железа 31,1%.

Юнь-Ягинское месторождение расположено на западном склоне Полярного Урала в пределах Ямало-Ненецкого автономного округа и приурочено к южной границе Щучьинской структурно-формационной зоны. Месторождение находится на контакте эффузивно-осадочных пород с интрузиями габбро-тоналит-гранодиоритового комплекса и представлено довольно мощной и сложной зоной скарнов, скарнированных пород и руд. Рудовмещающая толща сложена андезитобазальтовыми порфиритами и их туфами, прорвана плагиогранитами и диабазами и вместе с ними интенсивно изменена и превращена в роговики, эпидотовые, эпидот-гранатовые, пироксен-амфибол-гранатовые и магнетитовые скарны.

Методы исследования

Сегодня при изучении вещественного состава железных руд широко используются как традиционные, так и современные минералогические и аналитические методы: оптической и электронной микроскопии, рентгенографического, микрорентгеноспектрального и элементного анализов, а также широко привлекаются методы изучения физических свойств минералов. Необходимым представляется использование метода мёссбауэровской спектроскопии, позволяющего надежно решать вопросы распределения железа по минералам железной руды, а также выявлять соотношение двух- и трехвалентных форм металла.

Минералогические исследования выполнены нами в соответствии с нормативно-методическими документами Научного Совета по методам минералогических исследований (НСОММИ). В работе использованы следующие методы исследований:

➤ *оптической микроскопии* для изучения структурных особенностей и минерального состава руд и продуктов их обогащения. Исследовались прозрачные и полированные шлифы, в том числе и искусственные с помощью оптических микроскопов Nikon Optiphot-Pol и Leica DM RX, а также дробленый материал с помощью стереоскопического микроскопа МБС-10. Оптико-геометрический анализ (ОГА) минералов проводился с помощью систем анализа изображения Leica QWin Standard и TomAnalysis.

➤ *рентгенографического фазового анализа (РФА)*, в том числе количественного, для определения минерального состава пород и руд, а также продуктов технологических испытаний. Для количественных измерений использован метод внутреннего стандарта. Работа проводилась на рентгеновском дифрактометре X'Pert PRO MPD.

➤ *рентгеноспектрального микроанализа (МРСА)* для изучения химического состава минералов с помощью сканирующего электронного микроскопа, совмещенного с энергодисперсионной приставкой (JXA-8100).

➤ *мёссбауэровской спектроскопии* для установления распределение железа в виде двух- и трехвалентной форм в рудах, а также для изучения особенностей конституции магнетита. Измерения проводились в МИСиСе на спектрометре электродинамического типа с источником Co^{57} в матрице хрома при комнатной температуре.

➤ *определения физических свойств минералов:*

- плотность определена на установке М.М. Василевского объеметрическим методом в барометрической трубке;
- удельная магнитная восприимчивость монофракций минералов измерена при комнатной температуре на установке Каррbridge KLI-2 с напряженностью поля 300 А/м;
- микротвердость измерена методом микровдавливания на полуавтоматическом микротвердометре ПМТ-ЗМ в соответствии с рекомендациями С.И. Лебедевой [1]; измерения проведены на полированной поверхности минералов (в полированных шлифах) при различной нагрузке и стандартном времени экспозиции 10 с.

Магнетитовая руда Тагарского месторождения

Магнетитовая руда Тагарского месторождения представляет метасоматическую породу, насыщенную в различной степени магнетитом, содержание которого широко варьирует от 5 до 60 %. Преобладает брекчиевидная текстура руд, реже встречаются пятнистые и массивные текстуры. Структура руды тонко-мелкозернистая, гранобластовая, гетеробластовая.

В химическом составе руды преобладают оксиды железа (FeO 8,8%, Fe_2O_3 30,5%, $\text{Fe}_{\text{общ}}$). По минералам железо распределяется следующим образом (%): магнетит 76,1, гематит 8,3, силикаты (хлорит, монтмориллонит) 15,7, пирит 0,7. В меньшей степени присутствуют оксиды кремния (22,9%), магния (15,7%), алюминия (7,0%) и кальция (4,2%), связанные с силикатами и карбонатом. По составу руда сернистая, малофосфористая ($\text{S}_{\text{общ}}$ 0,3 %, P_2O_5 0,35%).

Главным рудным минералом на месторождении является магнетит, в подчиненном количестве присутствует гематит. Нерудные минералы представлены в основном слоистыми силикатами: монтмориллонитом, хлоритом и серпентином. Вредные минеральные примеси присутствуют в незначительном количестве и представлены пиритом и апатитом.

Магнетит слагает в основном цемент брекчий, в незначительном количестве присутствует в составе обломков. Обычно магнетит образует тонко-мелкозернистые агрегаты, имеющие характерное «ажурное» строение за счет тонкого прорастания силикатами (рис.1). Форма зерен минерала в агрегатах аллотриоморфная, размер варьирует от 0,005 до 0,2 мм. Реже магнетит присутствует в виде тонко-мелкозернистой вкрапленности зерен идиоморфной формы размером от 0,004 до 0,5 мм и в разной степени корродированных пороодообразующими минералами.

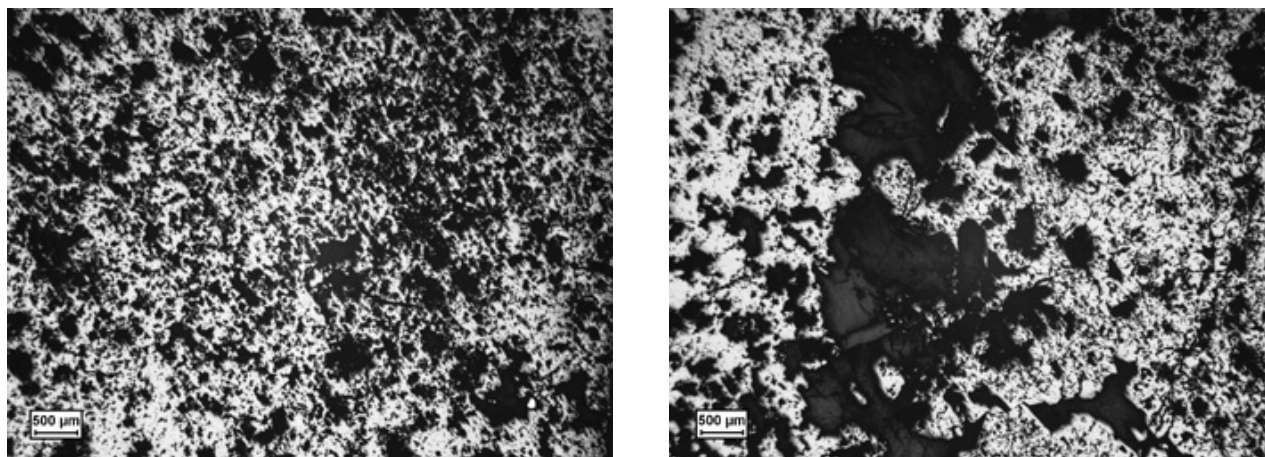


Рис. 1. Ажурное строение магнетита; светло-серое – магнетит, темно-серое и черное – включения пороодообразующих минералов (хлорита, серпентина). Полированный шлиф, отраженный свет, без анализатора

Магнетит характеризуется микронеоднородностью, обусловленной присутствием в нем изоморфных примесей и структур распада твердого раствора, вростков силикатных минералов, а также кавернозностью и окисленностью (рис. 2). Вростки силикатных минералов, захваченные магнетитом в процессе роста, представлены в основном хлоритом и имеют размеры от 0,1-н до 3 мкм. Изоморфная примесь магния, проявляющаяся в понижении отражения, распределена в минерале крайне неоднородно, и ее содержание достигает 3,5%. Редко отмечается слабая мартитизация магнетита, проявленная в виде тонких волокон гематита, развивающихся по периферии его зерен в зонах микродислокационных нарушений. Влияние перечисленных факторов приводит к снижению содержания железа в минерале до 67,4%.

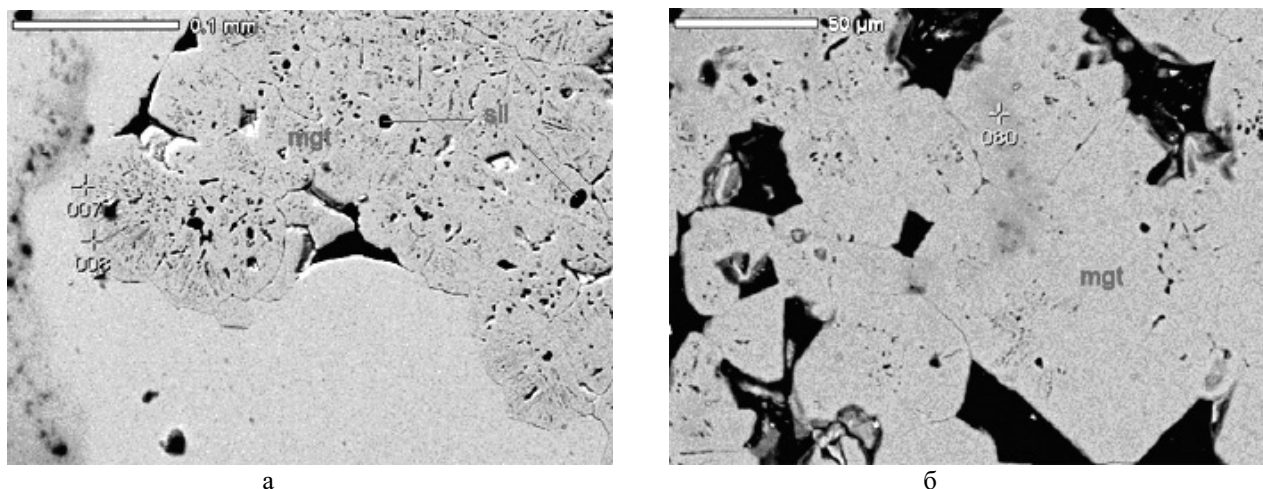


Рис. 2. Неоднородное строение магнетита (mgt). Зерна содержат большое количество каверн и силикатных включений (sil) (а); темно-серые участки содержат изоморфную примесь магнезия (б). Изображение в обратно-рассеянных электронах

Отметим, что электронно-микроскопическими исследованиями установлено микроблоковое строение магнетита. Такое строение должно приводить к повышению коэрцитивной силы минерала.

Магнетитовая руда Юнь-Ягинского месторождения отличается неоднородным строением, обусловленным неравномерным распределением магнетита в разрезе скарно-рудной зоны: от массивных и густовкрапленных до практически безмагнетитовых разновидностей. С магнетитом, как правило, ассоциирует пирит, вплоть до образования пирит-магнетитовых разновидностей с содержанием пирита до 10 % и более, значительно реже встречаются пирротин и халькопирит (рис. 3).

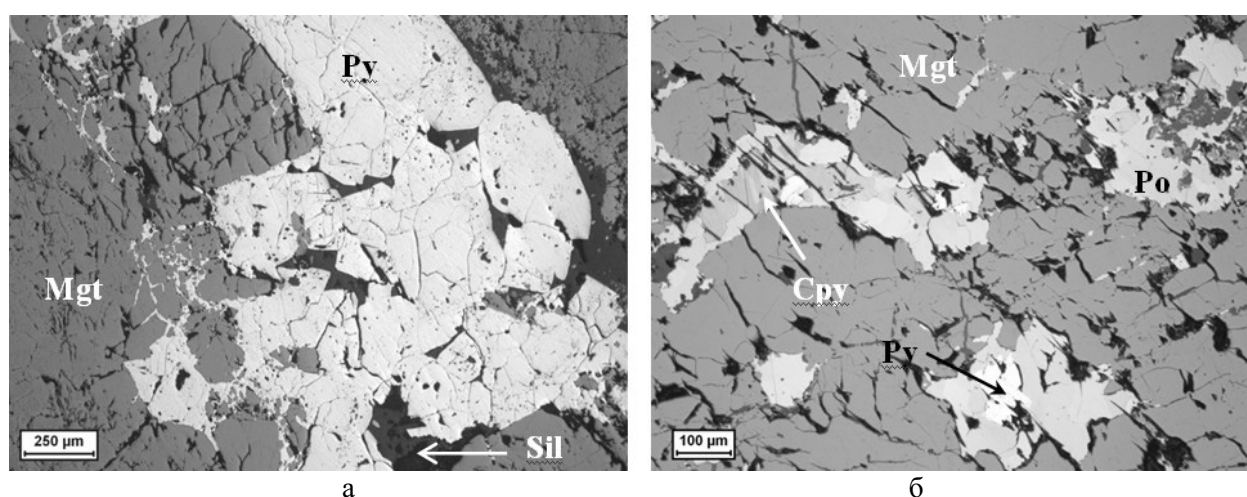


Рис. 3. Структура магнетитовой руды Юнь-Ягинского месторождения: а) тесная ассоциация магнетита с пиритом, оба минерала катаклазированы; б) субграфическая структура сульфидно-магнетитового агрегата с элементами пойкилитовой (Mgt – магнетит, Py – пирит, Sil – силикаты, Cpy – халькопирит, Po – пирротин); отраженный свет

Структура магнетитовой руды гранобластовая, порфиробластовая. Размеры зерен магнетита колеблются от 5-10 мкм до 1,7 мм в поперечнике, однако сравнительно крупные зерна и агрегаты зерен обычно интенсивно раздроблены вследствие проявившихся тектонических процессов, что приводит к образованию вторичной мелкозернистой катакластической структуры. Исходя из массового гранулометрического состава магнетита и его фрагментов, структуру руды следует определить как мелкозернистую до тонкозернистой.

По химическому составу технологическая проба руды месторождения отличается высоким содержанием оксидов железа (44,9%) и таких петрогенных компонентов как (%): SiO_2 - 25,2, CaO - 11,4, Al_2O_3 - 8,4, заключенных в магнетите и кальциевых железосодержащих алюмосиликатах. Что касается лимитируемых примесей, то содержание фосфора в руде низкое (P_2O_5 - 0,11%) и единственной вредной примесью является сера, содержание которой составляет 1,3%.

Единственным ценным компонентом на месторождении в настоящее время является железо, среднее содержание которого в руде технологической пробы составляет 30,17%. Из них 67 отн.% связано

с магнетитом и, соответственно, теоретически извлекаемо из руды в виде магнетитового концентрата (или 20,21%). Остальное железо входит в основном в состав силикатной составляющей скарнов (29,2 отн.%), в небольшом количестве – в состав сульфидов (3,8 отн. %). Содержание железа в главных силикатных минералах месторождения варьирует от 10% (салит) до 17-18% (эпидот, андрадит) и 22% (ферропаргасит).

Содержание магнетита в руде составляет 30,8%. Для данного минерала, как и для других магнетитов месторождений известково-скарновой формации, характерен близкий к стехиометрии элементный состав с содержанием изоморфных примесей менее 0,1 %, и при этом постоянное присутствие микронных включений силикатных минералов (гранат, пироксен) (рис. 4). С учетом силикатных включений магнетит месторождения имеет следующий компонентный состав (%): Fe_3O_4 - 97,3 (или 70,4 Fe), MgO - 0,2, Al_2O_3 - 0,4, SiO_2 - 1,5, CaO - 0,5 (по данным МРСА).

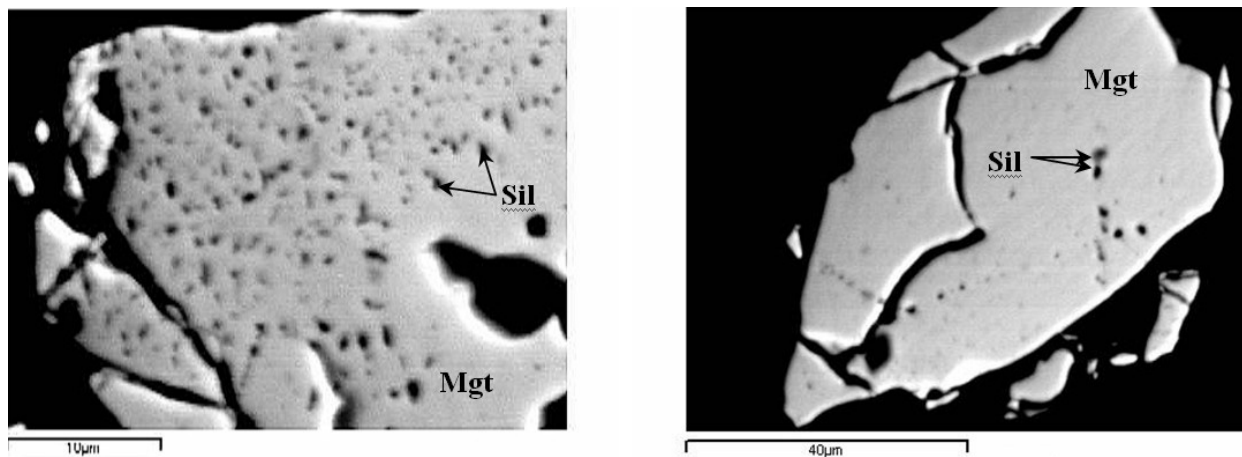


Рис. 4. Микровключения скарновых силикатов (sil) в магнетите (mgt). Изображения в обратно-рассеянных электронах

Весьма негативной природной особенностью руды является не только мелко-, тонкозернистое, гетерогенное строение магнетита, но и присутствие пирротина, представленного моноклинной ферримангнитной разновидностью 4С, а также пирита в сложных срастаниях с магнетитом.

Сравнение минерального состава руд и состава, строения и физических свойств магнетитов Тагарского и Юнь-Ягинского месторождений приводится в таблицах 1, 2 и 3.

Таблица 1

Минеральный состав технологических проб магнетитовых руд Тагарского и Юнь-Ягинского месторождений

Тагарское месторождение		Юнь-Ягинское месторождение	
Минерал	Содержание, %	Минерал	Содержание, %
магнетит	31,8	магнетит	30,8
хлорит	25	ферропаргасит	14
монтмориллонит	21	андрадит	13
серпентин	10	эпидот	9
кальцит	4	салит	8,5
гематит	3,3	плагиоклаз	7,5
каолинит	2	хлорит	6
флогопит	2	кальцит	5
пирит	0,6	кварц	2,2
апатит	0,3	пирит	2,1
диопсид, гроссуляр-андрадит, вермикулит	зн.	пирротин	0,3
гидроксиды железа, халькопирит, сфен	зн.	воластонит, сфен, стильпномелан, апатит, халькопирит	1,6
Сумма:	100	Сумма:	100

Таблица 2

Морфология выделения и физические свойства магнетитов Тагарского и Юнь-Ягинского месторождений

Месторождение	Морфология выделений	a, Å	ρ , г/см ³	H, кгс/мм ²	$\chi \cdot 10^{-8}$, м ³ /кг
Тагарское	Мелко-тонкозернистые агрегаты, реже - мелкая вкрапленность	8,392 ± 0,003	5,04	659±17	88000
Юнь-Ягинское	Мелкая, тонкая вкрапленность, часто в виде агрегатов	8,399 ± 0,003	4,72	578±35	67000

Таблица 3

Гетерогенность и элементный состав магнетита Тагарского и Юнь-Ягинского месторождений

Месторождение	Коэф-т окисленности	Содержание, %			Содержание Fe, % (данные МРСА)	Микронеоднородность
		Fe ²⁺	Fe ³⁺	Mg ²⁺		
Тагарское	0,69	16,4	51,0	1,31	67,38	-включения силикатных минералов -изоморфная примесь магния и алюминия -структуры распада твердого раствора -кавернозность -окисленность
Юнь-Ягинское	0,67	22,6	47,9	-	70,4	-включения силикатных минералов

Значительная разница в вещественном составе магнетитовых руд Тагарского и Юнь-Ягинского месторождений влияет на комплекс используемых технологических методов и их эффективность. Традиционно магнетитовые руды обогащаются в слабом магнитном поле, что обусловлено высоким значением удельной магнитной восприимчивости магнетита и ее контрастностью со значениями слабо- и немагнитных минералов нерудной составляющей.

Крупнукосовое обогащение

Характерное неравномерное распределение магнетита в изученных скарновых рудах обоих месторождений предопределяет эффективность использования для предварительного обогащения сухой магнитной сепарации. Это позволит удалить большое количество практически безмагнетитовых пород и сократить объем руды, поступающей на дробление и измельчение для последующего глубокого обогащения.

Рудоподготовка

Эффективность операции рудоподготовки, в процессе которой подготавливается материал, поступающий на глубокое обогащение, в значительной степени зависит от прочностных свойств слагающих ее минералов.

Руда Тагарского месторождения образована мягкими силикатами (монтмориллонит, хлорит, серпентин) в сочетании с твердым магнетитом, что в целом является благоприятным фактором. С другой стороны, происходит переизмельчение мягких минералов (особенно монтмориллонита) и образуется большое количество тонких и вязких шламов, негативно влияющих на операции глубокого обогащения. Напротив, в строении руды Юнь-Ягинского месторождения участвуют весьма твердые и твердые силикатные минералы, что неблагоприятно скажется на эффективности процессов дезинтеграции.

Одной из основных задач процессов дробления и измельчения материала руды является его подготовка к последующему глубокому обогащению, эффективность которого в значительной степени зависит от степени раскрытия ценного минерала. Например, при обогащении руды методом мокрой магнитной сепарации (ММС) требуется достижение степени раскрытия не менее 90%, чтобы обеспечить содержание магнетита в продукте не ниже 90% и, соответственно, кондиционность концентратов по железу.

При выборе оптимальной крупности глубокого обогащения важным этапом является определение гранулометрического состава ценного минерала, что позволит рекомендовать крупность обогащения, обеспечивающую его высокую степень раскрытия. Необходимо учитывать также особенности его гетерогенности и свойства ассоциирующих минералов (например, легкие чешуйки слоистых минералов в измельченной руде приведут к интенсивной флокуляции).

Специфическое строение магнетита Тагарского месторождения не позволило исследовать его гранулометрический состав методом автоматизированного ОГА в связи с невозможностью выделения индивидуализированных зерен минерала до его травления HCl (рис. 5), поэтому определение размера зерен минерала проводилось в полуавтоматическом режиме.

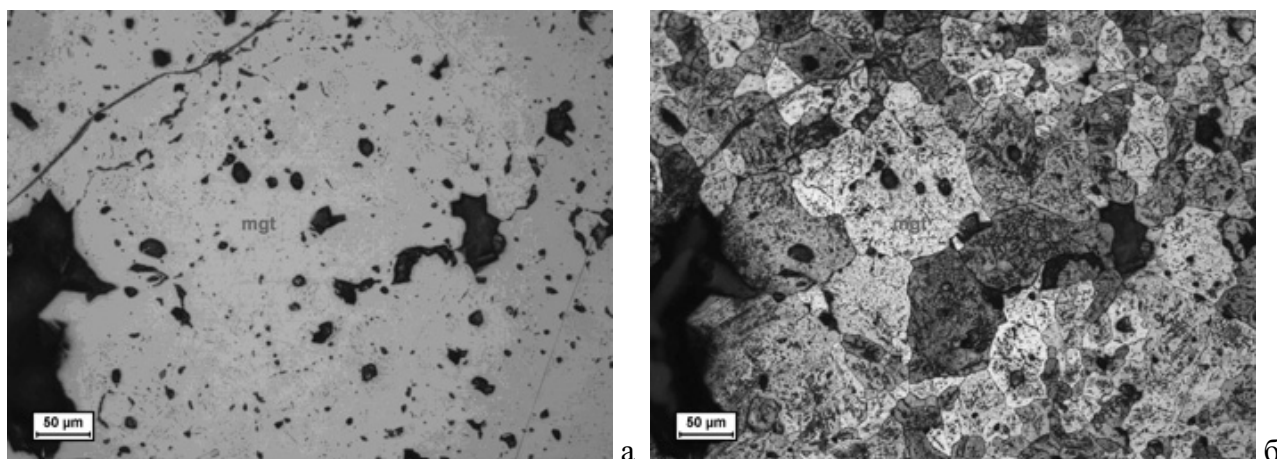


Рис. 5. Магнетит до травления концентрированной соляной кислотой (а) и после (б); mgt – магнетит. Отражённый свет

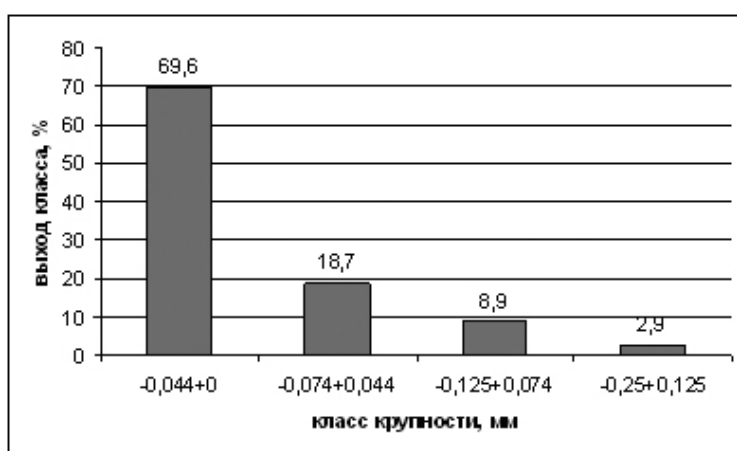


Рис. 6. Гистограмма распределения магнетита по классам крупности (по данным ОГА)

Установлено, что большое количество зерен магнетита (69,6%) имеет размер менее 44 мкм (рис. 6).

Для прогнозирования раскрытия магнетита изучен также гранулометрический состав силикатных включений в его агрегатах. Размер включений варьирует в широком диапазоне, но основная их масса имеет размер крупнее 0,125 мм. Они имеют сложную заливообразную форму, что является негативным фактором и предопределяет неудовлетворительное раскрытие таких сростаний с магнетитом.

Учитывая сложное, мелко- и тонкозернистое строение магнетита, его сростание со слоистыми силикатами, высокую степень раскрытия магнетита, требующуюся для получения качественного концентрата ММС, можно ожидать только в крупности -0,074 мм. Экспериментальные исследования подтвердили недостаточную степень раскрытия магнетита в опытах по шаровому измельчению руды: 82% в классе -0,074+0,044 мм.

Особенностью магнетита Юнь-Ягинского месторождения является интенсивная катаклазированность, а также довольно отчетливые границы между зернами в агрегатах, что позволяет эффективно использовать для его изучения метод автоматизированного ОГА. По данным проведенного исследования, рекомендованная степень раскрытия минерала не менее 90% может быть достигнута только при измельчении руды до -0,074 мм, что обеспечит степень раскрытия минерала 91 % (в руде доля зерен магнетита мельче 0,044 мм составляет 9%) [4].

Проведенные эксперименты по измельчению руды традиционным стержневым способом и центробежно-ударным подтвердили сделанный прогноз. Так, степень раскрытия магнетита по классам крупности в зависимости от способа измельчения составила (%): -0,16+0,074 мм - 66-82, -0,074+0,044 мм - 86-88, -0,044+0,02 мм - 93-97.

Глубокое обогащение

При обогащении магнетитовых руд методом ММС на качество магнитных фракций весьма сильно влияет степень раскрытия магнетита, что обусловлено неэффективностью разделения магнетита и его рядовых и бедных сростков в слабом поле благодаря их высокой удельной восприимчивости.

Поступающий на ММС измельченный материал руды Тагарского месторождения характеризуется повышенным содержанием сростков магнетита разного качества, имеющих высокие значения удельной магнитной восприимчивости, особенно у богатых и рядовых сростков. В результате в магнитную фракцию совместно со свободными зернами магнетита и богатыми сростками извлекаются также рядовые сростки, ухудшая качество и

повышая содержание в них лимитируемых примесей (MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , CaO). Кроме того, тонкое измельчение магнетитовой руды приводит к появлению магнитной флокуляции [2], а чешуйчатая и пластинчатая форма рудообразующих минералов способствует ее повышению. Таким образом, минералогические исследования, подтверждённые технологическими испытаниями, показали недостаточную эффективность ММС при обогащении магнетитовых руд Тагарского месторождения [3].

В то же время, руда является контрастной по гравитационным свойствам, резкое различие в значениях плотности магнетита и породообразующих минералов (хлорита, монтмориллонита, серпентина, каолинита, кальцита и др.) предопределяет эффективность гравитационного обогащения благодаря возможности селективно выделить существенно магнетитовый продукт (рис. 7а), практически не содержащий примесей, связанных с породообразующими минералами, промпродукт, состоящий в основном из рядовых и бедных сростков (рис. 7б), и хвосты, содержащие незначительное количество железа, частично связанного с хлоритом и монтмориллонитом (рис. 7в). Гравитационный метод позволяет избежать засорения железных концентратов примесями, связанными с породообразующими фазами, которые в основном концентрируются в лёгких фракциях. Доизмельчение промпродукта в процессе обогащения, способствующее раскрытию магнетита из рядовых сростков, позволит повысить его извлечение гравитационным методом. Полученные продукты отличаются более высоким качеством по сравнению с продуктами магнитной сепарации и обладают лучшими металлургическими свойствами.

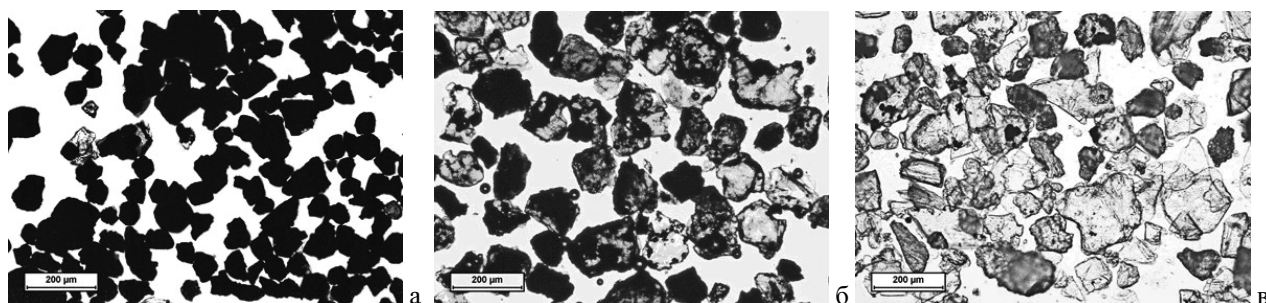


Рис. 7. Продукты расщепления исходной пробы магнетитовой руды: а) тяжёлая фракция, б) лёгкая фракция, в) промежуточная фракция. Проходящий свет, без анализатора

На примере руды Юнь-Ягинского месторождения, сложенной тяжелыми силикатами, видно, что гравитационный метод обогащения для нее неэффективен, так как плотность минералов руды близка, поэтому разработка схемы ее глубокого обогащения основывалась на достижении высокой степени раскрытия магнетита и последующего традиционного обогащения методом ММС.

Учитывая состав магнетита месторождения, получить качественные концентраты с содержанием железа не ниже 65-67% возможно только при содержании магнетита в продукте на уровне 93-96%, которое может быть достигнуто, учитывая поступление в концентрат сростков от бедных до богатых, при степени раскрытия магнетита не ниже 90-95%. Как показало изучение массового гранулометрического состава минерала, это возможно только в крупности -0,074 мм.

Полученные в крупности -0,074 мм концентраты отличались извлечением магнетита более 99%, при этом в хвосты уходили только единичные сростки, а основная их масса поступала в концентрат, разубоживая его.

Сравнение технологических свойств магнетитовых руд Тагарского и Юнь-Ягинского месторождений приводится в таблице 4.

Таблица 4

Технологические свойства рудообразующих минералов Тагарского и Юнь-Ягинского месторождений

Месторождение	Главные минералы	Технологические свойства		
		Прочностные H , кгс/мм ²	Гравитационные ρ , г/см ³	Магнитные $\chi \cdot 10^{-8}$ м ³ /кг
Тагарское	магнетит	642-676	5,0	сильномагнитный
	хлорит	60-100	2,6-2,7	немагнитный
	монтмориллонит	4-35	1,8-2,4	немагнитный
	серпентин	75-150	2,3-2,7	немагнитный
Юнь-Ягинское	магнетит	540-624	4,7	сильномагнитный
	пирротин	338-405	4,9	среднемагнитный
	пирит	977-1690	5,2	слабомагнитный
	гранат	1023-1434	3,9	слабомагнитный
	эпидот	948-1247	3,4	немагнитный

Таким образом, проведенные исследования вещественного состава магнетитовых руд Тагарского и Юнь-Ягинского месторождений с применением комплекса современных минералого-аналитических методов позволили выявить основные параметры их обогащения и оценить их влияние на эффективность технологических операций (таб. 5).

Влияние параметров вещественного состава руд на технологические операции

Параметры вещественного состава	Операции	Влияние на операцию	
		Тагарское месторождение	Юнь-Ягинское месторождение
Неравномерное распределение магнетита	СМС	Позволяет повысить качество и сократить объем руды, поступающей на последующее тонкое измельчение и глубокое обогащение	
Гранулометрический состав и включения силикатов	Оптимальная крупность измельчения	Неудовлетворительное раскрытие магнетита при измельчении и образование большого количества различных сростков даже в классе -0,074+0,044 мм	Удовлетворительное раскрытие достигается в крупности -0,074 мм
Содержание магнетита	ММС	Выход концентрата	
Степень раскрытия магнетита		Содержание железа в концентрате	
Элементный состав и микронеоднородность магнетита			
Контрастность гравитационных свойств рудных и нерудных минералов	Гравитационное обогащение	Высокая контрастность обуславливает эффективность операции	Низкая контрастность обуславливает неэффективность операции

ЛИТЕРАТУРА

1. Лебедева С.И. Микротвердость минералов. М.: Недра, 1977. 118 с.
2. Пирогов Б.И., Поротов Г.С., Холошин И.В. и др. Технологическая минералогия железных руд. Л.: Наука, 1988. 304 с.
3. Сычева Н.А., Ожогина Е.Г., Броницкая Е.С., Тютюнник Н.Д., Стенин Н.Ю. Обоснование целесообразности гравитационного обогащения магнетитовых руд Тагарского месторождения на основании минералоготехнологических исследований // Разведка и охрана недр. 2008. №11. С. 56-60.
4. Азарнова Л.А., Темнов А.В., Ожогина Е.Г. и др. Прогнозная оценка раскрытия магнетита на ранних этапах изучения вещественного состава скарно-магнетитовых руд // Разведка и охрана недр. 2008. №3. С. 54-58.

СУЛЬФИДЫ AU И AG В РУДАХ ЭПИТЕРМАЛЬНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Савва Н.Е.¹, Пальянова Г.А.²

¹СВК НИИ ДВО РАН, г. Магадан,

²ИГиМ СО РАН, г. Новосибирск

Для обеспечения высокой извлекаемости золота и серебра из руд важное значение имеет информация об их минеральном составе и формах нахождения полезного компонента. Наряду с изоморфной невидимой (invisible) формой золота и серебра в рудах возможно присутствие микровключений минералов благородных металлов, которых известно уже более 200. В настоящем докладе особое внимание будет уделено Au-Ag сульфиду (Ag_3AuS_2) – ютенбогаардиту, открытому в 80-е годы прошлого века [1] и считавшемуся экзотическим минералом. В работах, опубликованных в последние два десятилетия, обращается внимание на более широкую его распространенность и возможность образования, как в эндогенных, так и экзогенных процессах [2-8].

Предварительное изучение минералого-геохимических и генетических особенностей месторождения Юное показало, что количество Au-Ag сульфида в рудах значимо наряду с самородным золотом, и данный объект может быть отнесен к электрум-акантит-ютенбогаардитовому минеральному типу [3]. Цель наших исследований – изучить минералого-геохимические особенности рудообразования на примере одного из эпитеpmальных золото-серебряных месторождений, оценить соотношения самородной, сульфидной и изоморфной форм нахождения золота в рудах, а также разработать возможные физико-химические модели образования сульфидов золота и серебра в эндогенных условиях.

Геологическая позиция

Месторождение Юное располагается на юге Омолонского срединного массива (Магаданская область), открыто геологами Биркачанского отряда, в 1984 г. Руды локализованы в трубчатых телах - некках риолитов диаметром 90-200 м (рис. 1, 2). Площадь рудного поля сложена осадочно-вулканогенными и вулканогенными породами кедонской серии - агломератовыми, псефитовыми и псаммитовыми туфами (средний-поздний девон), вмещающими эти некки. На глубине 150-160 м бурением вскрыто пересечение одного из некков раннекарбонowymi базальтами (316-313 млн. лет по К-Ar, данные И.Н. Котляра, 1995 г.), которые вызвали термальный метаморфизм руд. Концентрации Au и Ag в рудах – 1-40 и 20-1200 г/т, а вариации Au/Ag 10-1 ÷ 10-2. Пробность самородного золота от 820 до 0‰.

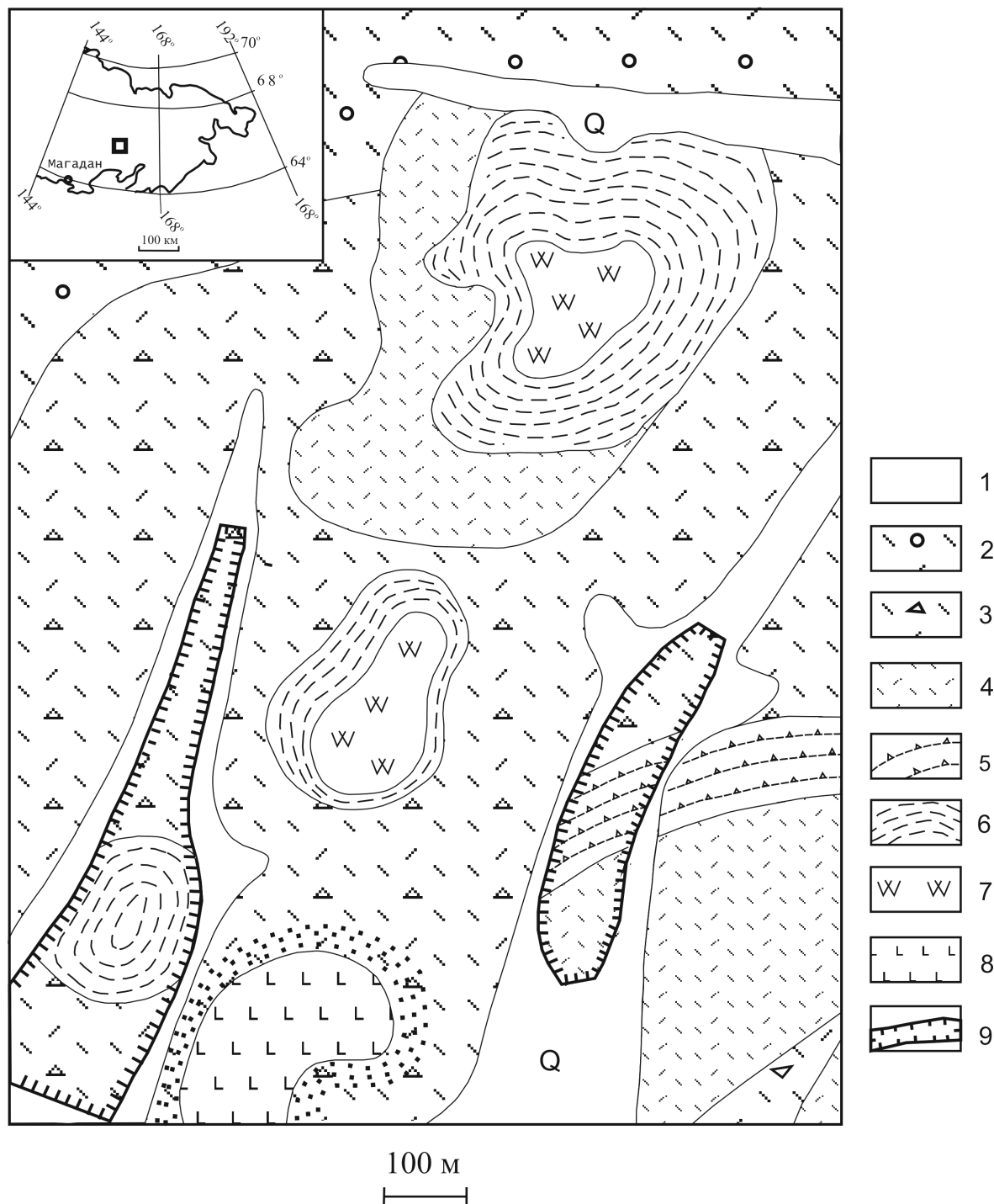


Рис. 1. Географическое положение и схематическая геологическая карта месторождения Юное.

1 - аллювиальные галечники, пески, супеси, илы современной поймы (Q); 2 - псаммитовые туфы риолитов (D_{2-3} , Kd^3); 3 - агломератовые туфы риолитов (D_{2-3} , Kd^3); 4 - риолиты (λD_{2-3}); 5 - туфопесчаники (D_{2-3} , Kd^3); 6 - краевые фации интрузивных риолитов; 7 - ствольные фации интрузивных риолитов; 8 - базальты; 9 - контуры отработанных россыпей.

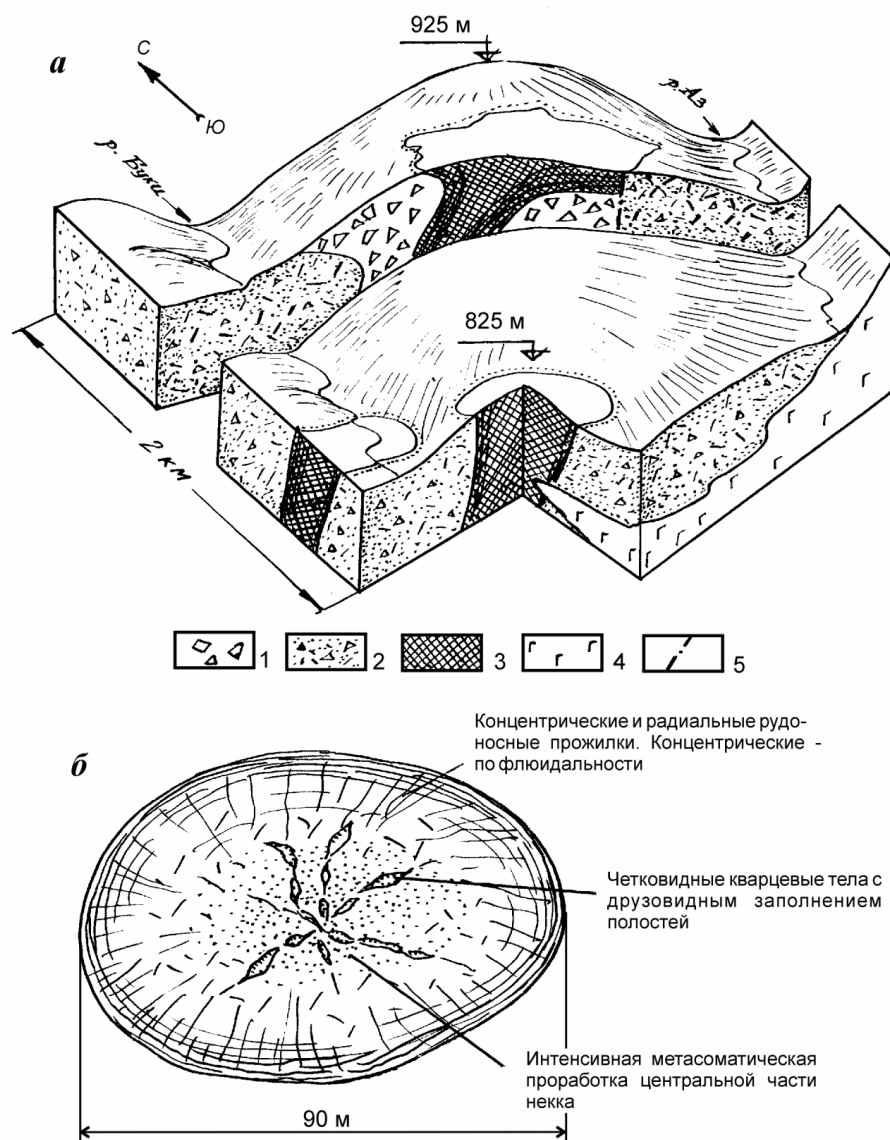


Рис. 2. Рудопроявление Юное: блок-диаграмма (а), поперечное сечение рудоносного некка (б); 1-4 - средне-позднедевонские вулканические образования: 1 - туфобрекчии риолитов, 2 - литокластические туфы риолитов, 3 - тела некков риолитов с тонкофлюидалной структурой в эндоконтактных частях, 4 - базальты; 5 - тектонические нарушения

Формы нахождения золота и серебра в рудах

Самородная - представлена двумя разновидностями - электрумом и кюстелитом. Среднее значение пробности по месторождению – 600⁰/₀, но отличается на различных эрозионных срезях (рис. 3, 4).

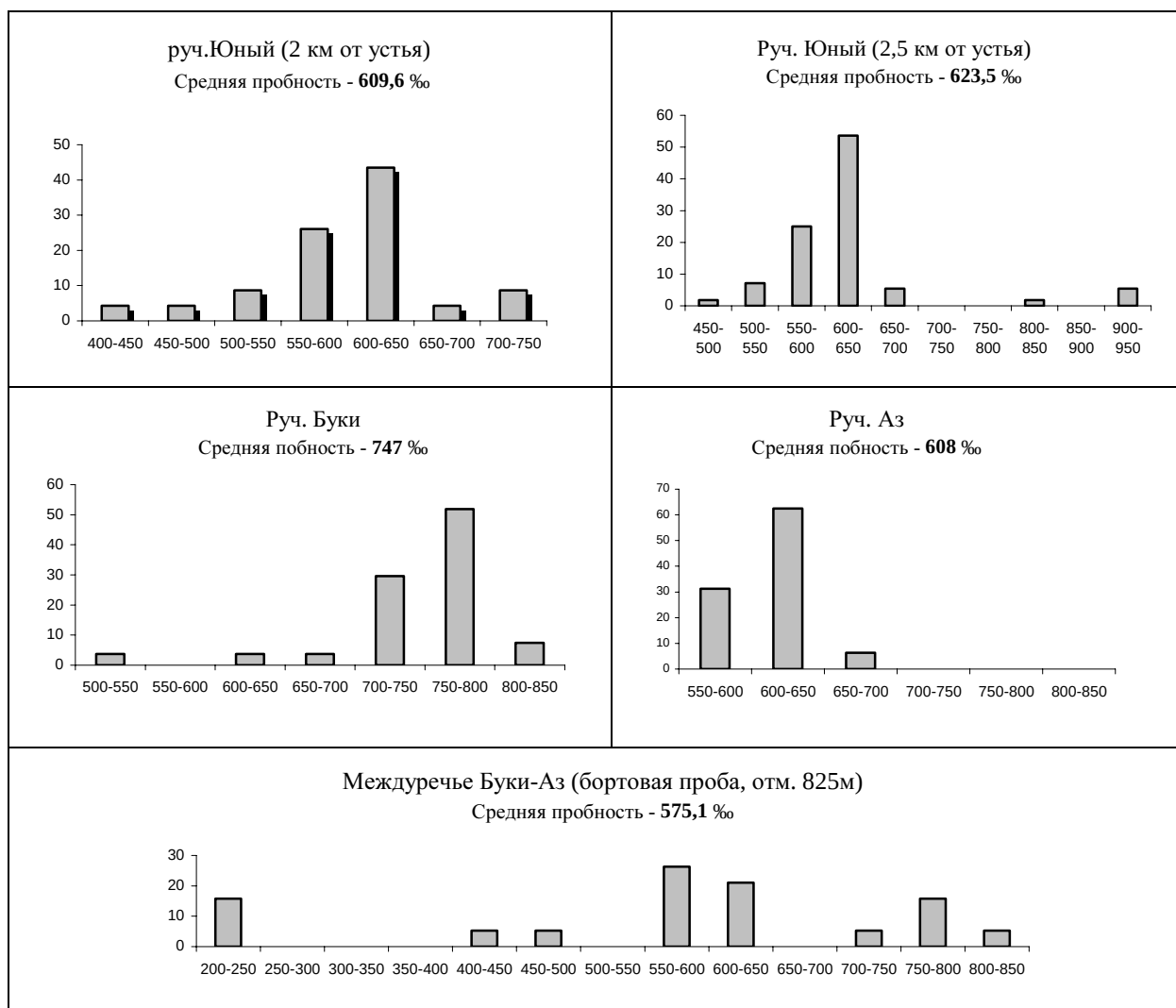


Рис. 3. Гистограммы пробности самородного золота на площади месторождения Юное: по оси абсцисс – интервалы пробности в ‰, по оси ординат – частота встречаемости, %

Характеристика самородного золота из различных горизонтов месторождения приведена в таблице 1. Структурным травлением установлено зональное строение самородного золота, по-видимому, первично-коллоидной природы. Для самородного золота также характерны структуры грануляции (рис. 5) с образованием в межзерновом пространстве прожилков низкопробного золота, которые образуются по данным В.Г.Моисеенко [9] в результате сильного прогрева - при температурах не ниже 500°C.

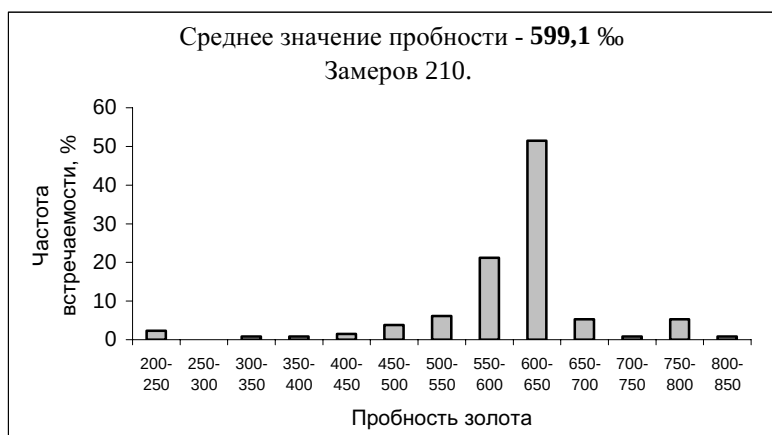


Рис. 4. Гистограмма усредненной пробности самородного золота месторождения Юное

Однако монокристаллы электрума не обнаруживают признаков метаморфизма и, возможно, являются продуктами переотложения, наступившего после дезинтеграции первичного золота.

Таблица 1

Особенности самородного золота месторождения Юное

Характеристики	Горизонты (по гипсометрическим отметкам), м		
	780	825	925
Классы крупности, %			
Тонкодисперсное(1-10 мкм)	-	5	10
Пылевидное(0,01-0,05 мм)	40	45	55
Очень мелкое(0,05-0,1мм)	40	40	30
Мелкое (0,1-0,9 мм)	15	5	5
Среднее(1,0-2,0 мм)	5	5	-
Форма частиц	Монокристаллы, комковидные, проволоковидные	Монокристаллы, комковидные (в рубашках айтенобогартита)	Монокристаллы, комковидные, пленочные, дендритовидные
Средняя пробность, ‰	602	608	575
Парагенезис минералов	Кварц, пирит, акантит	Кварц, пирит, акантит, пирсеит, ютенобогартит, сфалерит, агвиларит	Кварц, пирит, акантит, галенит

Сульфидная форма представлена ютенобогартитом, присутствующем в заметных количествах, составляя 10-15% на всех участках (наиболее крупное скопление в расчистке 1, горизонт 825 м). Он слагает каймы на золоте, образует монокристаллы и кристаллические сростки размером до 4-5 мм (рис. 6). Минерал ассоциирует с электрумом, акантитом, реже – со сфалеритом. С акантитом имеет резкие прямолинейные границы срастаний, не обнаруживающие признаков замещения. Цвет минерала темно-серый со слабым розовато-фиолетовым оттенком. Отражение ниже, чем у акантита. В срезе шлифа на отдельных образцах наблюдается кристаллически-зернистое строение агрегатов с отчетливыми очертаниями зерен. По оптическим свойствам соответствует справочным описаниям. Химический состав минерала нестабилен: Au – 19.9-26.1; Ag – 64.1-74.8; S – 5.6-9.5 мас.% (табл. 2). В целом же отмечается постоянный дефицит S и избыток Ag по сравнению с теоретическим составом.

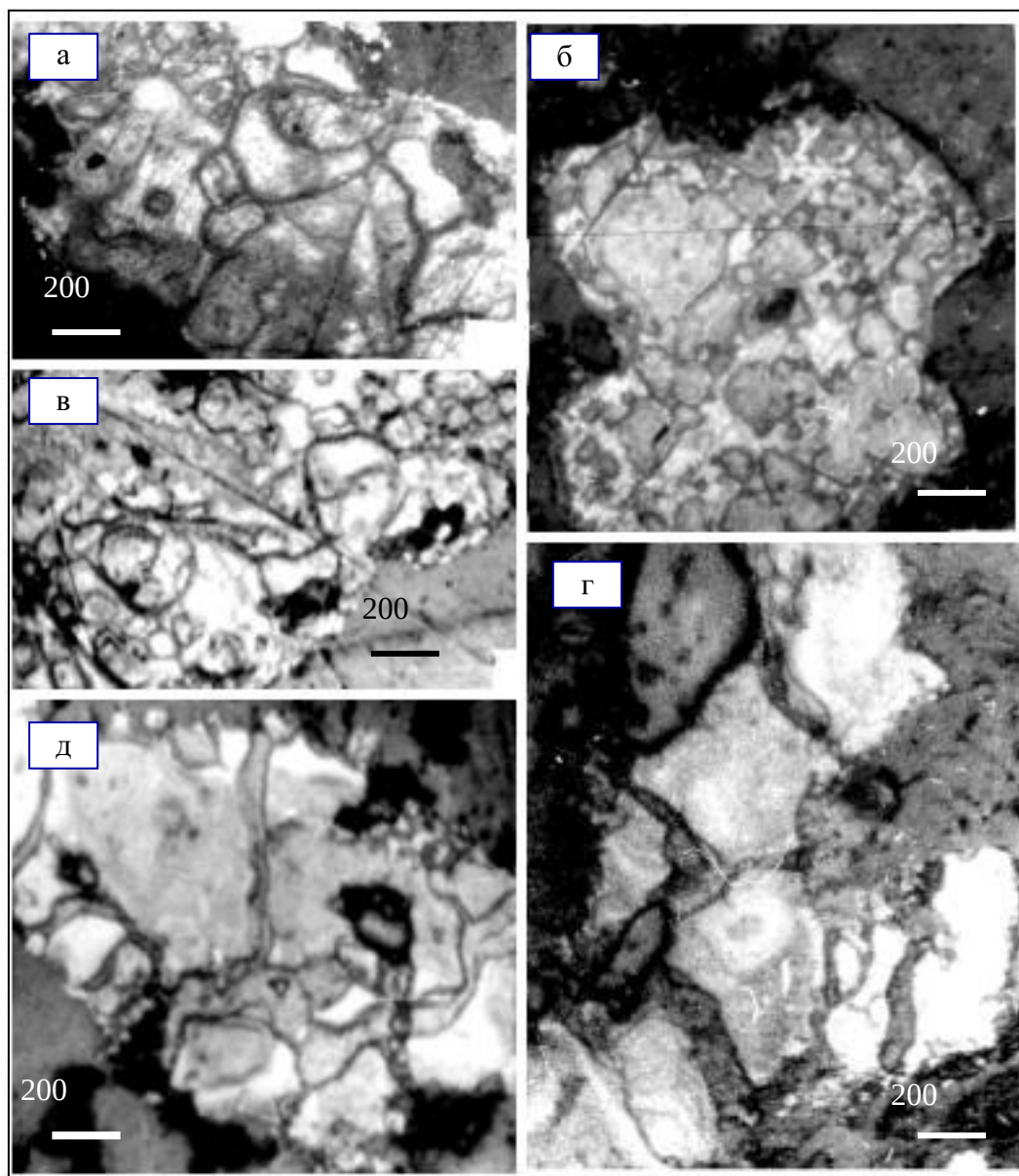


Рис. 5. Структуры грануляции самородного золота месторождения Юное (Аншлифы, травление $\text{HCl} + \text{CrO}_3$)

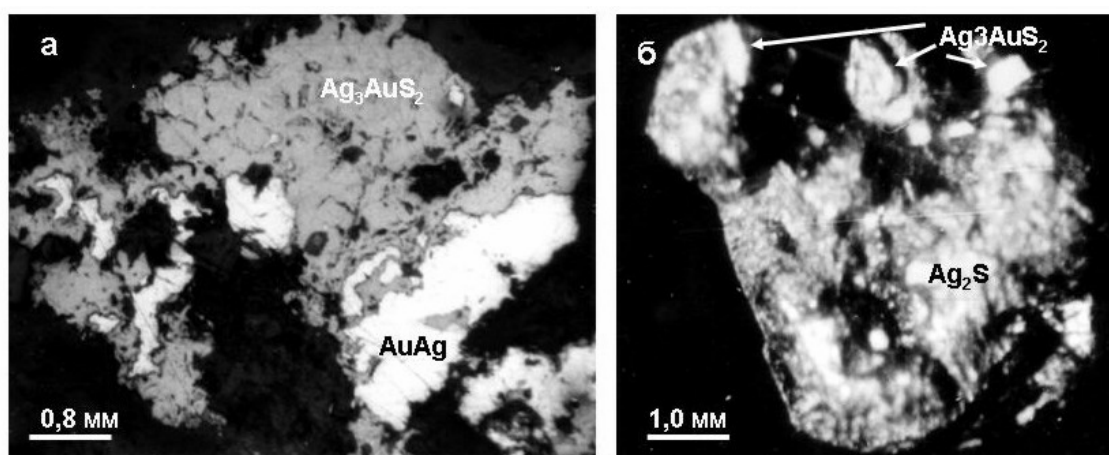


Рис. 6. Формы выделений ютенбогаардита из руд месторождения Юного: а) срастание зернистого агрегата ютенбогаардита с электрумом, аншлиф; б) нарастание идиоморфных кристаллов ютенбогаардита на комковидное обособление акантита. Снято с бинокулярной лупой

Изоморфная (invisible) форма нахождения золота установлены в акантите и сфалерите. Концентрации Au, по данным микронзондового анализа, в акантите варьируют от 0.2 до 2.2 мас.%, в сфалерите - от 0.5 до 1.2 (табл. 2).

Таким образом, соотношение различных форм золота в рудных концентратах следующее (рис. 7): самородное золото – 35%, ютенбогардтит – 10 мас.%, в акантите – 50% и сфалерите – 5%. Следовательно, для успешного обогащения руд месторождения Юного необходимо учитывать не только самородное золото, но все остальные формы нахождения золота.

Таблица 2

Химический состав основных рудных минералов месторождения Юное

№ анализа	Концентрации элементов, мас.%										
	Ag	Au	Sb	As	S	Se	Cu	Pb	Zn	Fe	Σ
<i>Пирит (с блоковой отдельностью)</i>											
1*	0,1	,000	0,0	0,0	53,76	,00	0,11	,08	,19	46,69	100,94
<i>Акантит (ранняя генерация)</i>											
1	78,1	2,2	-	-	13,8	0,4	3,2	-	-	-	97,7
2	80,9	2,0	-	-	14,7	1,4	0,5	-	-	-	99,5
3	85,4	0,2	-	-	12,6	0,7	0,2	-	-	-	99,1
<i>Акантит (поздняя генерация)</i>											
1	82,0	0,3	-	-	13,6	0,0	0,0	-	-	-	95,9
2	84,1	0,0	-	-	14,8	0,0	0,2	-	-	-	99,1
3	85,0	0,0	-	-	14,2	0,0	0,2	-	-	-	99,4
<i>Акантитовая кайма на галените</i>											
1	87,9	-	-	0,2	10,1	-	0,1	-	-	-	98,3
2	88,6	-	-	0,5	8,2	-	0,1	-	-	-	97,4
3	87,3	-	-	0,3	10,2	-	0,0	-	-	-	97,8
<i>Галенит (ранняя генерация)</i>											
1	1,6	-	0,0	-	12,0	0,1	0,1	84,0	0,1	-	97,8
2	2,0	-	0,0	-	12,3	0,1	0,1	83,5	0,1	-	98,1
3	14,3	-	0,0	-	12,9	0,1	0,0	66,3	0,0	-	93,7
4	14,5	-	0,0	-	11,1	0,0	0,2	71,0	0,0	-	96,6
<i>Галенит (поздняя генерация)</i>											
1	0,0	-	0,1	-	11,5	0,1	0,0	87,8	0,0	-	99,5
2	0,0	-	0,0	-	12,2	0,1	0,1	86,7	0,1	-	99,0
3	0,0	-	0,1	-	11,1	1,3	0,0	85,5	0,0	-	98,1
4*	0,30	0,04	0,0	0,0	12,85	0,73	0,0	85,6	0,0	0,0	99,52
<i>Сфалерит</i>											
1	0,3	1,2	-	-	34,6	-	-	-	61,5	0,1	97,6
2	0,3	0,5	-	-	33,5	-	-	-	60,3	0,1	94,7
3*	0,1	0,0	0,0	0,0	33,01	0,0	0,13	,06	65,0	0,8	99,1
<i>Халькопирит</i>											
1	1,72	,039	0,0	0,0	34,81	0,0	32,95	0,11	0,11	28,53	98,26
<i>Ютенбогардтит</i>											
1	74,8	20,4	-	0,0	5,6	0,0	-	-	-	0,1	100,9
2	66,9	23,4	-	0,0	9,0	0,0	-	-	-	0,0	99,3
3	64,1	25,4	-	0,0	8,9	0,0	-	-	-	0,0	99,4
4	64,8	26,1	-	0,0	7,5	0,0	-	-	-	0,0	98,4
5	69,9	19,9	-	0,0	8,5	0,0	-	-	-	0,9	99,2

"Самебах", СВКНИИ ДВО РАН, аналитик Горячева Е.М.

*– САМЕСА, ИГиМ СО РАН, аналитик – к.г.-м.н. Е.Н.Нигматулина

Эталонные: Zn, S – ZnS; Se – ZnSe; Ag, As – AgAsS₂; Fe – FeS; Cu – Cu₂S (CuFeS₂); Au – Au, Pb – PbS, Sb – Sb₂S₃, As – NiAs, Te – Te (PbTe)

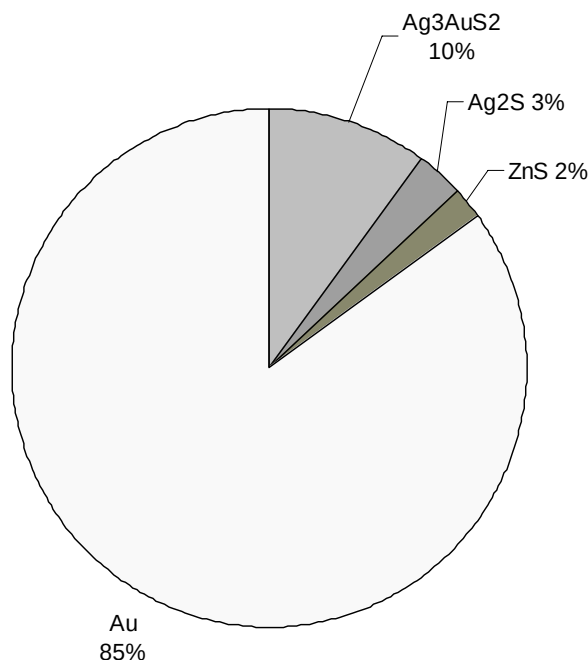


Рис. 7. Соотношение золото- и серебросодержащих минералов в рудах месторождения Юное

Генетические особенности образования золото-серебряных сульфидов

Из литературы известны три точки зрения на происхождение ютенбогаардтита и петровскаита, основанные на результатах исследования, как природных парагенезисов, так и экспериментальных данных:

1. При окислении Au(Ag)-содержащих пирита и арсенопирита в корях выветривания [1, 2, 5, 10];
2. В результате переотложения сульфидных минералов и раннего самородного золота при их взаимодействии с гидротермальными растворами [11-12];
3. При метаморфизме руд [13, 14].

С целью построения физико-химических моделей образования ютенбогаардтита и петровскаита («гипогенной» и «гидротермальной») и проверки ранее выдвинутых гипотез были выполнены термодинамические расчеты.

«Гипергенная модель» применима к таким месторождениям, как Улахан [7], Бадран, Задержинское [15], Хопто [16] (Россия), Майкаин (Казахстан) [9], Назарено (Перу), Понгкор (Индонезия) [5, 13], Монинг Стар (США) [17]. В зоне окисления этих месторождений, по-видимому, имело место растворение и переотложение ранее сформированных минералов ранних Au-Ag-содержащих парагенезисов с участием поверхностных вод. Доказательством гипергенного генезиса ютенбогаардтита, вторичного самородного золота и акантита-II служат: а) приуроченность ютенбогаардтита к катаклазированному пириту, подвергнутому окислению и замещению гетитом, гидрогетитом или лимонитами; б) разнообразие гипергенных минералов Cu, Zn и Fe - азурит, малахит, англезит, смитсонит, мелантерит, ковеллин и халькозин. Источником золота и серебра для ютенбогаардтита могли служить минералы серебра и частицы самородного золота, образующиеся на ранних гипогенных стадиях, продуктивных на указанные металлы. Источником серы, по-видимому, были сульфиды, в первую очередь - пирит, а также галенит, халькопирит или акантит. Ранее [18] на основе минералого-геохимических исследований руд месторождения Улахан (северо-восток России) и термодинамических расчетов была разработана модель образования ютенбогаардтита за счет самородного золота и серы из пирита или других сульфидов в зонах окисления.

Присутствие сульфидов золота и серебра в гипогенных минеральных ассоциациях характерно для месторождений – Широтан (Индонезия) [19], Юное, Кубака, Джульетта, Якутское и Альфа (Россия) [6, 10, 20], что позволяет предположить гипогенный генезис ютенбогаардтита на этих месторождениях. На примере месторождения Юное построена модель с участием гидротермальных растворов.

«Гидротермальная модель». Термодинамические расчеты выполнены в системе Si-Al-Mg-Ca-Na-K-Fe-Pb-Zn-Cu-Ag-Au-S-Cl-H₂O в интервале температур 25-400°C и давлений 1-1000 бар. Исходные термодинамические данные для данной системы приведены в [21, 22]. Рассмотрены несколько наиболее вероятных сценариев рудообразующих процессов на исследуемом объекте: 1 - взаимодействие холодных и подогретых метеорных вод, просачивающихся с поверхности по трещинам вглубь и реагирующих с рудовмещающей породой – риолитом; 2 – эволюция восходящего постмагматического флюида, приводящая к образованию хлоридно-углекислого раствора, взаимодействующего с риолитом при температурах 100-400°C; 3 – ступенчатое охлаждение гидротермальных рудоносных растворов; 4 – быстрое охлаждение гидротермальных рудоносных растворов при смешении с холодными поверхностными водами. В качестве исходной рудовмещающей породы был задан риолит с фоновыми количествами Pb, Zn, Cu, Cl, S, Ag и Au. Термодинамическое моделирование выполнено с помощью компьютерного программного комплекса "HCh" [23] и внешнего модуля

ЭЛЕКТРУМ, рассчитывающего коэффициенты активности Au and Ag для неидеальных Au-Ag твердых растворов. При моделировании использовался метод «степени протекания реакции» или «ξ-реактора» и «ступенчатого охлаждения гидротермальных растворов» [24-26]. В качестве исходной рудовмещающей породы в наших модельных построениях был взят неизменный риолит месторождения Юное. Из-за отсутствия данных по содержанию некоторых элементов в рудовмещающих породах исследуемого объекта в наших расчетах были заданы фоновые (кларковые) количества Pb, Zn, Cu, Cl, S, Ag и Au в кислых породах [27].

Расчеты по модели, имитирующей взаимодействие метеорных вод с риолитом, количество которого увеличивается по мере инфильтрации раствора, показало, что формирующиеся поверхностные воды являются щелочными (pH>8) и имеют преимущественно SO₄-Cl-H₂CO₃-Na-Si состав. Минеральные составы ассоциаций, полученные для 25°C и более высоких температур по этому варианту расчетов и характерные для месторождения Юное, отличаются. В модельных ассоциациях присутствует гетит, среди сульфидов преобладает сфалерит, а ютенбогаардит и самородное золото отсутствуют. Низкие концентрации сульфидной серы (< 10⁻⁷м), высокий окислительный потенциал и щелочной характер формирующихся поверхностных вод не благоприятны для образования ютенбогаардита и петровскаита.

Составы минеральных ассоциаций, установленные для разных стадий рудоотложения на месторождении Юное, а также полученные по модели, имитирующей взаимодействие хлоридно-углекислых гидротерм и риолита в разных термоградиентных зонах (T=400, 300, 200 и 100°C), в основном совпадают. Среди минералов метасоматитов преобладают кварц, микроклин, альбит, серицит при высоких R/W, образование каолинита возможно при температурах 200-100°C и низких соотношениях R/W. Эта модель объясняет образование высокопробного золота при 300°C, а также Ag₂S и низкопробного золота при 200-100°C за счет фоновых содержаний Au и Ag из риолитов при высоких R/W. Однако по результатам этого варианта расчетов в составе рудных минералов отсутствует ютенбогаардит и петровскаит.

Процесс оруденения условно разделен нами на три стадии (табл. 3). На основании изучения взаимоотношений рудных жил и прожилков, текстурного анализа в штуфах, а также микроминеральных сростаний.

Таблица 3

Схема стадийности минералообразования на месторождении Юное

Минерал	Стадии минерализации		
	Метасоматическая	Гидротермальная	
		II	III
Каолинит	—————	—————	—————
Серицит	—————	—————	—————
Тальк	—————	—————	—————
Кварц	—————	—————	—————
Халцедон	—————	—————	—————
Кальцит	—————	—————	—————
Цеолит	—————	—————	—————
Пирит	—————	—————	—————
Галенит	—————	—————	—————
Сфалерит	—————	—————	—————
Халькопирит	—————	—————	—————
Ag-теннантит	—————	—————	—————
Акантит	—————	—————	—————
Электрум	—————	—————	—————
Кюстелит	—————	—————	—————
Ютенбогаардит	—————	—————	—————
Пирсеит	—————	—————	—————
Агвиларит	—————	—————	—————
Самородное Ag	—————	—————	—————
<i>Важнейшие текстуры</i>	Пятнистые, вкрапленные	Коллоидные, тонковокрапленные	Распада твердых растворов, каемчатые, гребенчатые
<i>Температуры минералообразования по минералам термометрам</i>	?	250-140°C (пирит, акантит)	500-140°C (грануляция в самородном золоте, агвиларит,

С первой метасоматической стадией связаны кварц-каолинит-гидрослюдастые изменения риолитов, слагающих нежки и образование пирита первой генерации. Со второй стадией связано формирование кварц-пирит-галенитового минерального парагенезиса (название дано по наиболее распространенным нерудным и рудным минералам). Наличие реликтовых минеральных ассоциаций и неоднородная структура самородного золота позволяют предположить, что в составе раннего парагенезиса были широко распространены халцедон с коллоидно-дисперсным золотом и кварц, в интерстициях которого позже отложились серебросодержащие галенит и теннантит в ассоциации с халькопиритом (табл. 3). Этот парагенезис максимально развит в центральной части нежков, а на периферии рудная вкрапленность встречается реже. Для третьей стадии характерна перекристаллизация и значительное укрупнение таких минералов как кварц, галенит, акантит, сфалерит и самородное золото. Здесь отмечается преобладание акантита и ютенбогаардита. Вторая и третья стадии, возможно, связаны с пострудной магматической активизацией и внедрением базальтов в околорудное

пространство, что привело к прогреву рудных тел и привносу высокотемпературных растворов, вызвавших переработку рудного вещества, растворение минералов ранних парагенезисов и образование новых.

Трехстадийная последовательность отложения минеральных ассоциаций и вертикальная зональность месторождения Юное хорошо описываются данными, полученными по модели «ступенчатого охлаждения рудоносных гидротерм». Главные минералы околорудных метасоматитов и кварцевых жил (по данным расчетов) идентичны наблюдаемым в природных парагенезисах. С приближением к поверхности по мере снижения температуры уменьшается количество кварца, пирита и возрастает - каолинита. К тому же по этой модели при температурах ниже 200°C из рудоносных хлоридно-углекислых высокотемпературных растворов происходит отложение ютенбогаардитита, петровскаита, акантита, кюстелита или самородного серебра (табл. 4). Модель «быстрого охлаждения рудоносных гидротерм за счет смешения с холодными поверхностными водами» также подтверждает возможность образования Au-Ag сульфидов совместно с кварцем, каолинитом, пиритом, сфалеритом и низкопробным золотом или самородным серебром. Минеральные ассоциации с ютенбогаардитом и акантитом образуются, когда смешанные растворы остаются еще кислыми и концентрации сульфидной серы достаточно высокие $m_{H_2S} > 10^{-4}$.

Полученные нами результаты для разных моделей, вероятно, отражают отдельные процессы рудообразования, которые имели место на месторождении Юное. Сценарий взаимодействия разных количеств риолита с хлоридно-углекислыми гидротермами по модели «ξ-реактора» объясняет образование Ag_2S и электрума на ранних стадиях рудообразующего процесса. В вариантах ступенчатого и быстрого охлаждения рудоносного гидротермального раствора образуются минералы кварцевых жил - кварц, мусковит, микроклин, каолинит и сульфиды. Результаты расчетов составов минеральных ассоциаций по этим моделям показали соответствие составам минеральных ассоциаций, характерным для измененных риолитов месторождения Юного, а также выявили возможность образования Au-Ag сульфидов в процессе эволюции рудоносных гидротерм при снижении температуры и изменении ред-окс потенциала и pH растворов (табл. 4).

Таблица 4

Равновесные моляльные концентрации Au, Ag, H_2S , H_2 и минеральные ассоциации, образующиеся в результате взаимодействия риолита с рудоносным раствором, охлаждающимся от 400 до 0°C. Шаг снижения температуры 50°C. Количество новых порций риолита, который реагирует с раствором в процессе охлаждения $10^{-2} \cdot ((i+1)^{0.5} - i^{0.5})$, где $i = 1 \div 8$

Характеристика рудоносных растворов						Минералы равновесных ассоциаций		
$T_i - T_{i+1}$, $P_i - P_{i+1}$, бар	m_{Ag}	m_{Au}	m_{H_2S}	m_{H_2}	pH_i	Главные породо- образующие	Рудные	
							Fe, Pb, Zn, Cu	Au, Ag
400-350°C, 1000-350	$4.6 \cdot 10^{-6}$	$2.3 \cdot 10^{-7}$	$2.4 \cdot 10^{-2}$	$1.7 \cdot 10^{-4}$	5.4	Q>Mi>Musc (Chl<0,03%)	Py>Sph> Cpy>Ga(2.4%)	-
350-300°C, 350-300	- “ -	- “ -	$1.8 \cdot 10^{-2}$	$2.9 \cdot 10^{-4}$	4.6	Q>Musc	Sph>Py>Cpy(12%)	-
300-250°C, 300-250	$3.1 \cdot 10^{-6}$	- “ -	$1.3 \cdot 10^{-2}$	$6.8 \cdot 10^{-5}$	4.0	Q>Prh> Musc	Sph>Py>Cpy> Ga(2.4%)	Arg
250-200°C, 250-200	$8.0 \cdot 10^{-7}$	- “ -	$1.1 \cdot 10^{-2}$	$7.8 \cdot 10^{-6}$	4.2	Q>Musc> Kaol (C<1%)	Sph>Py>Ga> Cpy(7)	Arg
200-150°C, 200-150	$7.6 \cdot 10^{-7}$	- “ -	$9.8 \cdot 10^{-3}$	$4.2 \cdot 10^{-7}$	4.3	Q>Kaol (C<0.4%)	Py>Sph>Brn> Ga(2.4%)	Ac
150-100°C, 150-100	$5.3 \cdot 10^{-7}$	$1.5 \cdot 10^{-7}$	$9.1 \cdot 10^{-3}$	$1.3 \cdot 10^{-8}$	4.3	Q>Kaol (C<0.1%)	Py>Cov>Sph> Ga(<2.4%)	Uyt
100-50°C, 100-50	$3.0 \cdot 10^{-7}$	$1.2 \cdot 10^{-8}$	$7.3 \cdot 10^{-3}$	$2.2 \cdot 10^{-10}$	4.4	Q>Kaol(C<1%, S<1%)	Py>Sph>Cov> Ga(<2.4%)	Petr, Uyt
50-0°C, 50-1	$3.7 \cdot 10^{-8}$	$9.3 \cdot 10^{-12}$	$5.1 \cdot 10^{-4}$	$1.4 \cdot 10^{-12}$	4.8	Q>Kaol (C,S)	Py>Sph>Cov> Ga(2.2%)	Uyt,A c

Результаты термодинамического моделирования также свидетельствуют о том, что образование ютенбогаардитита может происходить при участии хлоридно-углекислых гидротерм за счет фоновых количеств Au, Ag и S из рудовмещающих риолитов. При соотношении риолит/раствор более 10, фоновых содержаний металлов и серы в породе достаточно для обеспечения концентраций золота и серебра в растворе на уровне 10^{-5} - 10^{-6} моль/1000 г H_2O .

Возможных сценариев рудоотложения, безусловно, значительно больше. Например, модель кипения гидротермальных растворов, предлагаемая для эпитеермальных месторождений [28-31], также может быть реализована в природных процессах. Экспериментальные данные по взаимодействию золота с H_2S -газом [32] показали его достаточно высокую растворимость (1 ppb при 300°C, 10-100 ppb при 400°C). Перенос золота, серебра и других рудных элементов в виде газовых частиц при температурах 500-800°C широко рассматривается во многих работах, появившихся в последнее десятилетие [33-39].

Закключение

Месторождение Юное относится к эпиптермальным Au-Ag месторождениям, но не является типичным их представителем. Своеобразие его состоит в том, что рудная минерализация локализована не в линейных тектонических трещинах, а в некках риолитов, образующих трубчатые рудные тела. Привнос гидротерм (связанный с внедрением магматических тел), их взаимодействие с риолитами и мобилизация рудных компонентов, а также быстрое охлаждение рудоносного раствора в поверхностных условиях или при смешении с холодными метеорными водами, по-видимому, привели к образованию рудной минерализации, содержащей ютенбогаардит, акантит и самородное золото. В соответствии с разработанными моделями «ступенчатого и быстрого охлаждения гидротермальных рудоносных растворов» можно прогнозировать отсутствие ютенбогаардита и преобладание сульфида серебра и самородного золота или самородного золота на более глубоких горизонтах.

Значимость ютенбогаардита среди полезных компонентов на месторождении Юное такова, что заставляет учитывать его при выделении минерального типа месторождения и разработке технологических схем обогащения и извлечения Au и Ag. Полученные результаты позволяют прогнозировать присутствие ютенбогаардита и петровскита в рудах некоторых других эпиптермальных золото-серебряных месторождений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант N 08-05-00233a).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Barton M. D., Kieft C., Burke E. A. J., Oen I. S. Uytенbogaardtite, a new silver-gold sulfide // Canadian Miner., 1978, V.16, P. 651—657.
2. Castor S.B., Sjöberg J.J. Uytенbogaardtite, Ag_3AuS_2 , in the Bullford mining district, Nevada // Canadian Miner., 1993, V. 31, P. 89—98.
3. Савва Н.Е. Электрум-акантит-ютенбогаардитовый минеральный тип золото-серебряного оруденения в трубчатых некках риолитов // Минералогия и генетические особенности месторождений золота и серебра. Магадан: СВКНИИ ДВО РАН, 1996. С. 66-81.
4. Альшевский А.В. Сульфидные минералы золота на Северо-Востоке России: нахождение, особенности состава и генезиса // Проблемы геологии и металлогении Северо-Востока Азии на рубеже тысячелетий. Т. 2. Металлогения. Магадан: СВКНИИ ДВО РАН, 2001. С. 135—138.
5. Greffé C., Bailly L. and Milési J.-P. Supergene Alteration of Primary Ore Assemblages from Low-Sulfidation Au-Ag Epithermal Deposits at Pongkor, Indonesia, and Nazareño, Perú // Econ. Geology. 2002. V. 97. № 3. P. 561—571.
6. Pal'yanova G.A., Savva N.E. Genesis of Au-Ag sulfides at the Ulakhan deposit (Russia) // Proceedings of the 12-th International Symposium on Water-Rock Interaction. Kunming, China, 2007. T.Bullen, Y.Wang (eds), V.1. P. 377-380.
7. Пальянова Г.А., Савва Н.Е. Сульфиды золота и серебра: состав, минеральные ассоциации, условия образования // Химическая технология. 2007. № 9. Т.8. С. 411—421.
8. Савва Н.Е., Пальянова Г.А. Минеральные парагенезисы и морфологические особенности ютенбогаардита месторождения Юное (Магаданская обл., Россия) // Тез. Федоровской сессии. С-Пб., 2008. С.305-307.
9. Моисеенко В.Г. Метаморфизм золота месторождений Приамурья. Хабаровск: ДВГИ СО АН СССР, 1965. 127 с.
10. Нестеренко Г.В., Кузнецова А.П., Пальчик Н.А., Лаврентьев Ю.Г. Петровскит $\text{AuAg}(\text{S},\text{Se})$ новый селеносодержащий сульфид золота и серебра // ЗВМО. 1984. № 5. С. 602—607.
11. Некрасов И.Я., Лунин С.Е., Егорова Л.Н. Рентгенографическое изучение соединений системы Au-Ag-S-Se // ДАН СССР. 1990. Т. 311. № 4. С. 943—946.
12. Warmada I. W., Lehmann B., Simandjuntak M. Polymetallic sulfides and sulfosalts of the Pongkor epithermal gold-silver deposit, West Java, Indonesia // Canadian Mineralogist. 2003. V. 41. № 1. P. 185—200.
13. Barton P.B. The Ag-Au-S system // Econ. Geology. 1980. V. 75. P. 303—316.
14. Савва Н.Е. Принцип эволюционной систематики минералов серебра. Магадан: СВНЦ ДВО РАН, 1995. 49 с.
15. Анисимова Г.С., Кондратьева Л.А., Лескова Н.В. Новые находки сульфидов золота и серебра в золоторудных месторождениях Восточной Якутии // VIII Международная конференция "Новые идеи в науках о Земле" (РГГРУ. 10-13 апреля 2007). Доклады. Т. 3. Москва, 2007. С. 19-21.
16. Гаськов И.В., Акимцев В.А., Ковалев К.Р., Сотников В.И. Золотосодержащие минеральные ассоциации месторождений медно-рудного профиля Алтае-Саянской складчатой области // Геол. и геоф.. 2006. Т. 47. № 9. С. 986—994.
17. Sheets R.W., Craig J.R., Bodnar R.J. Composition and occurrence of electrum at the Morning Star deposit, San Bernardino County, California^ evidence for remobilization of gold and silver // Canadian Mineralogist, 1995, v. 33, p.137—151.
18. Савва Н.Е., Пальянова Г.А. Генезис сульфидов золота и серебра на месторождении Улахан (Северо-Восток России) // Геология и геофизика. 2007. Т.48. №10. С.1028—1042.
19. Marcoux E. Gold and volcanoes: epithermal gold deposits, a review // C.R.Acad.Sci. Ser.2. Fassi.A. 1995. N9. P. 723—735.
20. Самусиков В.П., Некрасов И.Я., Лескова Н.В. Золото-серебряный сульфоселенид $(\text{AgAu})_2(\text{S},\text{Se})$ из месторождения «Якутское» // ЗВМО. 2002. № 6. С. 61—64.

21. Пальянова Г.А., Колонин Г.Р. Геохимическая подвижность Au и Ag в условиях гидротермального переноса и отложения (Термодинамическое моделирование) // Геохимия. 2007. №8. С. 814—828.
22. Пальянова Г.А., Савва Н.Е. Генезис сульфидов золота и серебра на месторождении Юное (Магаданская обл., Россия) // Геология и геофизика. 2009. (в печати)
23. Shvarov Yu. V., Bastrakov E.N. HCh: a software package for geochemical equilibrium modelling. User's Guide. AGSO Record 1999/25. Canberra. 1999
24. Helgeson H.C. Mass transfer among minerals and hydrothermal solutions // Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits 1976. (2 edition). (H.L.Barnes - ed.). John Wiley & Sons, N.-Y. P.568-610.
25. Борисов М.В. Геохимические и термодинамические модели жильного гидротермального рудообразования. М.: Научный мир, 2000. 360 с.
26. Гричук Д.В. Термодинамические модели субмаринных гидротермальных систем. М.: Научный мир, 2000. 304 с.
27. Краткий справочник по геохимии. М.: Недра, 1977. 184 с.
28. Drummond S.E., Ohmoto H. Chemical evolution and mineral deposition in boiling hydrothermal systems // Econ. Geol., 1985. V.89. P.126—147.
29. Spycher N.F., Reed M.H. Evolution of a broadlands-type epithermal ore fluid along alternative P-T paths: implications for the transport and deposition of base, precious and volatile metals // Econ. Geology. 1989. V. 84. P. 328—359.
30. Thiersch P.C., Williams-Jones A. E., Clark J.R. Mineralization and ore controls of the Shasta Au-Ag deposit, Toadoggon River district, British Columbia // Mineralium Deposita. 1997. V.32. P.44—57.
31. Nagaseki H. and Hayashi. K.-I. Experimental study of the behavior of copper and zinc in a boiling hydrothermal system // Geology. 2008. V. 1, 36(1), P. 27—30.
32. Zevin D.Yu., Migdisov A.A., Williams-Jones A. E. The solubility of gold in hydrogen sulfide gas: an experimental study // Geochim. Cosmochim. Acta. 2007. V.71. P. 3070—3081.
33. Heinrich C.A., Guenther D., Audetat A., Ulrich T., Frischknecht R. Metal fractionation between magmatic brine and vapor, determined by microanalysis of fluid inclusions // Geology. 1999. V. 27. N 8. P. 755—758.
34. Taran Yu.A., Bernard A., Gavilanes J.C., Africano F. Native gold in mineral precipitates from high-temperature volcanic gases of Colima volcano, Mexico // Appl. Geochem. 2000. 15. P. 337—346.
35. Williams-Jones A. E., Heinrich C. A. 100th Anniversary Special Paper: Vapor Transport of Metals and the Formation of Magmatic-Hydrothermal Ore Deposits // Econ. Geol. 2005. V. 100. N7. P. 1287 – 1312.
36. Simon A.C., Pettke T., Candela P.A., Piccoli P.M., Heinrich C. Copper partitioning in a melt–vapor–brine–magnetite–pyrrhotite assemblage // Geochim. Cosmochim. Acta. 2006. V. 70. N 22. P. 5583—5600.
37. Simon A.C., Pettke T., Candela P.A., Piccoli P.M., Heinrich C. The partitioning behavior of silver in a vapor – brine – rhyolite melt assemblage // Geochim. Cosmochim. Acta. 2008. V.72. N6. P. 1638-1659.
38. Simon A.C., Pettke T., Candela P.A., Piccoli P.M., Heinrich C.A. The partitioning behavior of As and Au in S-free and S-bearing magmatic assemblages // Geochim. Cosmochim. Acta. 2007. V. 71. N7. P. 1764—1782
39. Pokrovski G.S., Borisova A.Yu., Harrichoury J.C. The effect of sulfur on vapor–liquid fractionation of metals in hydrothermal systems // Earth and Planetary Science Letters. 2008. V. 266. N3-4. P. 345—362. 1999. № 6. P. 646—652.

ТОНКОДИСПЕРСНОЕ ЗОЛОТО В РУДАХ МЕСТОРОЖДЕНИЯ МАЛОМЫР И ВОЗМОЖНОСТЬ ЕГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ

Ожогин Д.О.¹, Дубинчук В.Т.¹, Орлова Н.И.¹, Ружицкий В.В.¹, Власов Н.Г.²

¹ ФГУП «ВИМС», г. Москва; ²ОАО “Покровский рудник”, г. Благовещенск

Посвящается минералогу Лидии Павловне Викуловой

В Приамурье золотодобыча ведется уже не одну сотню лет, но официально она была зарегистрирована лишь в 1867 году и продолжается до настоящего времени. Доля рудного (коренного) золота составляла менее 6% от общей золотодобычи. Ситуация кардинально изменилась в начале XXI века, когда в эксплуатацию было введено Покровское месторождение. За неполные десять лет доля добычи коренного золота выросла в три раза и достигла практически 50% от общей массы добываемого в Приамурье золота. Начиная с 2003 года, прослеживается явное снижение добычи золота из россыпей. Дальнейшую золотодобычу в этом регионе связывают с интенсификацией разработки, главным образом, коренных золоторудных месторождений, общие запасы которых на сегодняшний день составляют первые сотни тонн, а прогнозные ресурсы достигают тысячи тонн.

Золоторудное месторождение Маломыр было выявлено в конце 1960-х. До 2000 года проводились поисково-оценочные работы на этом месторождении. В результате проведенных работ выявлены основные особенности геологического строения месторождения и установлена его принадлежность к золотосульфидной формации. Месторождение Маломыр находится на северо-востоке Амурского региона в Верхнеселемджинском золоторудном районе, в 80 км западнее районного центра Экимчан.

Маломырское рудное поле расположено в западной части Селемджино-Кербинской структурно-формационной зоны, объединяющей зонально-метаморфизованные в филлитовой, зелёсланцевой фациях вулканогенные и терригенные отложения палеозоя, образующие систему линейных, купольных и межкупольных складчатых структур и занимающие самую западную часть Приохотского звена Монголо-Охотской геосинклинальной складчато-надвиговой системы (ГСНС).

Комплекс континентально-осадочных метаморфизованных отложений, слагающих Маломырское рудное поле, отнесен к златоустовской свите среднего карбона, образования которой в пределах месторождения представлены преимущественно переслаиванием сланцев различного состава: кварц-полевошпат-слюдистых, полевошпат-кварц-слюдистых, хлорит-полевошпат-кварцевых, углерод-слюдисто-кварцевых, слудисто-кварцевых с редкими прослоями кварцитов, а также кварц-полевошпат-слюдисто-карбонатных и эпидот-хлорит-полевошпат-карбонат-кварцевых сланцев. Мощности прослоев вышеперечисленных пород колеблются от первых сантиметров до первых метров, редко достигают 10-12 м. В нижних горизонтах отмечаются дайки дацитов и андезитов, мощность которых изменяется от десятков сантиметров до 5-7 метров. Рудовмещающие породы подвержены интенсивным прерудным кварц-серицитовым изменениям. На измененные породы накладывается собственно рудная -золотосульфидная минерализация. Оруденение приурочено к внутренним частям ореолов развития кварц-серицитовых метасоматитов, распространение которых контролируется тектоническими нарушениями. Детального изучения минерального состава и строения руд и вмещающих пород до настоящего времени практически не проводилось. И только в последние годы рудная минерализация достаточно подробно изучена рядом исследователей [1, 2].

Целью проведенных нами электронно-микроскопических исследований являлось выявление форм нахождения тонкодисперсного золота, приуроченного к сульфидам (пириту и арсенопириту) и кварцу, извлечение которого весьма затруднительно при технологической переработке рассматриваемых руд.

Исследования проводились методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии соответственно. В просвечивающем электронном микроскопе Теспаі-12 (Голландия) изучались угольные реплики с экстракцией и суспензионные препараты. Диагностика выявленных минеральных фаз проводилась микродифракционно. В растровом электронном микроскопе Tesla BS-301(Словения), оснащённом микрозондовой приставкой, изучались фрагменты руд, зафиксированные на просмотровой шайбе.

Было изучено несколько образцов руды, отобранных с глубины 76,6 м скважины 30-Н, вскрывшей рудное тело. Исследованная руда относится к халькопирит-сфалерит-арсенопирит-пиритовой парагенетической минеральной ассоциации, типичной для продуктивной подстадии рудной стадии. Вмещающими породами этого парагенезиса являются метасоматиты типа березитов.

В исследованной руде были обнаружены единичные зерна «видимого» самородного золота, размеры которых обычно составляли первые миллиметры. Более мелкие выделения (размером десятки – сотни микрометров) самородного золота, образующего тонкую неравномерную вкрапленность, преимущественно, в кварце, фиксировались с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ). Наряду с этими обособлениями, в зернах кварца и пирита с помощью микрозондовой приставки постоянно отмечались незначительные (на пределе чувствительности энергодисперсионного спектрометра) повышенные концентрации золота. Это («невидимое») золото, в силу малого разрешения РЭМ, визуализировать не удалось.

Исследование таких участков зерен пирита и кварца в просвечивающем электронном микроскопе при высоких разрешениях позволило выявить в них тонкодисперсные образования самородного золота нанометровой размерности.

На поверхности скола зерна пирита фиксируются тончайшие округлые образования, нередко приобретающие подобие огранки (рис. 1). Как правило, вещество таких обособлений не извлекается на реплику. Однако в единичных случаях экстракции вещества устанавливается его неоднородность, выражающаяся в уплотнении внутренних частей, сложенных агрегатом сросшихся тонкодисперсных округлых индивидов. Точечные микродифракционные картины, полученные с этого агрегата, позволили отнести его к самородному золоту (рис. 1а). На микродифракционной картине золота с осью зоны [001] присутствует также несколько точечных отражений (111).

Иногда на сколах пирита отмечаются структурные элементы, имеющие квадратные очертания, напоминающие фигуры роста более поздних поколений пирита (рис. 2). На рисунках 2 (показано цифрой 1) и 3 (крупный план) четко видно, что в пирите присутствуют неравномерно распределенные в матрице минерала, а также оконтуривающие его скопления, представленные агрегатом тонкодисперсных выделений кубической, реже округлой и слабо удлиненной формы, размер которых обычно варьирует в пределах 10 – 100 нм. Нередко они срастаются и образуют тончайшие сплошные уплощенные пленочные - чешуйчатые обособления. С экстрагированных на реплику выделений получены четкие кольцевые микродифракционные картины самородного золота (рис. 3а), на которых присутствуют отдельные точечные отражения (200) пирита.

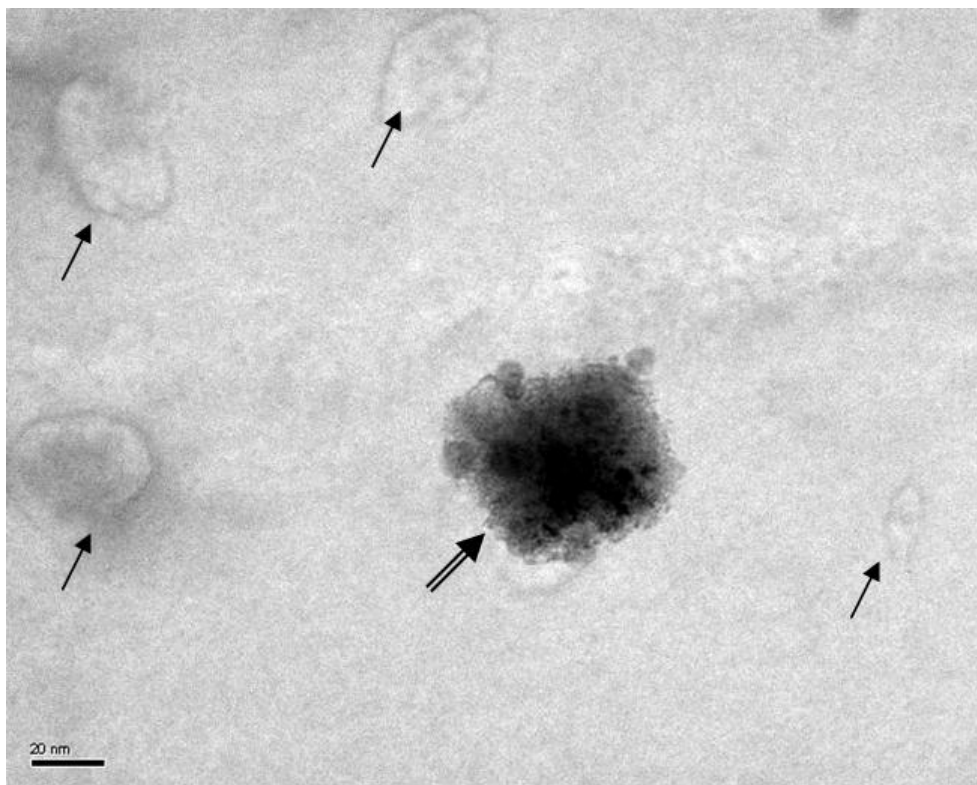


Рис. 1. Реплика с поверхности скола зерна пирита. Тончайшие округлые образования самородного золота (показано стрелками), нередко приобретающие подобие огранки (показано двойной стрелкой). С извлеченных на реплику частиц получена микродифракционная картина рис. 1а

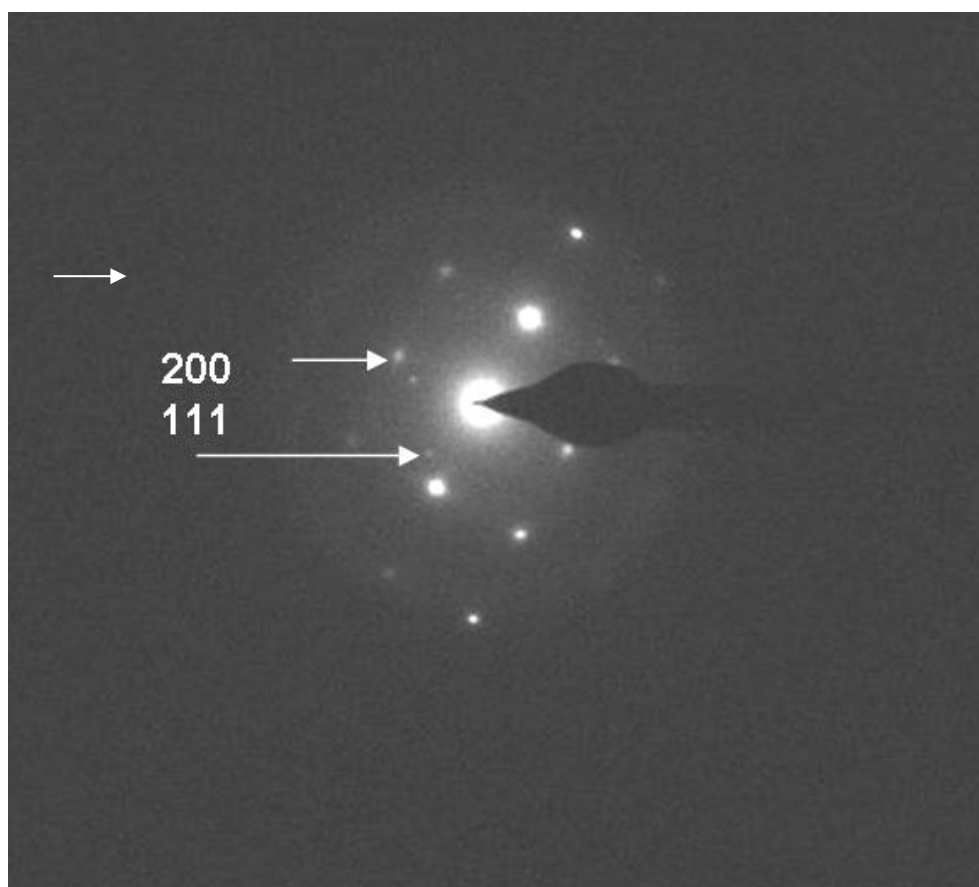


Рис. 1а. Монокристалльная микродифракционная картина самородного золота с извлеченной на реплику частицы (показано на рис. 1 двойной стрелкой). На микродифракционной картине (МДК) самородного золота с осью зоны $[001]$ присутствуют отдельные точечные отражения (111)

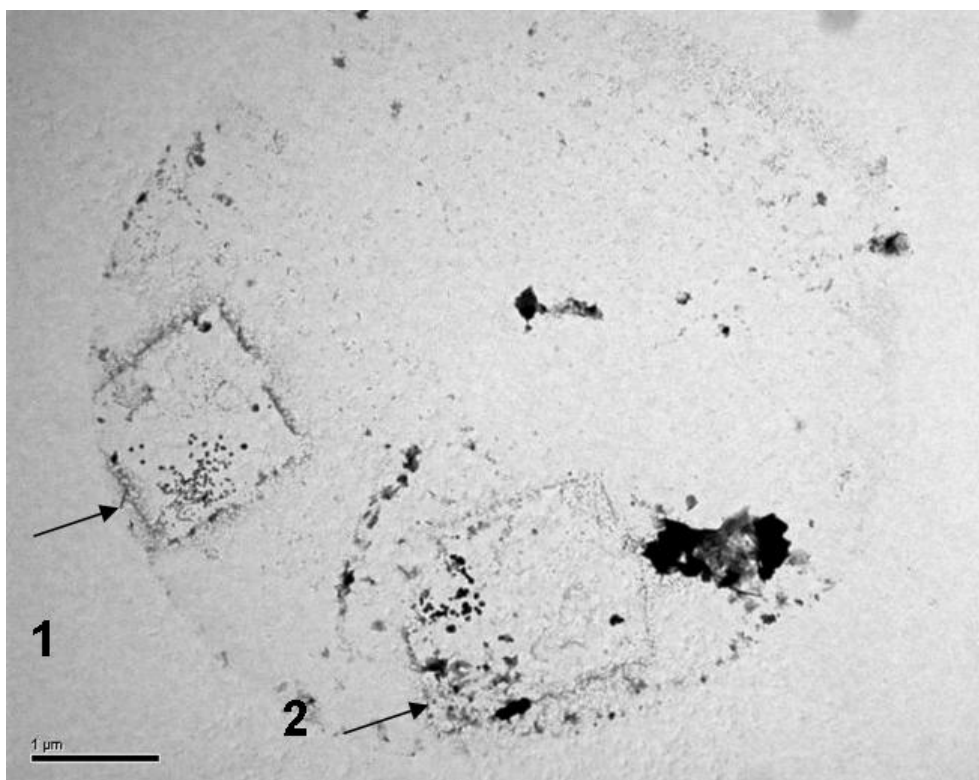


Рис. 2. Скопления самородного золота в порфиробластовых выделениях пирита, имеющих квадратные очертания

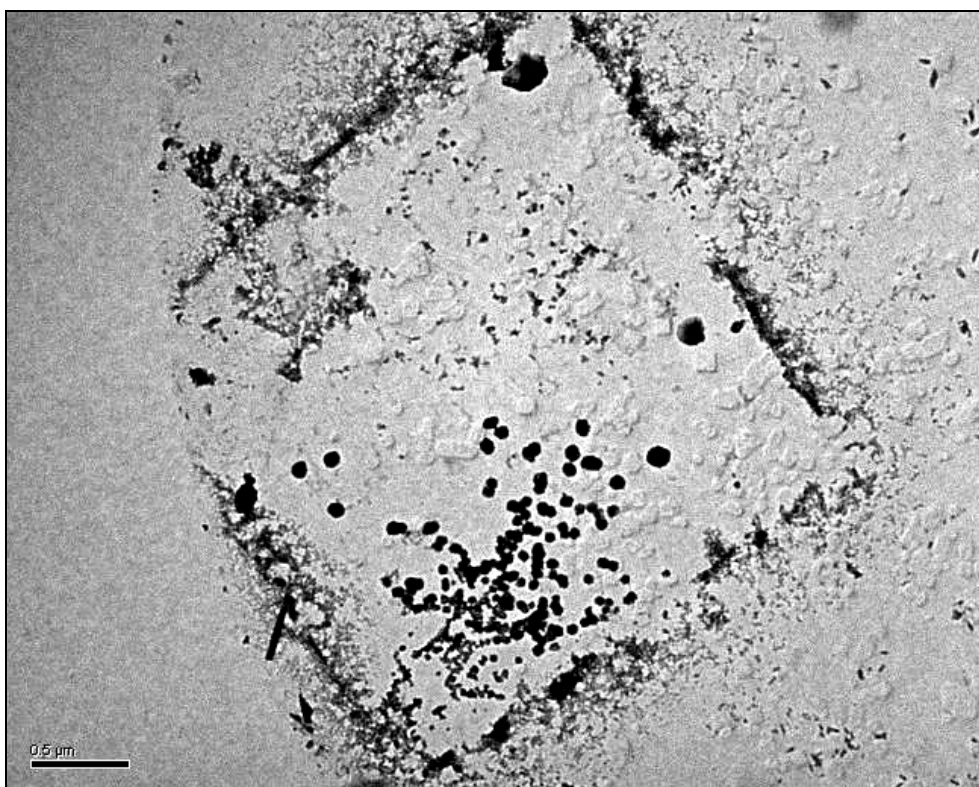


Рис. 3. Скопления тонкодисперсного самородного золота кубической, округлой и слабоудлиненной формы в порфиробластическом выделении пирита (I)

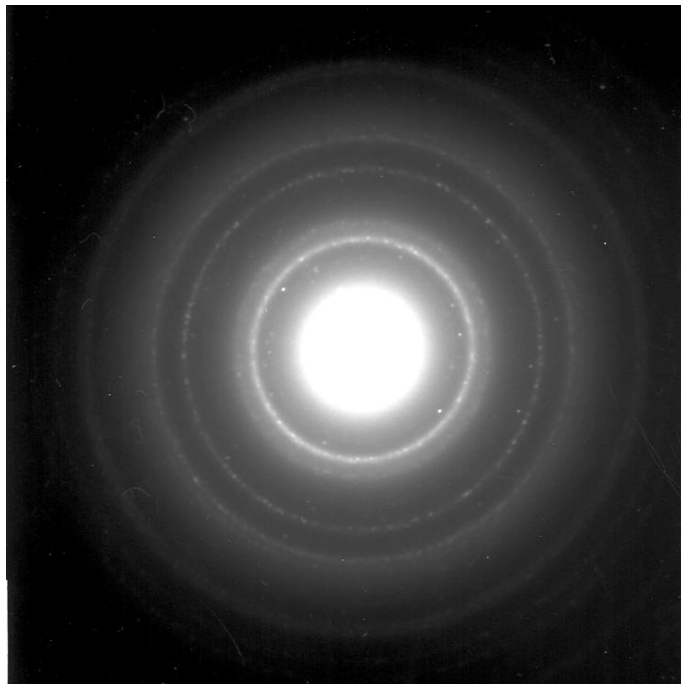


Рис. 3а. Кольцевая микродифракционная картина самородного золота с отдельными отражениями 200 пирита

Также в аналогичном порфиробластическом выделении пирита (рис. 2 показано цифрой 2, его крупный план приведен на рис. 4) отмечаются высокодисперсные индивиды самородного золота уплощенной кубической формы, в ассоциации с которым фиксируются тончайшие полупрозрачные пленочные (пластинчатые) образования более позднего по времени образования пирита. На точечно-кольцевых микродифракционных картинах пирита (рис. 4а) фиксируются отдельные точечные диффузные отражения самородного золота, что свидетельствует о разной степени раскристаллизации вещества в рассматриваемых пленочных образованиях.

Самородное золото, наблюдаемое на поверхности свежего скола зерен пирита, характеризуется относительно хорошей степенью раскристаллизации. Значительно реже фиксируются тончайшие островковые пленочные образования, размеры которых, как правило, составляют первые десятки нанометра (рис. 5). При большом увеличении обнаружено неоднородное обособление каплевидной формы, состоящее из мелких контрастных фрагментов размером порядка первых нанометров, нередко закономерно срастающихся и приобретающих подобие огранки. Полученная с этого обособления микродифракционная картина (рис. 5а) позволила диагностировать его как слабо раскристаллизованное самородное золото. Кольцевые отражения золота нечеткие, диффузные. Относительно отчетливо проявлено лишь единственное отражение (111).

Изучение поверхностей свежих сколов зерен кварца также позволило выявить в нем тонкодисперсную фазу самородного золота, представленного дискообразными выделениями размером от 1 до 10 нм, образующими цепочки и хаотические скопления (рис. 6). Дискообразные выделения характеризуются неоднородным строением, что выражается в концентрации плотных – контрастных участков преимущественно в центральных частях и присутствии системы наноразмерных округлых выделений, тяготеющих также к центру. Полученные с дисковидных обособлений, характеризующихся неоднородным строением, текстурированные кольцевые микродифракционные картины (рис. 6а) дают основание диагностировать их как сращения относительно хорошо раскристаллизованного самородного золота с очень слабо раскристаллизованным кварцем. На присутствие последнего указывают отдельные слабо проявленные на микродифракционной картине диффузные отражения кварца.

В кварце, отобранном из участка руды, обогащенного углеродистым веществом, также выявлена высокодисперсная фаза самородного золота. В кварце отмечаются микротрещины, частично выполненные углеродистым веществом (рис. 7), представленным удлинёнными веретеновидными выделениями и полупрозрачными пленочными образованиями (возможно, битум). В ассоциации с углеродистым веществом отмечаются контрастные высокодисперсные выделения округлой и слабо удлинённой формы, образующие скопления. Кольцевые микродифракционные картины (рис. 7а), полученные с этих скоплений, позволили диагностировать их как самородное золото. На микродифракционной картине, помимо четких кольцевых рефлексов самородного золота, характеризующегося хорошей раскристаллизацией, фиксируются слабые диффузные отражения графитизированного углеродистого вещества.

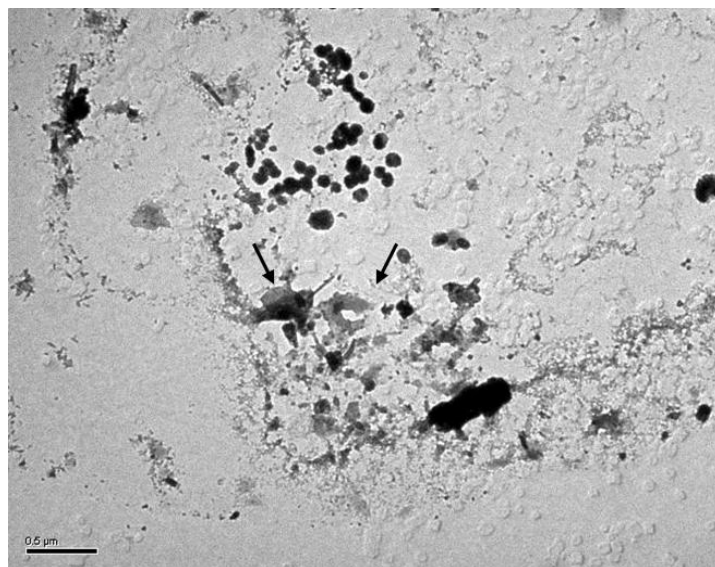


Рис. 4. Скопления тонкодисперсного самородного золота уплощенной кубической формы в ассоциации с пленочными (пластинчатыми) агрегатами пирита в порфиробластическом выделении пирита (II)

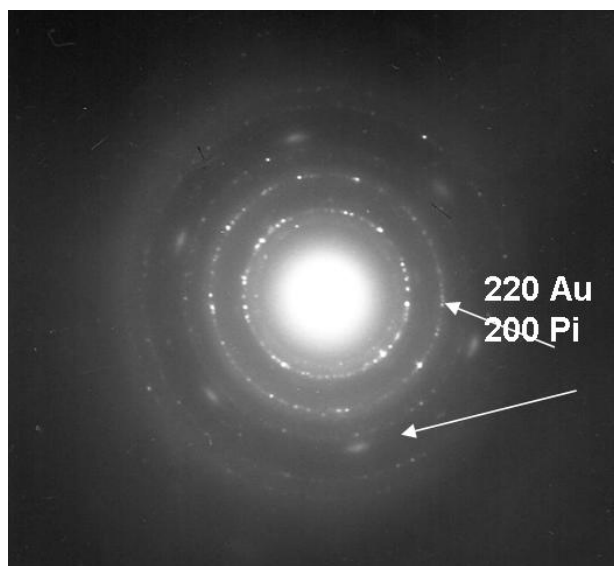


Рис. 4а. Точечно-кольцевая микродифракционная картина пирита, на которой присутствуют диффузные отражения (220) самородного золота

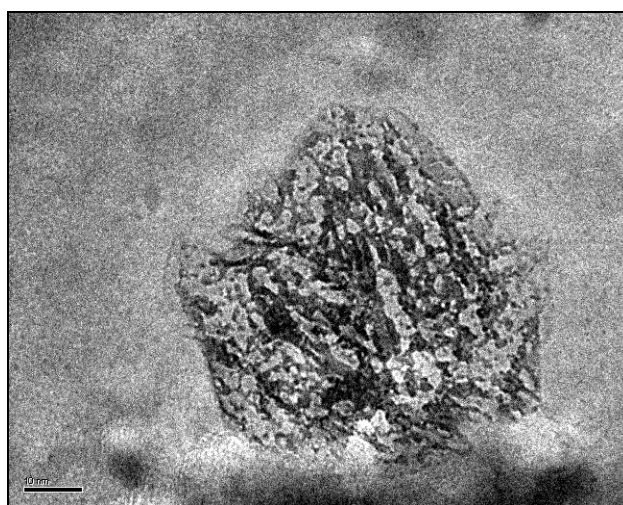


Рис. 5. Островковое пленочное образование слабо раскристаллизованного самородного золота (МДК – рис. 5а) в пирите

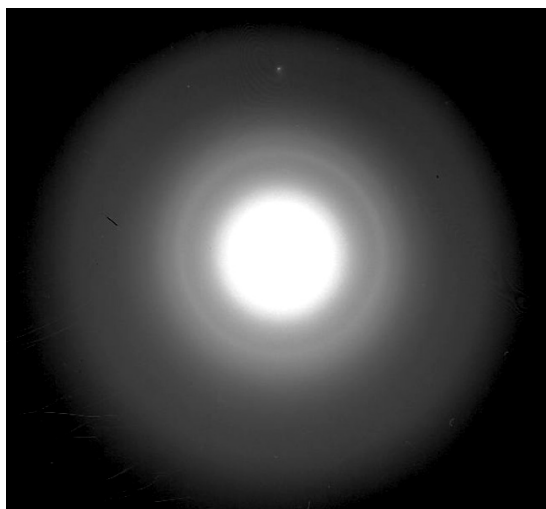


Рис. 5а. Кольцевая диффузная микродифракционная картина слабо раскристаллизованного самородного золота

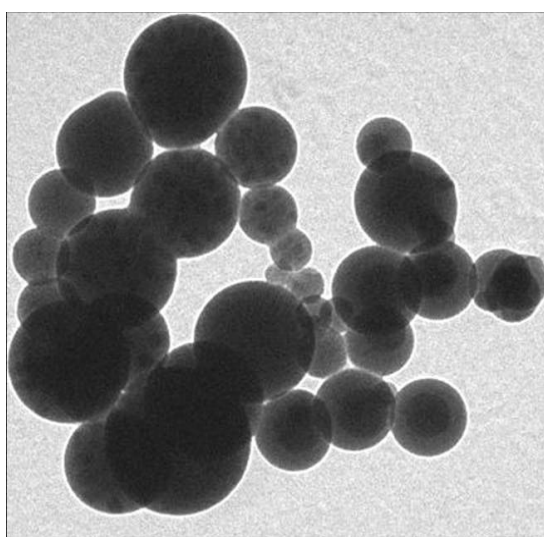


Рис. 6. Скопление дискообразных неоднородных выделений скола кварца, представляющих собой срастания относительно хорошо раскристаллизованного самородного золота с очень слабо раскристаллизованным кварцем (МДК – 6а)

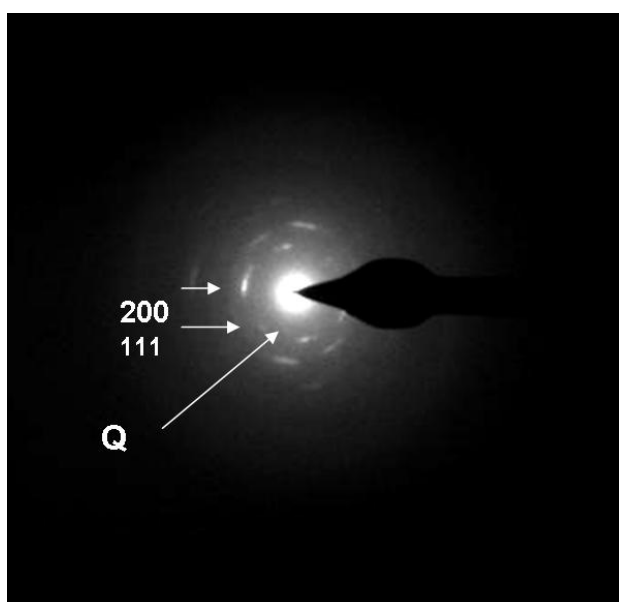


Рис. 6а. Текстурированная микродифракционная картина самородного золота, на которой помимо отражений самородного золота отмечаются слабые диффузные отражения кварца

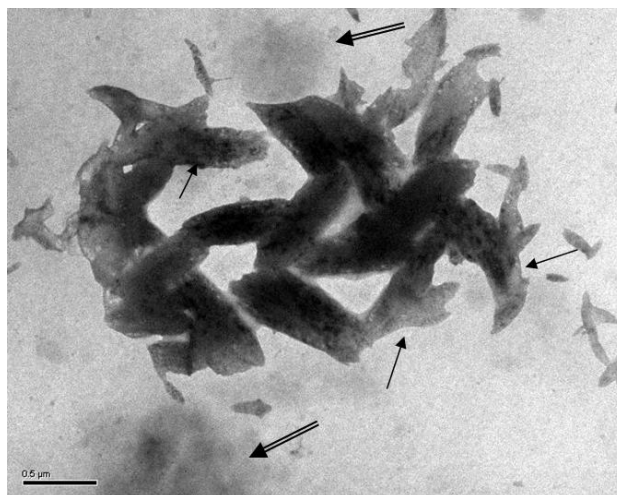


Рис. 7. Углеродистое вещество: удлиненные веретеновидные выделения (показано стрелками) и полупрозрачные пленочные образования (показано двойными стрелками) в кварце, в котором фиксируются тонкодисперсные округлые и слабо удлиненные выделения самородного золота, образующие скопления

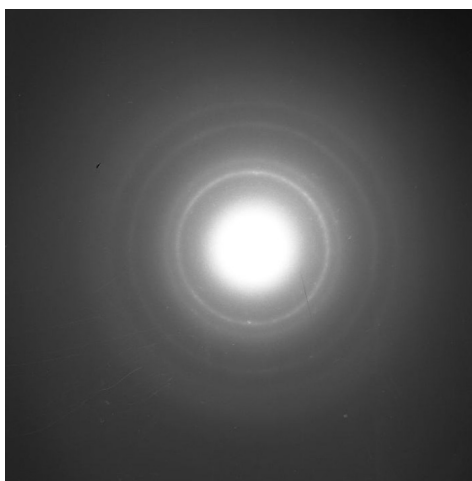


Рис. 7а. Кольцевая микродифракционная картина хорошо раскристаллизованного самородного золота, на которой присутствуют слабые диффузные отражения графитизированного углеродистого вещества

Проведенные исследования показали, что в золото-сульфидных рудах Маломырского месторождения золото присутствует в самородной форме. Оно обнаружено в главных минералах парагенетических ассоциаций рудной стадии – пирите и кварце в виде выделений нанометрической размерности.

1. Тонкодисперсное самородное золото в пирите присутствует в виде кристаллов кубического габитуса, округлых и слабо удлиненных зерен, нередко приобретающих подобие огранки и иногда ассоциирующих с более поздним по времени образования пиритом, имеющим уплощенную форму, пленочных островковых образований. Самородное золото имеет различную степень раскристаллизации (от хорошо раскристаллизованного, характеризующегося точечными – монокристалльными МДК, до слабо раскристаллизованного, на кольцевых МДК которого присутствуют слабые диффузные отражения).

Тонокодисперсные минеральные фазы самородного золота, обнаруженные в пирите, приурочены в основном к микротрещинам, микродислокационным нарушениям, интерстициям, интравудным разрывам, границам зерен и микроблоков, трещинам спайности, ослабленным зонам, обусловленным дефектами структуры минерала и микропримесями.

Представляется, что концентрация самородного золота может быть обусловлена двумя факторами: а – самоочищением структуры пирита от механических примесей, преимущественно Au, и аккумуляцией их в отмеченных структурных элементах кристаллов пирита; б – наложением на уже сформированный пирит более поздних порций гидротермальных растворов, обогащенных золотом и проникновением их, главным образом, по ослабленным зонам, в том числе порам нанометрового размера, что привело к образованию тонкодисперсного самородного золота.

2. Тонкодисперсное самородное золото на поверхностях сколов кварца зафиксировано в виде скоплений округлых дискообразных выделений и нанометровой вкрапленности, приуроченной к углеродистому веществу. Изученные обособления самородного золота могут рассматриваться как результат дифференциации вещества из

остаточных насыщенных рудных растворов, когда уже произошло обособление основных сульфидоформирующих (S, Fe, Ni, Co, Cu) элементов и золота, из которых впоследствии происходило образование более крупных выделений сульфидов железа и самородного золота. Эти тонкодисперсные образования, иногда с углеродистым веществом, аккумулировались в микротрещинах, по границам зерен и микроблоков и в других ослабленных зонах.

3. Полнота извлечения золота из руд месторождения Маломир в значительной степени связана с возможностью его извлечения. В связи с тем, что золото присутствует в тонкодисперсном состоянии и практически не может быть извлечено механическими методами обогащения (тонким измельчением руды, флотацией), перспективным следует считать методы химического и биохимического обогащения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 07-05-00821)

ЛИТЕРАТУРА

1. Ожогин Д.О., Викулова Л.П., Власов Н.Г. и др. Минералого-технологические особенности прожилково-вкрапленных золото-сульфидных руд месторождения Маломир // Современные методы комплексной переработки руд и нетрадиционного минерального сырья. Ч.2. Апатиты, 2007. С. 513-515.
2. Ожогин Д.О., Орлова Н.И., Власов Н.Г. и др. Вертикальная минералогическая зональность золото-сульфидного оруднения месторождения Маломир. //Разведка и охрана недр. 2008. №8. С. 16-21.

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ПРОВЕДЕНИЮ ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА КВАРЦЕВОГО СЫРЬЯ

Раков Л.Т., Дубинчук В.Т.

ФГУП «ВИМС», г. Москва

Физические процессы, протекающие в минералах, лежат в основе всех технологий оценки и переработки минерального сырья. Детальное изучение этих процессов позволяет глубже понять их сущность и разработать подходы к совершенствованию известных и созданию новых высокоэффективных технологий.

В этой связи необходимо отметить важную роль физики минералов в решении данной проблемы. Как научное направление физика минералов сложилась в семидесятые годы прошлого столетия. Ее основной задачей в те годы являлось изучение тонких особенностей строения минералов физическими методами: электронного парамагнитного резонанса, электронной микроскопии, ядерного магнитного резонанса, ИК-спектроскопии, ЯГР-спектроскопии, люминесценции и т.д. [1]. За прошедшее время накоплен огромный материал о деталях реального строения минералов. Однако с течением времени выяснилось, что обобщить разрозненные экспериментальные факты в рамках единой концепции крайне сложно. Оказалось, что минералы “живут” по своим, неизвестным ранее законам. Причиной тому являются свойства минералов, не повторяющиеся в материалах искусственного происхождения. Главные из них - обилие и разнообразие структурных дефектов, большой, не имеющий аналогов, возраст минералов. Поэтому в качестве первоочередной задачи, определяющей дальнейшее развитие физики минералов на современном этапе, выступает теоретическое и экспериментальное исследование физических процессов, протекающих в них. Решение этой задачи способствует превращению физики минералов в самостоятельную область знаний, наподобие физики металлов, физики полупроводников и др.

Весьма остро указанная проблема проявилась при создании новых генетических и технологических критериев на основе использования закономерностей распределения структурных дефектов в кварце. Исследования процессов образования, трансформации и распада структурных дефектов в этом минерале выявили невозможность их описания с позиций известных теоретических представлений. Для объяснения полученных закономерностей потребовалась разработка системы новых взглядов и концептуальных моделей, а именно, применение концепции активированного комплекса для процессов структурных превращений в кварце, создание теории спарринг-дефектов, введение понятия структурно-динамического состояния минерала и т.д. [2-3].

Совершенствование теории процессов, протекающих в кристаллической структуре кварца, позволило объяснить динамику изоморфных примесей в минерале. Было показано, что изоморфные примеси алюминия, титана и германия находятся в непрерывном взаимодействии друг с другом и кремниевыми вакансиями в минерале. Вследствие такого взаимодействия система дефектов находится в состоянии постоянного преобразования, т.е. кремниевые вакансии могут захватывать ионы примесей, освобождаться от них, захватывать вновь и т.д. Это состояние, названное структурно-динамическим, продолжительное время после кристаллизации кварца остается неравновесным. В дальнейшем в результате диффузионных процессов оно постепенно достигает равновесия. Переходу системы изоморфных примесей в кварце в состояние равновесия способствуют повышенная температура окружающей среды, дефектность кристаллической структуры минерала, время.

Неравновесному и равновесному структурно-динамическим состояниям отвечают характерные законы распределения изоморфных примесей. В обоих случаях для кварцев близкого генезиса наблюдаются линейные зависимости между содержаниями любых двух изоморфных примесей (изогены). Однако если для неравновесного

структурно-динамического состояния графики таких зависимостей не пересекают начало координат, то для равновесного состояния – пересекают. Поэтому пересечение графиками концентрационных зависимостей начала координат графического пространства можно считать признаком наступления структурно-динамического равновесия системы изоморфных примесей в кварце. Вид теоретических изоген для случаев неравновесного и равновесного состояний изоморфных примесей представлен на рис.1.

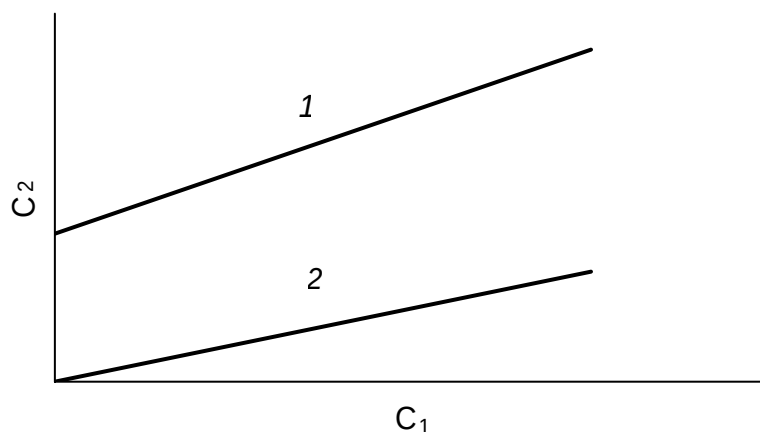


Рис. 1. Типичный вид изоген, отвечающих неравновесному (кривая 1) и равновесному состоянию (кривая 2) структурно-динамического состояния изоморфных примесей в кварце. C_1 и C_2 – концентрации изоморфных примесей двух видов в минерале

Измерение содержания изоморфных примесей в кварце используется в настоящее время для экспрессной оценки качества кварцевого сырья. Разработана соответствующая методика, позволяющая анализировать всевозможные образцы природного и синтетического кварца, а также оценивать предельную чистоту сырья, которую можно получить после удаления из него всех минеральных примесей [4]. Методика включает в себя операцию радиационного облучения кварца для перевода изоморфных примесей в парамагнитное состояние и регистрацию их методом ЭПР. Создана система контрольных образцов для количественного определения содержаний изоморфных примесей алюминия, титана и германия. Методика применяется в ряде научно-исследовательских организаций для оценки качества кварцевого сырья и, в целом, показала свою эффективность.

Однако в дальнейшем обнаружили некоторые противоречия в результатах анализа, проводимых методом ЭПР, образцов кварца с высоким и низким содержанием изоморфных примесей. В частности, было замечено, что для кварцев с высоким содержанием изоморфного алюминия наблюдается систематическое завышение его концентрации в несколько раз. Встречались случаи, когда концентрация изоморфного алюминия в кварце по данным ЭПР превышала его валовое содержание, полученное другими методами. Отсюда был сделан вывод, что единица измерений, используемая для оценки содержания изоморфного алюминия, в значительной мере завышена.

Касаясь причин подобного завышения, можно предложить несколько объяснений. Одно из них рассматривалось в работе [2]. Смысл его состоит в следующем. Возможно, что в кварцах с низким содержанием изоморфного алюминия не все ионы Al^{3+} под действием радиационного облучения переходят в парамагнитное состояние и регистрируются методом ЭПР. Об этом свидетельствует кинетика накопления парамагнитных $Al-O^{\cdot-}$ центров в таких кварцах. Установлено, что для образцов с низким содержанием изоморфного алюминия дозовые зависимости $Al-O^{\cdot-}$ центров отклоняются от аналогичных зависимостей, полученных теоретическим путем и наблюдаемых экспериментально в других образцах.

Кроме вышеотмеченного фактора существенную роль в завышении единицы измерения содержания изоморфного алюминия может играть присутствие в кварце неизвестных форм вхождения этой примеси в структуру минерала. В самом деле, определение значения данной единицы проводилось по результатам изучения образцов особо чистого кварца, прошедших глубокое обогащение. Считалось, что такой режим обработки обеспечивает практически полное удаление из кварца примесей, связанных с минеральными формами и флюидами газовой-жидких включений. Это дало основание предположить, что после глубокого обогащения в кварце сохраняются только изоморфные примеси. Поэтому валовое содержание примеси алюминия, измеренное в кварце, прошедшем глубокое обогащение, приравнивалось к концентрации изоморфного алюминия. На этом допущении основывалось определение значения искомой единицы измерения. Отсюда ясна и вероятная причина, с которой могла быть связана ошибка ее оценки. Если в обогащенном кварце присутствуют не только изоморфные, но и иные формы структурных примесей, то единица измерения содержания изоморфного алюминия, определяемая таким образом, оказывается завышенной.

Результаты последних исследований показывают, что в кварце, действительно, в больших количествах присутствуют структурные неизоморфные примеси. Факт их существования подтверждается наличием в минерале двух групп парамагнитных дефектов [5].

К первой группе относятся дефекты, природа которых, несомненно, связана с изоморфизмом. При радиационном облучении эти дефекты образуют хорошо изученные парамагнитные центры: Al-O^- , Ge(III) -, Ge - и Ti -центры с различными ионами-компенсаторами. Дефекты первой группы располагаются в областях совершенной кристаллической структуры минерала. Данное обстоятельство позволило разработать теоретические модели дефектов, в полной мере согласующиеся с результатами исследований их методом ЭПР и не оспариваемые многими исследователями. Важной особенностью рассматриваемых дефектов, как отмечалось выше, является взаимодействие друг с другом и с кремниевыми вакансиями.

Вторую группу составляют комплексные структурные дефекты, исследование которых методом ЭПР не дает возможности разработать однозначные модели их строения. Примером таких дефектов являются дефекты $\text{Al}_{\text{A+B}}$ и O_2^{3-} [6,7].

В работе [5] указывалось, что связь между дефектами обеих групп, если и существует, то сложная и неоднозначная. Было выдвинуто предположение, что они пространственно разобщены, т.е. располагаются в различных областях кварца. Наиболее вероятным местом, где могут концентрироваться дефекты второй группы, являются зоны дефектности минерала. Видимо, поэтому их структура столь сложна, а ее изучение методом ЭПР сопряжено со значительными трудностями.

Участие примесей в образовании дефектов второй группы обусловлено не изоморфизмом, а, скорее всего, явлением эндокриптии. Как известно, сущность последней связана с захватом атомов примесей структурными дефектами минерала. Благодаря этому механизму решетка кварца может “удерживать” атомы примесей, несовместимые с его кристаллической структурой. Примеси подобного типа можно считать структурными неизоморфными или рассеянными [5].

Зоны, в которых эндокриптия играет решающую роль в захвате примесей, вряд ли однородны по составу. Некоторые их участки, очевидно, могут отличаться весьма высокой степенью дефектности. Они способны сконцентрировать основную часть рассеянных примесей. На этих участках следует ожидать присутствия крупных скоплений примесей, в том числе кластеров. Дефекты типа $\text{Al}_{\text{A+B}}$ и O_2^{3-} , как представляется, локализуются на границе зон дефектности с областями упорядоченной кристаллической структуры. Этот переходный слой может сохранять черты кристаллического строения и иметь ориентацию, близкую к ориентации соседнего кристалла [5]. Поэтому примеси, связанные с дефектами типа $\text{Al}_{\text{A+B}}$ и O_2^{3-} , целесообразно выделить в отдельную подгруппу примесей, которые логично назвать условно рассеянными.

Существование зон, обогащенных рассеянными примесями, предполагалось при разработке двухступенчатой модели изоморфизма [8]. Считалось, что именно из таких зон на второй стадии изоморфизма в кристаллическую структуру кварца диффундируют атомы примесей. Положение зон концентрирования примесей связывалось с поверхностью микроблоков. При этом, допускалось, что толщина переходного слоя достигает размеров одной или нескольких элементарных ячеек. Построение модели основывалось на предположении, что концентрация рассеянных примесей в зонах дефектности столь велика, что их диффузия в области упорядоченной кристаллической структуры кварца существенно не изменяет ее величину.

Первые экспериментальные результаты, подтверждающие существование зон концентрирования рассеянных примесей, были получены в работе [9]. Ее авторы изучали особенности включений в кварце золоторудных месторождений с помощью анализа водных вытяжек методом ICP MS. Установлено, что при дроблении кварца из его матрицы поступают в вытяжку примеси: Al , Ti , Ga , Sc , Zr , Y , REE . Между концентрациями всех перечисленных элементов обнаружена сильная положительная связь. Причем, графики этих зависимостей для каждой пары примесей имеют форму прямых, проходящих через начало координат графического пространства.

Полученные в работе [9] данные позволяют сделать ряд важных выводов, касающиеся характера распределения в кварце рассеянных примесей.

1. Рассеянные примеси локализуются в зонах дефектности кварца. Действительно, в водную вытяжку поступают элементы-примеси, в первую очередь, из дефектных зон, которые в наибольшей степени подвержены растворению.

2. Распределение рассеянных примесей в зонах дефектности подчиняется законам структурной динамики, установленных ранее для изоморфных примесей. Только в этом случае между их концентрациями могут наблюдаться линейные зависимости. Отсюда следует, что механизм захвата дефектами примесей при эндокриптии во многом аналогичен захвату примесей кремниевыми вакансиями при изоморфизме.

3. Структурно-динамическое состояние рассеянных примесей в зонах дефектности равновесное. Об этом свидетельствует факт прохождения графиков зависимостей между их концентрациями через начало координат. Данный вывод вполне ожидаем. В дефектных зонах, где энергия активации диффузии примесей низка, состояние равновесия достигается сравнительно быстро. Структурно-динамическое состояние рассеянных примесей в них описывается прямыми, аналогичными линии 2 на рис. 1.

4. Зоны дефектности, в которых концентрируются рассеянные примеси, располагаются в областях повышенных механических напряжений. В самом деле, зерна кварца при механическом дроблении, главным образом, разрушаются по трещинам, протяженным дислокациям и другим линиям напряжения.

Анализируя состав примесей, обнаруженных в зонах дефектности, нужно отметить, что в него входят Al и Ti, составляющих основную часть изоморфных примесей в кварце. По всей видимости, дефектные зоны и являются источником ионов алюминия и титана, диффундирующих в кристаллическую структуру кварца при термическом воздействии. Наряду с ними в зонах дефектности концентрируются ионы примесей, несовместимые с решеткой минерала.

Окончательно вопрос о возможности существования дефектных зон кварца, обогащенных рассеянными примесями, был решен нами в результате изучения образцов особо чистого кварца Карелии методом электронной микроскопии. Исследования проводились на просвечивающем электронном микроскопе "Technai-12 TWIN".

На рис. 2 изображен снимок фрагмента одной из дефектных зон в образце жильного молочно-белого кварца из месторождения Фенькина Лампи. Видно, что в ней располагаются кластеры примесей различных размеров. Максимальные из них не превышают 100 нм. Кластеры концентрируются в ограниченном пространстве. Это дает право утверждать, что мы видим, действительно, зону дефектности кварца. Можно предположить, что в этой же зоне локализуются и более мелкие структурные дефекты, захватившие ионы примесей.

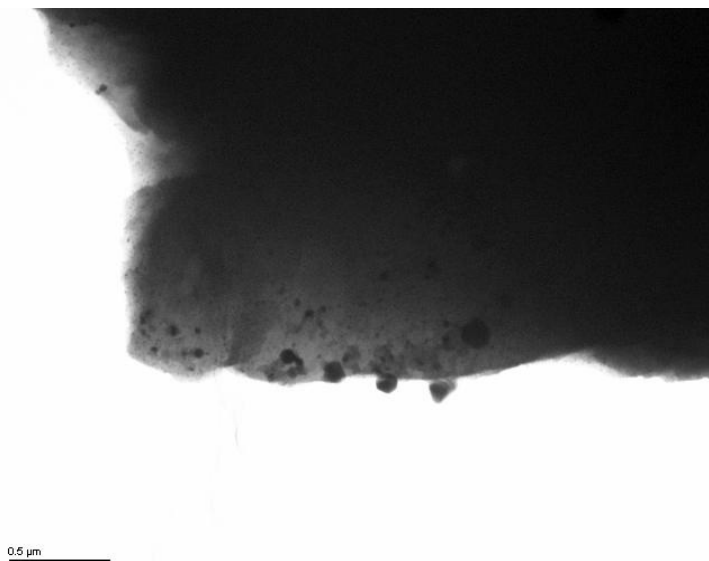


Рис. 2. Электронно-микроскопический снимок на просвет выколка зерна кварца, обогащенного микропримесями. Видна зона концентрации рассеянных примесей и их коагулянтов (более крупные образования)

Теоретическое предсказание существования в кварце зон дефектности, обогащенных рассеянными примесями, экспериментальное подтверждение этого прогноза данными анализа водных вытяжек кварцев золоторудных месторождений и, наконец, непосредственное наблюдение дефектных зон методом электронной микроскопии рассеивают последние сомнения в их существовании. Установленный факт имеет большое значение для исследования физических процессов, протекающих в кварце, и оценки его технологических свойств.

Природа образования дефектных зон с высокой концентрацией рассеянных примесей, возможно, обусловлена пьезоэлектрическими свойствами кварца. В природных условиях кварц подвергается воздействию тектонических процессов, что неизбежно приводит к внутренним механическим напряжениям в минерале. Эти напряжения способны вызывать поляризацию части микроблоков кварца. Один из вероятных механизмов поляризации связан с образованием в кварце структурных дефектов, в частности, с захватом кристаллической решеткой кварца ионов примесей. Например, внедрение ионов Al^{3+} в решетку минерала приводит к появлению избыточного отрицательного электрического заряда. Предполагаемое участие ионов алюминия в поляризации микроблоков кварца ранее отмечалось в работе [10].

Присутствие структурных дефектов можно рассматривать как эффективный инструмент противодействия минерала влиянию тектонических процессов. При механических деформациях кварца эти дефекты за счет взаимодействия друг с другом могут быстро приобрести необходимый заряд и обеспечить поляризацию минерала. Поэтому зоны, в которых они концентрируются в значительных количествах, мы назвали "демпферными".

Определение типов структурных дефектов в демпферных зонах сопряжено с большими трудностями, поскольку многие из них не регистрируются инструментальными методами. Тем не менее, можно предположить, что они обладают высокой активностью. Об этом свидетельствуют высокие концентрации примесей, которые захватываются структурными дефектами. Часть их коагулирует в более крупные образования, что демонстрирует рис. 2.

Результаты проведенных исследований должны учитываться при разработке новых подходов к оценке качества кварцевого сырья.

Во-первых, необходимо принимать во внимание все формы присутствия примесей в кварце (табл. 1). При этом, нужно помнить, что примеси рассеянной и условно рассеянной форм локализируются, преимущественно, в демпферных зонах кварца.

Таблица 1

Формы, области локализации и методы регистрации примесей в кварце.

Примеси	Форма присутствия	Области локализации	Методы регистрации
Изоморфные	Отдельные атомы	Упорядоченная кристаллическая структура	Спектроскопические
Условно рассеянные	Комплексы дефектов	Демпферные зоны	Спектроскопические
Рассеянные	Кластеры	Демпферные зоны	Электронная микроскопия
Флюидные	Молекулы, минералы	Газово-жидкие включения	Термобарогеохимия, электронная микроскопия, газовая хроматография
Минеральные	Минералы	Трещины, межблоковое пространство	Электронная микроскопия

Во-вторых, оценка качества кварцевого сырья должна включать в себя определение содержания изоморфных примесей, характеризующего его предельную чистоту, достижимую после удаления всех других форм примесей.

В-третьих, составной частью оценки должно являться определение подвижности примесей в демпферных зонах.

В-четвертых, следует давать не отвлеченную оценку качества кварцевого сырья, а привязывать сырье к конкретной технологии очистки.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 07-05-00821 и № 08-05-01089).

ЛИТЕРАТУРА

1. Марфунин А.С. Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры в минералах. М.: Недра, 1975. 327 с.
2. Раков Л.Т. Общие закономерности образования структурных дефектов в кварце // Геохимия. 2005. №11. С.1196-1207.
3. Раков Л.Т. Связь структурно-динамического состояния кварца с его генезисом // Теория, история, философия и практика минералогии. Материалы IV Международного минералогического семинара. Сыктывкар, 2006. С. 279-281.
4. Раков Л.Т., Миловидова Н.Д., Моисеев Б.М. Экспрессное определение методом ЭПР содержаний изоморфных примесей в образцах кварцевого сырья. М.:»ВИМС», 1991. 16 с.
5. Раков Л.Т. Рассеянные примеси в кварце // Структура и разнообразие минерального мира. Материалы Международного минералогического семинара. Сыктывкар, 2008. С. 265-266.
6. Maschmeyer D., Niemann K., Hake H.C.A. Two modified smoky quartz centers in natural citrine // Phys. Chem. Minerals. 1980. V. 6. P. 145-146.
7. Бершов Л.В., Марфунин А.С., Сперанский А.В. Новый стабильный радиационный центр в кварце//Изв. АН СССР. Сер. Геол. 1978. №11. С.106-116.
8. Раков Л.Т. Механизмы изоморфизма в кварце // Геохимия. 2006. № 10. С. 1085-1096.
9. Кряжев С.Г., Прокофьев В.Ю., Васюта Ю.В. Геохимические особенности включений в кварце золоторудных месторождений по данным анализа водных вытяжек методом ICP MS // Материалы XIII Международной конференции по термобарогеохимии и IV симпозиума APFIS. Том 1. М.: ИГЕМ, 2008. С. 30-33.
10. Раков Л.Т., Рогожин А.А., Расулов В.А. Активированный комплекс в термообработанном кварце // Кварц-кремнезем. Материалы Международного семинара. Сыктывкар, 2004. С. 237-238.

ВЫБОР МЕТОДОВ ОБОГАЩЕНИЯ КВАРЦА НА ОСНОВЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ И ФОРМ НАХОЖДЕНИЯ В НЕМ ПРИМЕСЕЙ (НА ПРИМЕРЕ УЧАСТКОВ МЕЛОМАЙС И ФЕНЬКИНА-ЛАМПИ)

Скамницкая Л.С., Данилевская Л.А.

ИГ КарНЦ РАН, г. Петрозаводск

Для получения кварцевых продуктов высокой чистоты традиционно используются жильный гранулированный и прозрачный кварц, а также пегматитовый кварц (lasca). Вместе с тем опыт ведущих стран в кварцевой отрасли (США и Норвегии) показывает, что возможно получение высокочистых кварцевых концентратов из нетрадиционных типов кварцевого сырья – кварцсодержащих пород, кварцитов. Получение чистых кварцевых концентратов из данных типов кварцевого сырья является чисто технологической задачей, решаемой на основе детального изучения минералого-петрографических, физико-химических особенностей кварцевого сырья конкретных объектов и подбором технологий обогащения в соответствии с этими особенностями.

В данной работе приводятся результаты минералого-технологических исследований с подбором технологий обогащения кварцевого сырья двух объектов Карелии – жильного интенсивно минерализованного кварца участка Меломайс и жильного молочно-белого кварца месторождения Фенькина-Лампи, которые рассматриваются как нетрадиционные типы кварцевого сырья для получения высокочистых кварцевых концентратов. Для разработки оптимальных схем обогащения кварцевого сырья данных объектов были детально изучены типоморфные признаки кварца, влияющие на его обогатимость: виды, содержание и распределение минеральных примесей, структурно-текстурные особенности породы, содержание и распределение флюидных включений.

Основными предпосылками для рассмотрения данных объектов как потенциальных источников высокочистого кварца стали проведенные ранее исследования по содержанию структурных примесей в кварце различных генетических типов из разных месторождений и проявлений Карелии [1]. Содержание структурных примесей в кварце определяет теоретический предел обогатимости кварцевого сырья, соответственно низкие концентрации структурного Al, Ti, Li, Ge, в частности, в кварце участков Меломайс и Фенькина-Лампи показывают, что основные элементы-примеси в данном кварце связаны с минеральными и газово-жидкими включениями. Получение высокочистых кварцевых концентратов из кварца данных участков теоретически возможно при условии, что будут подобраны соответствующие технологии обогащения.

Структурно-текстурные и минералогические особенности

Участок Меломайс

Данный участок расположен в Калевальском районе Карелии недалеко от г. Костомукша и представляет собой мощную кварцево-жильную зону, залегающую в гранито-гнейсах основания. Кварцевая жила подвергнута интенсивному позднему рассланцеванию, особенно в краевых частях, где наблюдаются тонкие чередующиеся прослои, сложенные мелкозернистым кварцем и эпидот-слюдисто-полевошпатовым материалом. В центральных частях жилы наблюдается чередование, без закономерной последовательности, различных типов кварца: 1 - серого рассланцованного с участками сливного; 2 - массивного серовато-белого с полевым шпатом, имеющего иногда розоватый оттенок; 3 - сливного белого кварца, образующего в основном вытянутые зоны или небольшие жилки.

В результате петрографического исследования шлифов, было установлено, что кварц интенсивно катаклазирован, наблюдаются линейная и брусковидная блочность в зернах кварца, которая местами переходит в мозаичность (рис. 1а). В участках наибольшего катаклаза развита сильная минерализация по трещинам, наблюдается вторичная рекристаллизация кварца с образованием мелкозернистого кварцевого агрегата, приуроченного к трещинам (рис. 1б). Размеры гранул кварца варьируют от 0,1-0,4 мм (полигональные и изометричные зерна с ровными границами и четким погасанием) до 0,45-4,4 мм (крупные изометричные, вытянутые зерна с блоковым, волнистым погасанием).

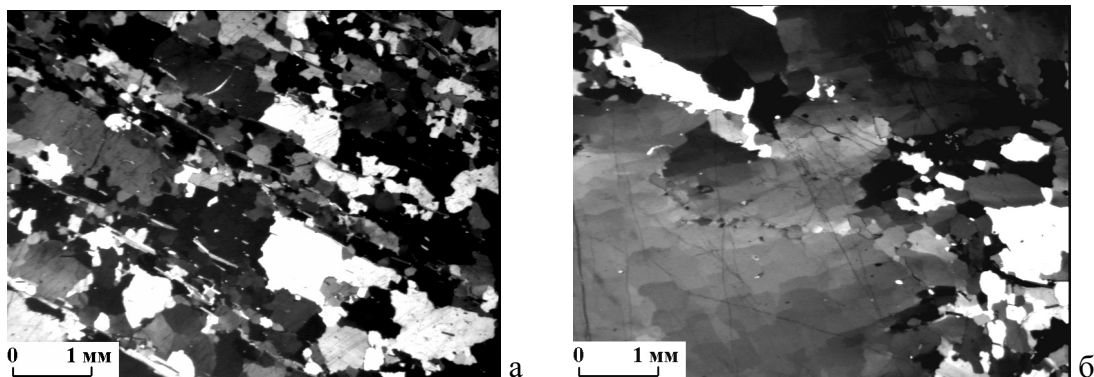


Рис. 1. Структурно-текстурные особенности кварца: а - наложенная минерализация и вторичная рекристаллизация по зонам рассланцевания, б – образование мелкозернистого рекристаллизованного кварца (фото шлифов, николи+)

При минералогических исследованиях кварцевой крупки установлены три разновидности зерен кварца, отличающиеся формой, цветом, газонасыщенностью – молочно белые, прозрачные и сахаровидные. Плоские трещиноватые зерна прозрачного кварца легче раскалываются при измельчении на более мелкие, чем окатанные зерна.

По минеральному составу кварцевая жила довольно однородна, суммарное содержание минеральных примесей варьирует от 1 до 5%. По результатам исследований шлифов кварца на сканирующем электронном микроскопе VEGA II LMU с анализатором INCA Energy 350 (далее Tescan) было установлено, что основные минеральные примеси представлены: мусковитом с высоким содержанием K_2O (в среднем 11%) и несколько повышенным содержанием суммарного железа (около 2,6%); биотитом с довольно высоким содержанием MgO (14%), который часто замещается хлоритом; калиевым полевым шпатом, представленным микроклином и Ва-К-содержащим полевым шпатом (со средним содержанием Ва около 3%) и плагиоклазом двух генераций – более ранним олигоклазом (№ 20), поздним – альбитом (№ 5). В качестве единичных зерен присутствует эпидот, иногда встречаются зерна эпидота с примесью Се (от 1% до 3,5% Se_2O_3) и La (до 1,6%). В качестве акцессорных минералов также встречаются редкие зерна циркона, F-апатита и рутила, который образует включения в хлорите. Минерализация в основном развивается по субпараллельным трещинам и микротрещинам. Минеральные примеси ориентированы в одном направлении, микровключения равномерно распределены в породе, крупные зерна приурочены к трещинам. Границы сростаний полевого шпата с кварцем чаще неровные, заливчатые (рис. 2 а,б). Мусковит образует слабо волнистые чешуйки, прямые пачечки, которые увеличиваются и расщепляются по краям (рис. 2 в,г). Размер чешуек мусковита колеблется, преобладают чешуйки размером 0,1-0,2 мм. Часть мусковита находится в сростании с другими минералами, например, эпидотом (рис. 2 в). Более крупные включения слюды на границах сростаний образуют скопления размером 0,1-0,5 мм.

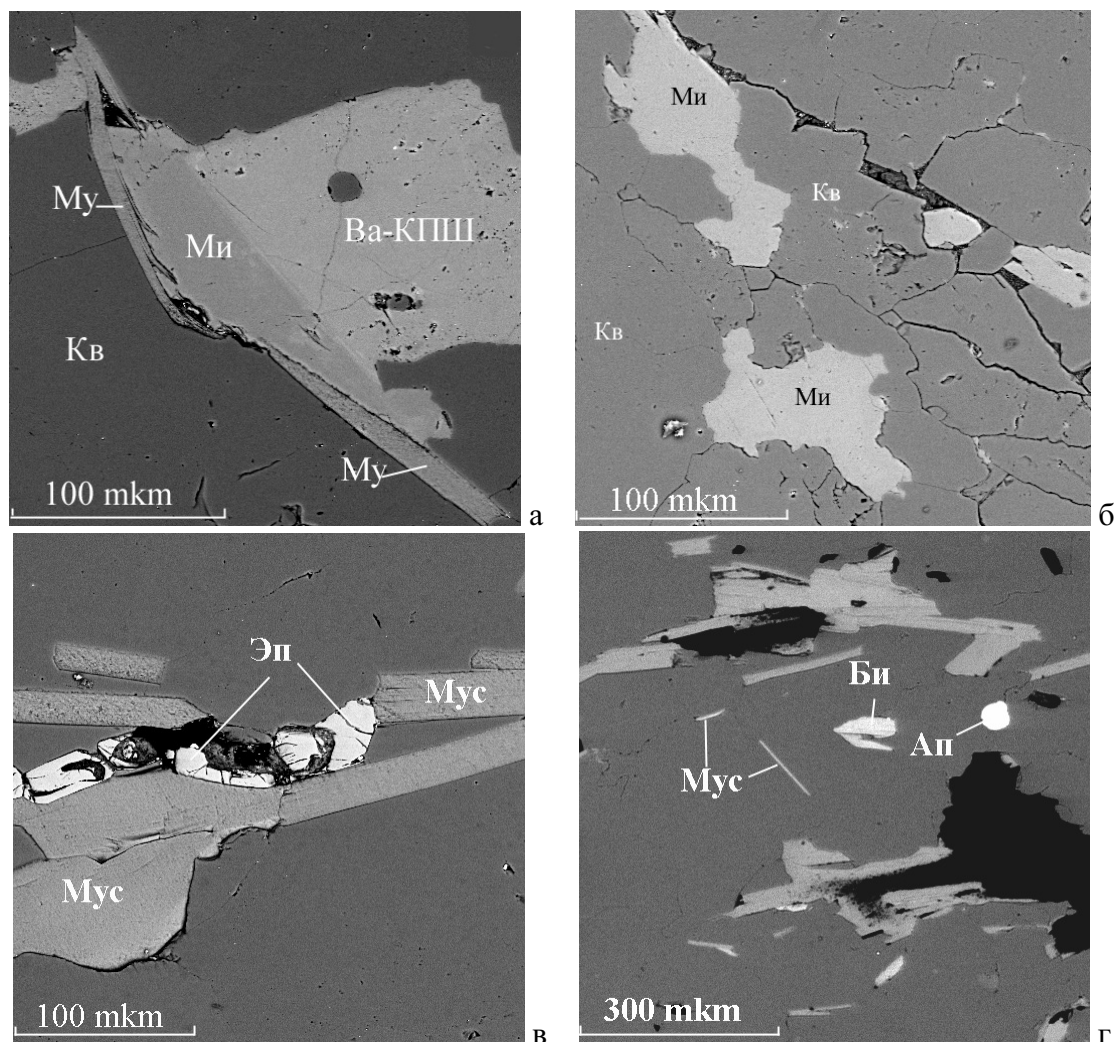


Рис. 2. Основные минералы-примеси в кварце участка Меломайс (фото шлифов, Tescan): а – мусковит, микроклин, Ва-К полевой шпат; б – включения микроклина; в – сростания эпидота с мусковитом; г - включения мусковита, биотита, апатита

В качестве минеральных включений, осложняющих процессы обогащения, могут быть заключенные внутри крупных зерен микровключения: трещиноватого и неоднородного микроклина (8 мкм), плагиоклаза 1-ой генерации (олигоклаза до 10 мкм), мусковита (5-7 мкм) и биотита (4-5 мкм), которые чаще приурочены к микротрещинкам внутри зерен, а также единичные включения эпидота и апатита (до 5-7 мкм) внутри зерен кварца до 5-7 мкм (рис. 3).

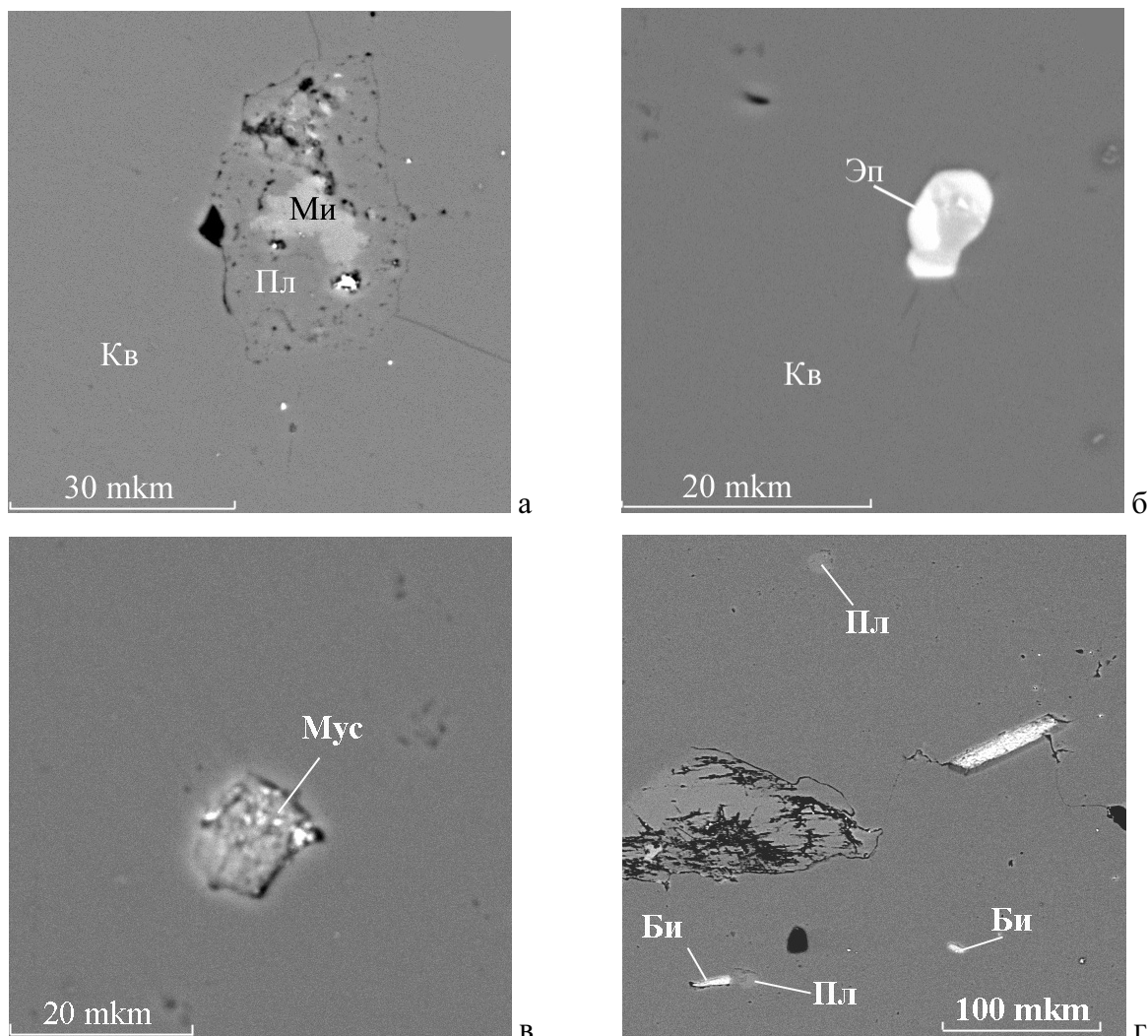


Рис. 3. Микровключения в кварце участка Меломайс (Tescan): а – микроклин, плагиоклаз (альбит); б – эпидот; в – мусковит; г – плагиоклаз (олигоклаз), биотит

Повышенное содержание суммарного железа (около 2,6%) в мусковите и довольно высокое содержание магния в биотите, обусловили повышенную магнитную восприимчивость ($1,3 - 502,5 \cdot 10^{-5}$ ед СИ) и диэлектрическую проницаемость кварца (2,5-8,4 ϵ). Приуроченность минеральных включений к микротрещинкам внутри зерен кварца позволяет надеяться на возможность их извлечения при обогащении.

Участок Фенькина-Лампи

Данный участок расположен в Медвежьегорском районе и представлен двумя крупными жилами, вмещающими породами для которых служат полевошпат-кварцевые песчаники и карбонатизированные песчано-глинистые сланцы.

В пределах кварцевых жил макроскопически было установлено несколько разновидностей кварца, которые образуют небольшие зоны и участки [2, 3]: I - молочно-белый крупно-гигантозернистый, II - серовато-белый средне-крупнозернистый, III - светло-серый средне-крупнозернистый, IV - серый средне-крупнозернистый, кавернозный. Кварц в основной массе непрозрачный из-за большого количества газово-жидких включений, которые образуют густую сеть и придают кварцу молочно-белую окраску.

Первичные зерна кварца образуют крупные вытянутые индивиды размерами 1-3 см (рис. 4а). В пределах кварцевых тел развита сеть вторичных прожилков с мелкозернистым, более прозрачным кварцем, которые приурочены к вторичным трещинам, иногда образующим занорыши. В данных трещинах и занорышах развиваются кристаллы кварца часто в ассоциации с хлоритом и кальцитом,

иногда хлорит оталькован. Кристаллы в основном мелкие (0,3-1 см), хорошо ограненные, полупрозрачные, но встречаются более крупные (до 3-5 см) обычно хуже ограненные, мутные, с примазками и корками хлорита на гранях.

Наряду с образованием вторичных трещин в кварце проявились процессы пластической деформации, фрагментации и частичной рекристаллизации. В результате микроструктура породы может меняться от фрагментарной (рис. 4 б), проявленной в первичных крупных зернах кварца, до мозаичной с изрезанными лапчатыми контурами (рис. 4 в). Наблюдаются также факелы и пластинки деформаций и пересекающиеся полосы деформаций. Вблизи трещин с вторичным кварцем зерна кварца характеризуются гранобластовой равновесной структурой (рис. 4 д).

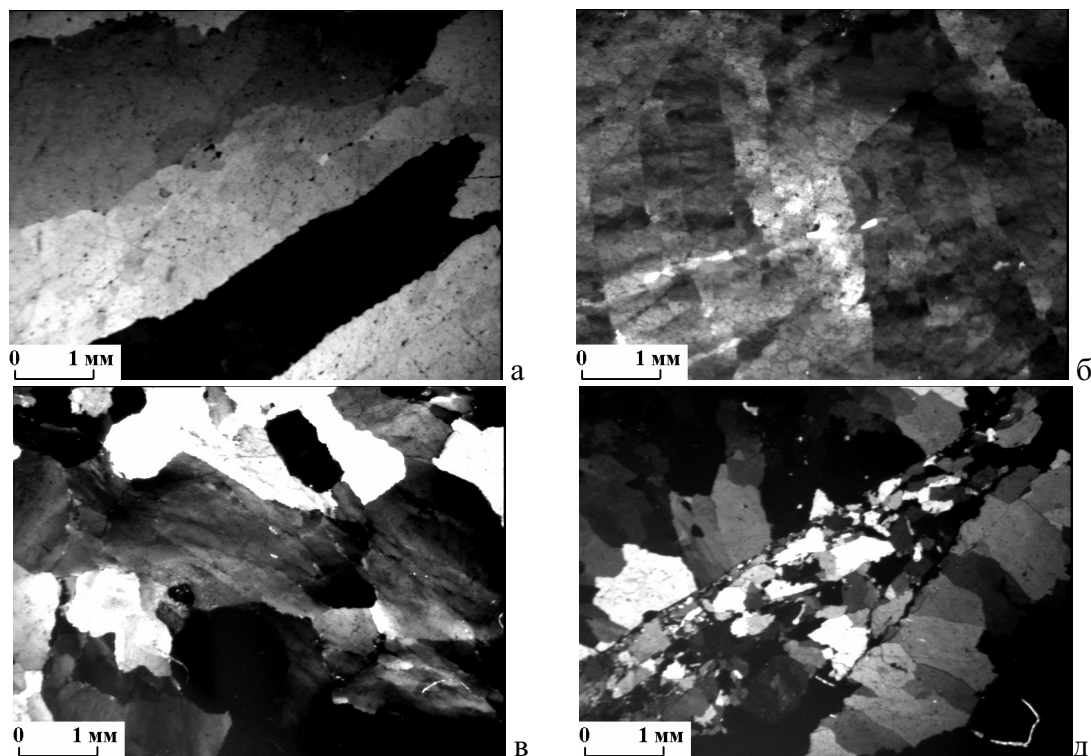


Рис. 4. Микроструктура кварца участка Фенькина-Лампи (фото шлифов, николи +): а – первичные вытянутые зерна кварца; б – фрагментарная микроструктура; в - мозаичная структура с изрезанными лапчатыми контурами зерен и микроблокованием; д – гранобластовая микроструктура вблизи прожилков с вторичным кварцем

При микроскопических исследованиях кварцевой крупки в пределах различных типов кварца выявлено от двух до четырех разновидностей зерен кварца, отличающихся цветом, размерами, газонасыщенностью и микротрещиноватостью зерен (табл. 1).

Таблица 1

Содержание разных типов зерен в различных типах кварца участка Фенькина-Лампи

Разновидность и кварца	Тип зерен	Содержание по типам кварца, %			
		I	II	III	IV
1	Белые, непрозрачные	$\frac{3-100}{38,00}$	$\frac{0-99,5}{29,88}$	$\frac{40-100}{81,60}$	$\frac{100}{100}$
2	Прозрачные	$\frac{0-97}{47,0}$	$\frac{0-96}{36,69}$	$\frac{0-55}{16,80}$	-
3	Полупрозрачные	-	$\frac{0-100}{32,85}$	-	-
4	Сахаровидные	-	$\frac{0-5}{0,54}$	$\frac{0-5}{1,60}$	-

Примечание: в числителе приведена вариация “минимум-максимум”, в знаменателе – среднее содержание

Количественное соотношение типов зерен определяет качество конечного концентрата. Кварц 1-го типа более крупный (средний размер зерен 0,1-0,5 мм), матовый, часто по трещинкам содержит тонкие вроски серицита. Преобладание более мелкого (0,04-0,2 мм), прозрачного кварца 2-ого типа, как правило, содержащего

мало минеральных примесей, благоприятно сказывается на качестве кварцевых концентратов, однако значительная часть кварца этого типа при подготовке к обогащению теряется со шламами (фракция менее 0,1 мм). Сахаровидный кварц, размеры зерен которого в агрегате составляют ~0,05 мм, (иногда до 0,1-0,2 мм), присутствует в пробах кварца II и III природных типов. Его количество не превышает 5% и существенной роли из-за малых размеров он не играет.

Петрографическое изучение кварца показало, что твердые минеральные примеси в кварце всех типов представлены в основном кальцитом, хлоритом, иногда внутри зерен хлорита встречаются реликтовые участки флогопита, также присутствует мусковит с высоким содержанием Fe и Mg, в качестве акцессорных встречаются F-апатит (иногда с примесью W), рутил, циркон (иногда с примесью Ir), а также в единичных редких зернах магнетит и титаномагнетит. Общее количество минералов-примесей не велико и не превышает 0,3-0,5%. Основная минерализация кварца приурочена к трещинам и микротрещинкам.

Кальцит образует трещиноватые кристаллы с заливчатыми границами и тонкие ветвящиеся прожилки, в основном в межзерновом пространстве, иногда встречаются мелкие зерна кальцита внутри зерен кварца (рис. 5 а). Размер зерен кальцита от 0,1-0,5 мм, микровключения – 10 мкм. Хлорит наблюдается в виде небольших скоплений чешуйчатых агрегатов размерами 10-80 мкм, иногда в сростании с кальцитом. Мусковит образует небольшие агрегаты мелких чешуек, иногда отдельные тонкие лейсточки (рис. 5 в). Размер – от 5 до 40 мкм. Акцессорные минералы в основном приурочены к трещинкам (рис. 5 г).

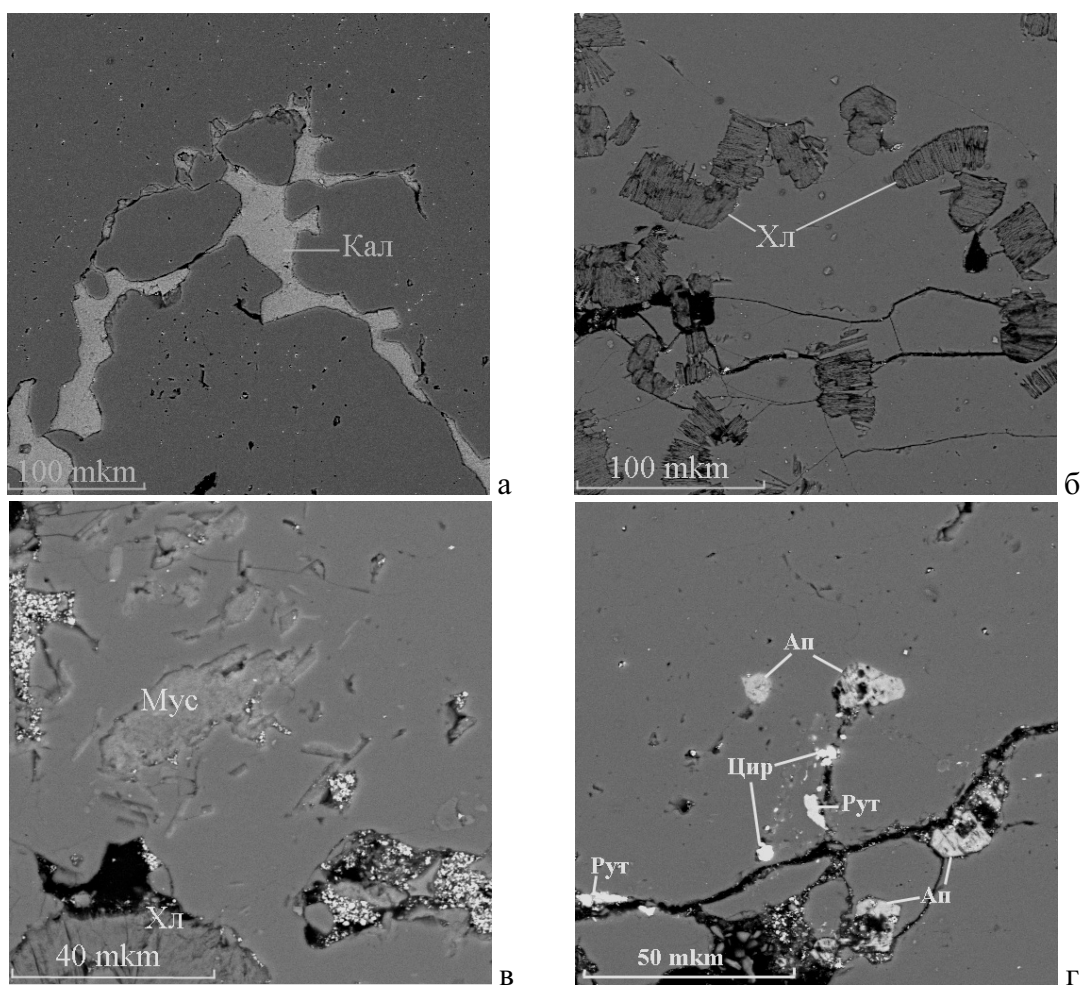


Рис. 5. Минеральные включения в кварце участка Фенькина-Лампи (Tescan): а – кальцит, б – хлорит, в – мусковит, хлорит, г – акцессорные апатит, рутил, циркон

Микровключения в кварце данного участка, которые могут осложнять процессы обогащения, представлены в основном тончайшими чешуйками мусковита, хлорита (размерами 1-5 до 20 мкм), иногда встречающимися мелкими включениями кальцита, единичными редкими зернами циркона (1-2 мкм), апатита и мелкими зернами турмалина (близкого к дравиту) (4-5 до 10 мкм), находящимися внутри зерен кварца.

Как правило, микровключения, как и основные минеральные примеси, приурочены к микротрещинкам или находятся вблизи трещин.

Изучение кварца и минералов-примесей на сканирующем микроскопе Tescan позволило установить морфологию и состав основных минеральных примесей, которые теоретически могут быть наследованы кварцевой крупкой при неполном удалении минералов в процессах обогащения.

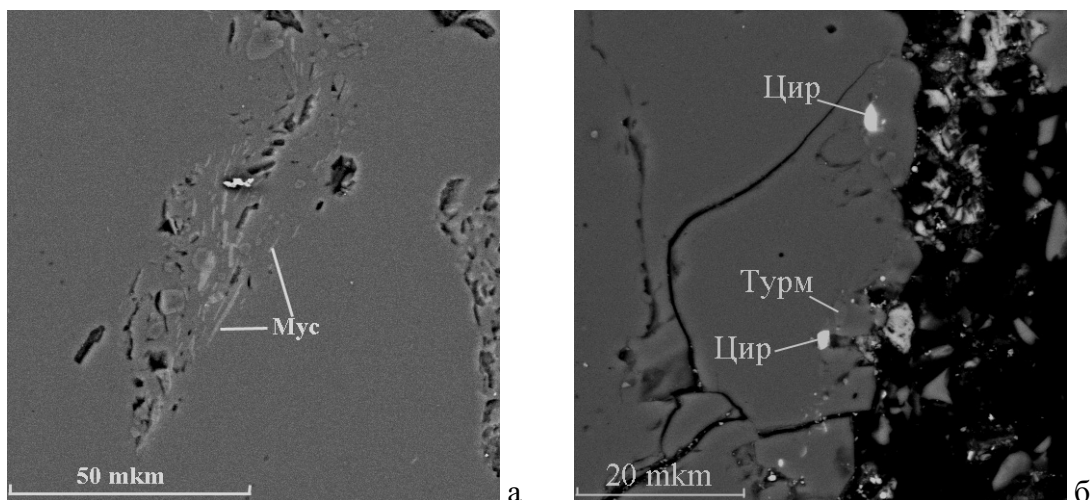


Рис. 6. Микровключения в кварце участка Фенькина-Лампи: а – мусковит, б – циркон, турмалин

Состав (по содержанию основных оксидов) макро- и микро-минеральных включений в кварце участков приведен в таблице 2.

Таблица 2

Содержание основных оксидов в минералах-примесях в кварце участков Меломайс и Фенькина-Лампи, (%)

Включения	Минералы	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	K ₂ O	TiO ₂	FeO+ Fe ₂ O ₃	ZnO	BaO
Меломайс											
Макро	Мусковит	0.13	1.76	32.22	50.97		11.07	0.05	2.33		
	Микроклин	0.24		17.54	66.44		15.77				
	Ва-К-полевоы шпат	0.41		18.46	63.92		14.41			0.01	2.81
	Плаггиоклаз (альбит)	11.12		19.04	69.42	0.39					
	Биотит		14.77	16.96	40.67		8.18	0.96	14.42		
	Хлорит		19.99	19.33	32.79		0.18	0.04	21.4		
Микро	Плаггиоклаз(олигоклаз)	9.18		21.89	64.83	4.04	0.02				
	Мусковит	0.09	1.65	31.51	51.75		11.06	-	2.12		
	Биотит		14.99	15.38	45.41		8.87	1.24	14.13		
	Эпидот			20.96	41.13	23.09		0.12	14.6		
	Рутил							100			
Фенькина-Лампи											
Макро	Хлорит		27.86	18.38	29.14				6.15		
	Кальцит					56,0					
Микро	Турмалин	2.64	9.53	27.94	39.73	0.44		0.14	5.40		
	Хлорит		27.42	18.45	29.21				6.15		
	Биотит (реликтовый)	9.30	23.77	45.85	45.85		8.44		4.21		
	Кальцит					56,0					
	Мусковит	0.11	3.13	23.90	54.85		10.50	0.23	3.92		
	Рутил							100			

Как видно из табл. 2, по химическому составу микро- и макро-минеральные включения в кварце участка Меломайс отличаются незначительно: мелкодисперсные включения мусковита не содержат примеси TiO₂, чуть меньше содержат оксидов Fe, Mg, Na; микро- и макро-минеральные включения биотита и хлорита очень близки по составу. Единственное существенное отличие наблюдается в плаггиоклазе – микровключения плаггиоклаза внутри зерен кварца представлены олигоклазом, с более высоким содержанием кальция, более крупные макровключения плаггиоклаза, развивающиеся по трещинам, представлены альбитом.

В кварце участка Фенькина-Лампи состав микро- и макровключений хлорита и кальцита практически не отличается. Характерной особенностью включений хлорита является отсутствие примеси TiO₂, низкое содержание оксидов железа и повышенное содержание оксида магния. Мусковит микровключений характеризуется высоким содержанием оксидов железа (3,92%) и MgO (3,13%).

Изучение закономерностей распределения и форм нахождения в кварце минеральных примесей позволили установить основные химические элементы, которые теоретически могут привноситься в кварцевые концентраты из минеральных включений при обогащении (по убыванию):

- Для кварца участка Меломайс – Al, K, Na, Fe, Mg, Ti, Zn, Ba, а также P, Zr.
- Для кварца участка Фенькина-Лампи – Al, Ca, Mg, Fe, K, Na, Ti, а также P, Zr, В.

Низкое содержание структурных примесей (Al, Ti-Li, Ti-Na, Ti-H, Ge) в кварце Меломайс и Фенькина-Лампи (6,5-6,6 ррт и 5,4-6,4 ррт соответственно) позволяет говорить о высоком потенциале самого кварца, как химически чистого.

Обогащаемость кварца

По степени обогащения кварца и качеству конечного продукта в соответствии с ТУ 5726-002-11496665-97 для плавки прозрачного кварцевого сырья различают:

- Концентраты промежуточной чистоты (предварительное обогащение)
- Концентраты высокой чистоты (глубокое обогащение)
- Концентраты ультравысокой чистоты (суперглубокое обогащение)

Технология получения кварца промежуточной чистоты (рис. 7) ориентирована на обогащение крупки размером 0,5(0,4)-0,1мм и включает постадийную магнитную сепарацию на сепараторах с напряженностью магнитного поля до 1000кА/м, позволяющую удалять примеси магнитных и слабомагнитных минералов и их сростки с кварцем. Последующая доочистка в соляной кислоте направлена на удаление пленочных примесей, чаще всего связанных с наноразмерными поверхностными образованиями гидрооксидов железа, марганца, карбонатов, аморфной фазы кварца, а так же адгезией глинистых частиц.

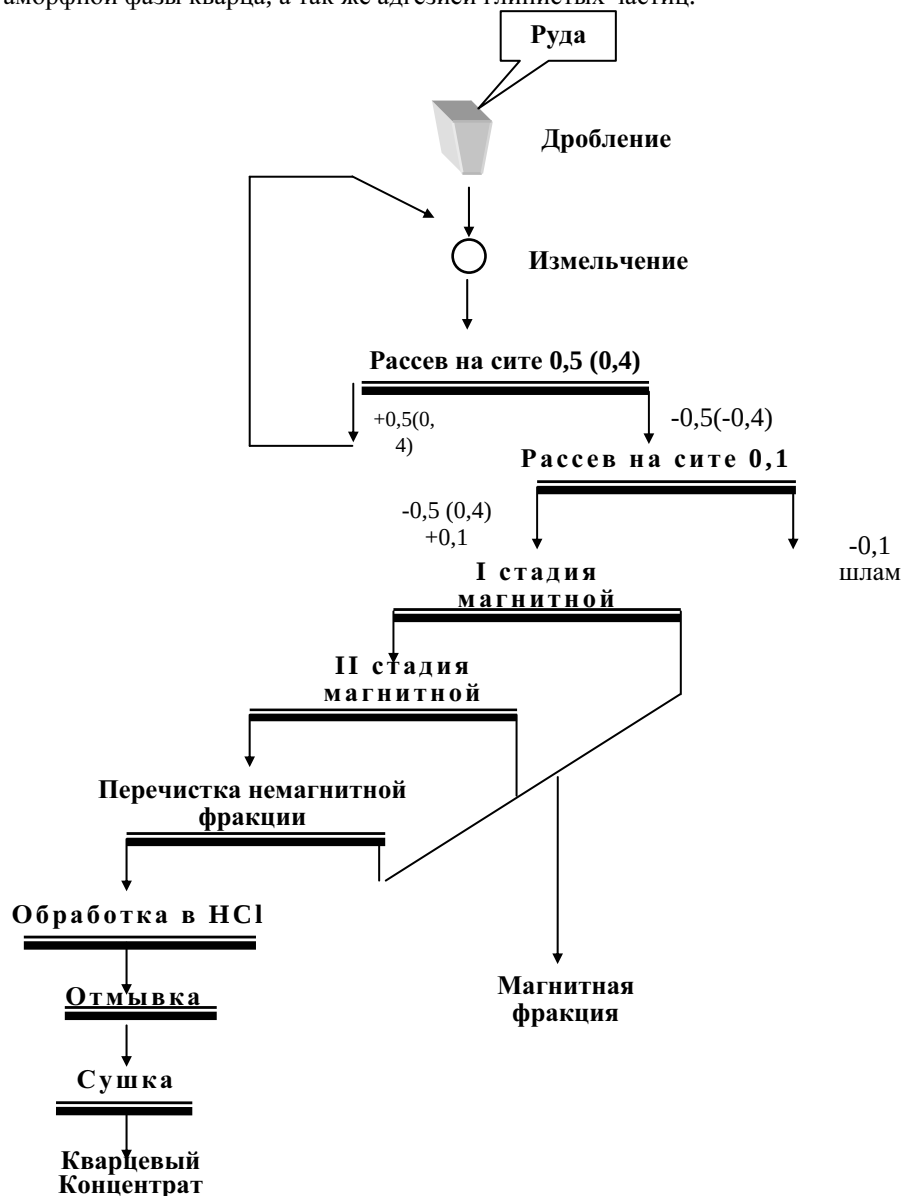


Рис. 7. Традиционная схема обогащения кварца с получением кварцевого концентрата промежуточной чистоты

При обогащении наименее загрязненного минеральными примесями кварца жилы Фенькина-Лампи по схеме, приведенной на рис. 7, наблюдается неравномерная очистка кварца от примесей - суммарное количество элементов-примесей в концентрате возрастает от первого к третьему типу кварца (рис. 8).

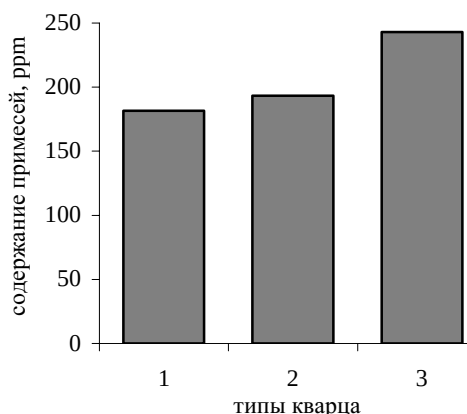


Рис. 8. Усредненное суммарное содержание элементов-примесей по типам

По степени обогащения полученные концентраты соответствуют кварцу промежуточной чистоты (предварительное обогащение). Основная масса вредных примесей связана с Na, Al, K и Ca (табл. 3).

Таблица 3

Содержание элементов в концентратах по типам кварца жилы Фенькина-Лампи

Тип	Содержание элементов, ppm												
	Al	Fe	K	Na	Ti	Li	Ca	Mg	Cu	Cr	Mn	Ni	Co
I	$\frac{28-63}{46,4}$	$\frac{4,3-19,7}{10,7}$	$\frac{18,5-39}{26,8}$	$\frac{37,5-80,3}{71,1}$	$\frac{0,5-1,2}{0,7}$	$\frac{0,2-0,8}{0,4}$	$\frac{14-38}{22,1}$	$\frac{3,3-3,8}{3,6}$	0,2	0,8	0,3	1	$\frac{152,9-192,5}{184,7}$
II	$\frac{28-62}{42,8}$	$\frac{3,6-17}{8,6}$	$\frac{13-47}{29}$	$\frac{40-112}{75}$	$\frac{0,2-5,7}{1,6}$	$\frac{0,2-0,6}{0,3}$	$\frac{13-42}{24}$	$\frac{2-43,8}{9,3}$	0,2	0,9	0,6	1	$\frac{138,7-257,7}{193}$
III	$\frac{12,5-115}{59,3}$	$\frac{2-26,8}{20,6}$	$\frac{15-79,5}{32,4}$	$\frac{61-92,8}{74,5}$	$\frac{0,2-15,3}{4,0}$	$\frac{0,2-0,8}{0,5}$	$\frac{18,5-40}{26,8}$	$\frac{1,7-50,3}{39,7}$	0,2	1	0,7	1	$\frac{116,7-450,1}{261,6}$

Анализы сделаны в лабораториях ВНИИСИМС (г. Александров), Tatsumori Corp. (Япония). В числителе – разброс значений, в знаменателе – среднее, I – 5 проб, II – 12 проб, III – 6 проб

Наиболее загрязнены концентраты, полученные при обогащении кварца III типа, для которых характерно присутствие значительных количеств Mg (39,7 ppm в среднем, при колебаниях от 1,7 до 50,3), что обусловлено по всей видимости присутствием мелкодисперсного хлорита внутри зерен кварца, для удаления которого необходима другая технология. Значительный разброс содержаний элементов-примесей в пределах каждого из типов кварца объясняется неоднородностью кварца. В целом, для жилы Фенькина-Лампи обогащение целесообразно вести раздельно для разных типов кварца.

Обогащение кварца жилы Меломайс по аналогичной схеме (рис. 7), позволило получить концентраты по чистоте соответствующие предварительной стадии обогащения, сопоставление которых по технологическим показателям дает основание говорить о стабильности состава и свойств исходной породы и возможности обогащения природных типов по единой технологии (рис. 9). Это связано со структурными особенностями кварца, обеспечивающими селективное раскрытие минералов при измельчении (табл. 4).

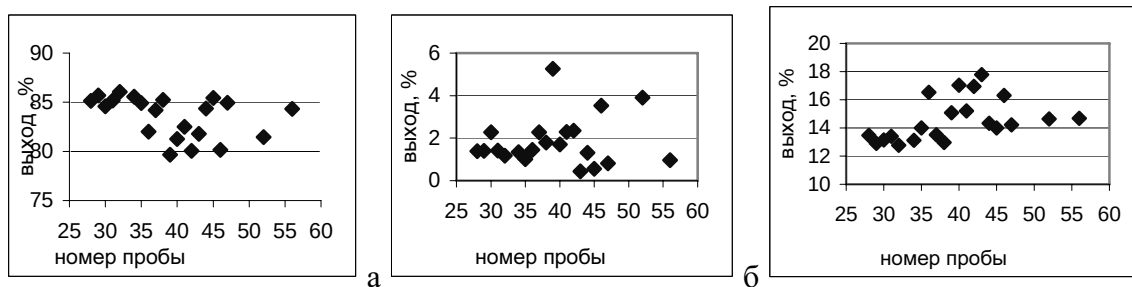


Рис. 9. Изменение технологических показателей в контуре выбранного участка: а) выход кварцевой крупки после магнитной сепарации, б) выход магнитной фракции, в) выход шлама

Таблица 4

Распределение минералов-примесей в измельченном кварце укрупненной сборной пробы 1/2008 участка Меломайс

Фракция, мм	Содержание минералов, %				
	Мусковит	Кварц	Полевой шпат	Хлорит	биотит
+0,5	0,4	99,6	Ед.	Ед.	Ед.
0,5-0,4	0,2	99,7	Ед.	0,1	Ед.
0,4-0,315	0,2	99,7	Ед.	0,1	Ед.
0,315-0,25	0,2	99,2	Ед.	0,2	0,4
0,25-0,16	1,1	98,7	Ед.	Ед.	0,2
0,16-0,1	1,4	97,1	1,0	0,1	0,4
0,1-0,063	7,2	90,8	1,2	0,5	0,5
-0,063	3,5	91,5	0,5	0,5	1,0

Кварц в классах крупнее +0,315 мм составляет 99,7%, уменьшаясь в мелких классах (0,09-0,063 мм и 0,063-0 мм) до 90,8 и 91,5 соответственно. Минеральные примеси – мусковит, полевой шпат, хлорит, концентрируются в классе менее 0,1 мм. При измельчении до крупности 0,5 мм, основная часть минералов-примесей, приуроченных к микротрещинкам внутри зерен кварца, вскрывается и удаляется при обеспыливании - слюды на 56%, полевой шпат на 55%. Содержание элементов-примесей в обогащенной кварцевой крупке довольно высокое (табл. 5).

Таблица 5

Содержание элементов-примесей в кварце предварительной стадии обогащения (проба 1/2008, участок Меломайс)

Содержание элементов, ppm											
Al	Fe	K	Na	Ti	Li	Ca	Mg	Cu	Cr	Mn	Сумма
86	4,89	32,0	4,96	1,3	0,86	3,51	3,61	0,05	0,01	0,1	137,29

Кварц в концентрате находится большей частью в виде обломков различной формы. Изредка присутствуют зерна кварца с примазками полевых шпатов, развитых по заливчатым границам срастаний и не раскрывшихся при измельчении. Наблюдаются единичные зерна кварца с бурой сыпью гидрооксидов железа.

Следовательно, для кварца жил Меломайс и Фенькина Лампи, полученные данные по очистке крупки размером 0,5-0,1 мм соответствуют предварительной стадии обогащения и являются предельно достижимыми.

Для кварца жилы Меломайс, значительно загрязненного примесями, характерна более легкая обогатимость на предварительной стадии.

Очистка кварца на крупке меньшего размера (крупностью 0,315-0,1мм) по технологической схеме глубокого обогащения (рис. 10), используемой для очистки жильного кварца месторождения Додо, выполнена в ОАО «Полярный кварц». Обогащение крупки включало пятикратную магнитную сепарацию в полях высокой интенсивности (до 1280кА/м), выщелачивание в азотной кислоте, двойное выщелачивание в плавиковой кислоте, с отмывкой в деионизированной воде. При обогащении по технологии ОАО «Полярный кварц» количество примесей в кварце жил Меломайс и Фенькина Лампи снижается (табл. 6).

Таблица 6

Качественная характеристика кварцевых концентратов глубокого обогащения

Элементы	Содержание элементов-примесей, ppm					
	Меломайс			Фенькина-Лампи		
	миним	макс	среднее	миним	максим	среднее
Al	33	64	48	19	20	19,5
B	0,1	0,14	0,11	0,45	0,62	0,54
Ca	2,33	3,24	2,79	11-	12	11,5
Sr			0,08	0,19	0,20	0,20
Zn			0,049	0,10	0,13	0,12
B			0,1	0,13	0,37	0,25
Ni			0,013	0,013	0,014	0,014
Cr	0	0,04	0,2	0,012	0,017	0,15
Ge	0,07			0,3	0,33	0,31
Cu	0,04	0,14	0,08	0,03	0,08	0,06
Fe	3,25	5,84	4,66	0,74	0,81	0,78
K	12,14	28,67	20,83	14	15	14,5
Na	3,8	4,4	4,0			57
Mg	1,96	5,25	3,11	0,42	0,49	0,46
Mn	0,04	0,08	0,06	0,18	0,35	0,27
Ti	0,43	1,30	1,02	0,15	0,20	0,18
Zr	0,09	0,54	0,29	0,023	0,043	0,033
P			≤0,7			≤0,2
Co			≤0,01			≤0,01
Сумма примесей	59,21	109,29	85,2			108,1

Среди элементов-примесей в кварцевых концентратах из жилы Меломайс доминируют Al, K, Fe, Na и Mg при среднем суммарном содержании примесей - 85,2 ppm. По всей видимости, это связано с присутствием микровключений биотита, мусковита и полевых шпатов в зернах кварца, не раскрывшихся в процессе технологической обработки крупки размером 0,315-0,1мм.

В кварце Фенькина Лампи после обогащения крупки размером 0,315-0,1мм кварц содержит до 110 ppm примесей, среди которых доминируют Na (53%), K (18%), Ca (12%).

Выполненные ранее исследования кварца данных участков под микроскопом по общепринятой методике (подсчет по шлифам [4]) показали, что неоднородность состава кварца в значительной мере связана с флюидными включениями (жидкими, газовой-жидкими, газовыми и жидко-кристаллическими и др.), являющимися следствием процесса перекристаллизации [2]. Сравнение кварца исследуемых участков по газонасыщенности показывает значительные отличия. Для кварца участка Меломайс характерна невысокая средняя плотность включений - $3,38 \times 10^5 \text{ см}^{-2}$, что незначительно превышает газонасыщенность перекристаллизованного, гранулированного кварца и значительно ниже таковой у молочно-белого жильного кварца.

Флюидные включения имеют разные размеры, расположены хаотично, либо приурочены к микроскопическим трещинкам залечивания, либо образуют небольшие ореолы на границах зерен и вблизи минеральных включений.

Присутствуют как жидко-газовые включения с различным процентным содержанием газовой фазы, так и трехфазные включения с твердой фазой (рис. 11).

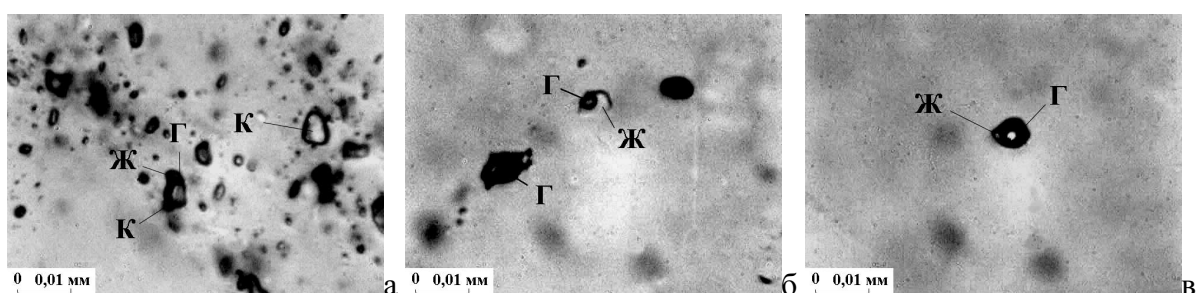


Рис. 11. Газово-жидкие включения в кварце участка Меломайс: а - включения водных растворов с твердой фазой, б – микротрещины с включениями с разным содержанием газовой фазы, в - единичные существенно-газовые

Флюидные включения в кварце жилы Фенькина-Лампи образуют густую сеть по различным трещинам залечивания и зонам дислокаций, участкам регенерации зерен кварца (рис. 12). Плотность включений довольно высокая - $10,66 \times 10^5 \text{ см}^{-2}$. Состав флюидных включений сложный, присутствует газовая, жидкая и кристаллическая фазы.

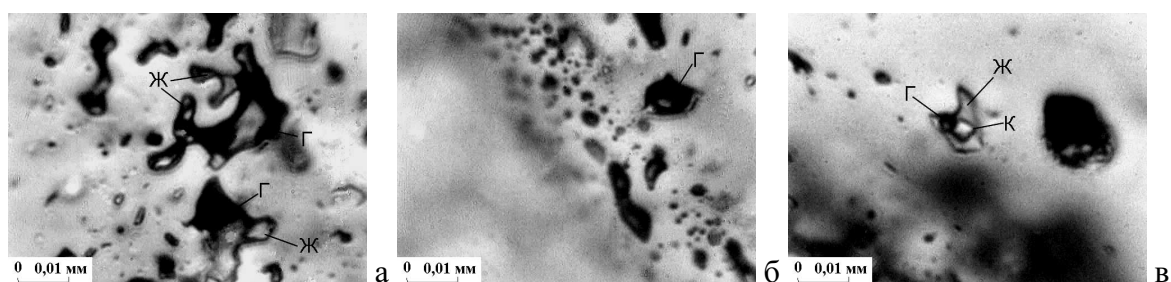


Рис. 12. Включения в кварце жилы Фенькина-Лампи: а, б - существенно-газовые включения по трещинам залечивания в местах катаклаза и регенерации зерен кварца, в - вторичные многофазные включения с твердой фазой

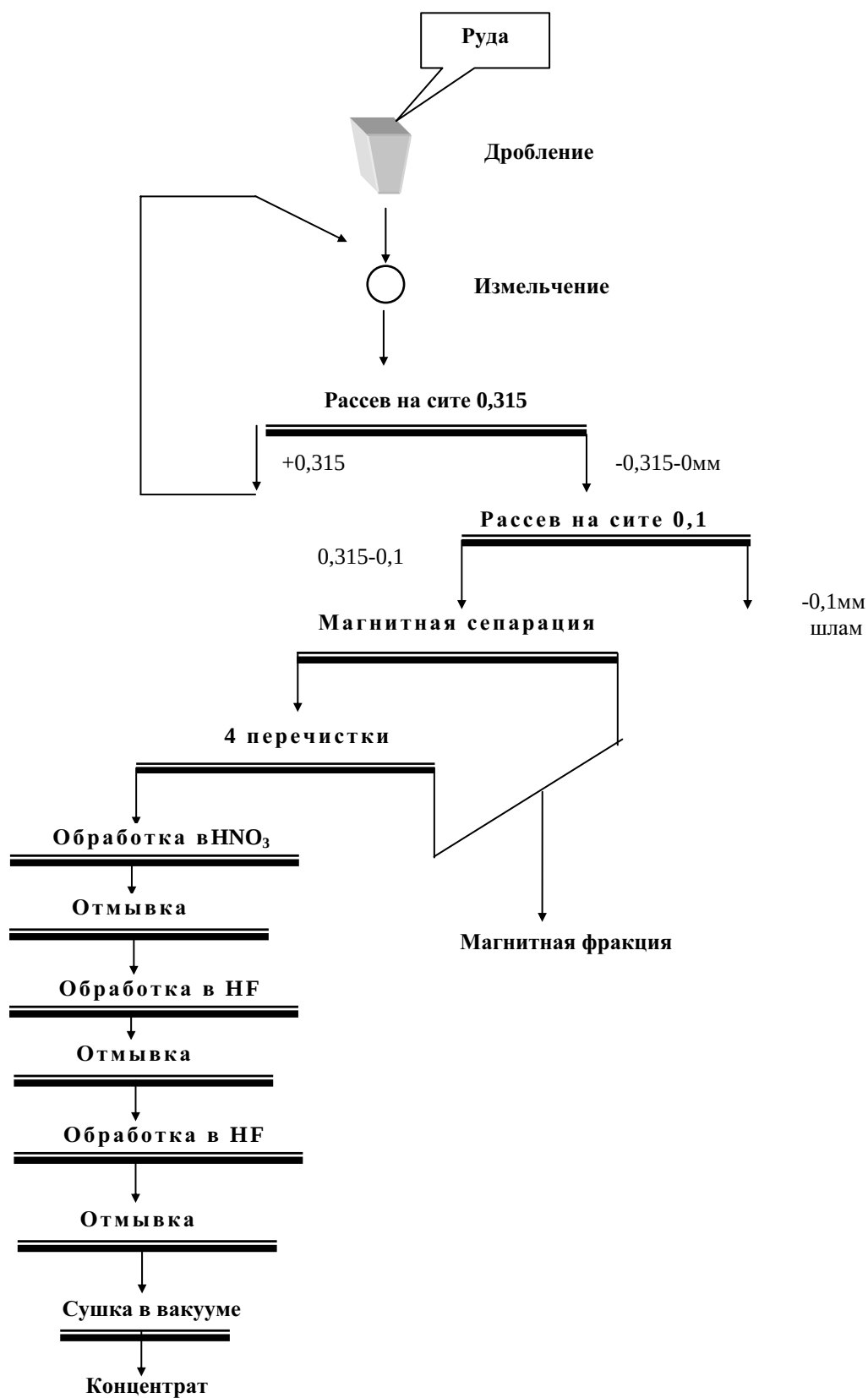


Рис. 10. Схема глубокого обогащения кварца в лаборатории ОАО «Полярный кварц»

Распределение флюидных включений в кварце участка Фенькина-Лампи по крупности позволяет говорить о возможности удаления в процессе измельчения части крупных включений [2]. По литературным данным и собственному опыту изучения состава флюидных включений в кварце, установлено, что состав флюидных включений характеризуется широким набором химических элементов, среди которых преобладают: натрий 77-361 мг/л, калий 51-420 мг/л, кальций 1-19 мг/л, магний 0,6-16 мг/л. Приведенные данные показывают, что флюидные включения вносят существенный вклад в состав элементов-примесей в кварцевых концентратах, особенно заметный в кварце участка Фенькина-Лампи.

Таким образом, на стадии глубокого обогащения качество кварца жилы Меломайс определяется эффективностью удаления минеральных микропримесей, а из кварца жилы Фенькина Лампи в значительной степени определяется флюидными включениями. Мелкие включения ($<0,005$ мм), оставаясь в кварце, ухудшают его качество и определяют предел обогатимости традиционными методами.

Выводы

Кварцевое сырье каждого участка (Меломайс, Фенькина-Лампи) обладает индивидуальным набором типоморфных признаков (текстурно-структурных, минеральных и газовой-жидких включений, структурных примесей), которые обусловлены геологическими условиями формирования.

Выбор технологий глубокого обогащения кварца должен быть основан на детальном изучении его типоморфных признаков. Для кварцевого сырья выбранных участков необходим подбор определенных схем обогащения, где важным этапом являются использование нетрадиционных методов, адаптированных к конкретным характеристикам кварца.

ЛИТЕРАТУРА

1. Данилевская Л.А., Раков Л.Т. Структурные примеси в кварце как важный критерий оценки качества кварцевого сырья и прогноза его технологических свойств // Матер. Первого Российского семинара по технологической минералогии. «Результаты фундаментальных и прикладных исследований по разработке методик технологической оценки руд металлов и промышленных минералов на ранних стадиях геологоразведочных работ». Петрозаводск КарНЦ РАН: 2006. С. 119-124.
2. Данилевская Л.А., Гаранжа А.В. Месторождение жильного кварца Фенькина-Лампи: геолого-минералогические аспекты формирования, типоморфные свойства и оценка качества // Геолого-технологические исследования промышленных минералов Фенноскандии. Петрозаводск КарНЦ РАН: 2003. С. 29-38
3. Данилевская Л.А., Сканническая Л.С., Щитцов В.В. Кварцевое сырье Карелии. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2004. 226 с
4. Вертушков Г.Н., Емлин Э.Ф., Синкевич Г.А. и др. Жильный кварц восточного склона Урала, ч. 1 (методы исследования). Свердловск: Изд. Свердл. Горн. инст., 1969. 100 с.

ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ АНОРТОЗИТОВ – СЫРЬЯ МНОГОЦЕЛЕВОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Бубнова Т.П., Гаранжа А.В.

ИГ КарНЦ РАН, г. Петрозаводск

Анортозит - наиболее общее и употребляемое название практически мономинеральной плагиоклазовой породы семейства габброидов, состоящей из основного, реже среднего плагиоклаза. Котозерское проявление анортозитов привлекает внимание как источник нетрадиционного плагиоклазового сырья многоцелевого назначения. Оно расположено в Лоухском районе Карелии, близ ж. д. ст. Котозеро на площади развития образований беломорского комплекса Беломорского подвижного пояса. Геолого-технологическая оценка позволила среди измененных в различной степени анортозитов выделить участок, представляющий практический интерес [1], который сложен неизменными (слабоизмененными) и метаанортозитами (таблицы 1, 2). Для обогащения и дальнейшего изучения возможностей использования анортозитов на Котозерском массиве были отобраны укрупненные технологические пробы: Т-1 – из слабоизмененных анортозитов, Т-2 – из метаанортозитов.

Плагиоклаз участка Котозеро представлен крупными, удлиненными пластинами (до 1 мм) и мелкими вторичными зернами (0,1-0,4 мм). Встречаются равномернозернистые разности (0,2-0,6 мм) (рис. 1).

Для уточнения количественного состава непосредственно плагиоклазов с определением их номеров проведен пересчет химических анализов на нормативные минералы. За основу расчетов принят нормативно-молекулярный метод Нигли [2]. Химический состав определялся по монофракциям из анортозитовых концентратов. Также было привлечено изучение состава плагиоклазов приполированных образцов на сканирующем электронном микроскопе VEGA II LSH с анализатором INCA Energy 350 (условия анализа: ускоряющее напряжение-20кV, ток зонда-350pA). Данный микроскоп полностью управляется через персональный

компьютер и предназначен для работы с высоким и низким вакуумом. Минимальное увеличение около 4х, в режиме «разрешение» - от 15х до 500000х.

Основная масса плагиоклазов технологических проб представлена разностями среднего состава - андезин-лабрадор (табл. 3, 4).

Таблица 1

Минеральный состав продуктивной толщи анортозитов

Тип породы		Плагиоклаз	Амфибол	Биотит	Эпидот	Хлорит	Гранат	Кварц	Рутил	Пироксен
I. Неизменные или слабо измененные анортозиты	Среднее	78,82	10,42	0,12	0,30	0,02	2,26	5,00	0,06	0,40
	T-1	78,60	17,10	0,60	0,50	0,10	1,30	2,00	0,30	0,00
II. Метаанортозиты (сахаровидные)	Среднее	90,34	4,48	1,09	0,89	0,11	0,18	0,93	0,00	0,05
	T-2	88,55	2,47	0,77	7,00	0,94	0,04	0,14	0,00	0,14

Таблица 2

Химический состав продуктивной толщи анортозитов

Тип породы		SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	п.п.п.	Сумма
I. Неизменные или слабоизмененные анортозиты	Среднее	49,72	0,20	27,19	1,11	2,13	0,04	2,12	11,88	4,12	0,38	0,08	0,73	99,70
	T-1	49,75	0,19	28,69	0,98	1,02	0,066	2,08	11,89	4,12	0,40	0,05	0,74	99,98
II. Метаанортозиты	Среднее	50,30	0,24	28,09	0,89	1,95	0,18	1,43	11,64	3,74	0,44	0,16	0,81	99,87
	T-2	50,5	0,25	27,09	0,94	2,3	1,89	0,04	11,59	3,75	0,42	0,16	0,99	99,92

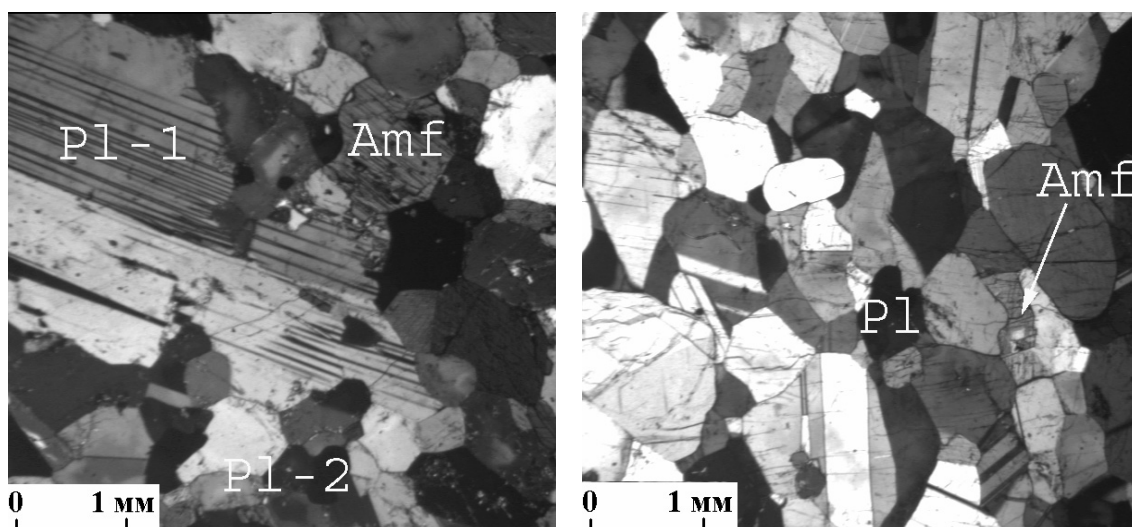


Рис. 1. Фото шлифов технологических проб (никколи+), где Pl – плагиоклаз, Amf – амфибол

Таблица 3

Вариации химического состава плагиоклазов технологических проб

Проба	Содержание оксидов, вес.%			
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O
T-I	<u>42,76-56,34</u> 51,46	<u>28,21-32,03</u> 30,43	<u>10,95-15,95</u> 13,01	<u>2,75-6,18</u> 4,81
T-II	<u>37,75-69,96</u> 53,15	<u>18,68-33,48</u> 27,70	<u>0,00-24,45</u> 11,07	<u>0,00-12,95</u> 5,88

Примечание: в числителе – минимальное-максимальное, в знаменателе – среднее значение

Состав и номера плагиоклазов технологических проб

Проба	Содержание плагиоклазовых составляющих, %			№ плагиоклаза
	Анортит	Альбит	Ортоклаз	
Т-I	$\frac{60-87}{58}$	$\frac{27-52}{40}$	$\frac{0-2}{2}$	$\frac{49-76}{60}$
Т-II	$\frac{0-100}{62}$	$\frac{0-100}{36}$	$\frac{0-3}{2}$	$\frac{0-100}{52}$

Примечание: в числителе – минимальное-максимальное, в знаменателе – среднее значение

Необходимо отметить, что в изученных образцах наблюдается широкая вариация составов плагиоклазов в пределах крайних членов изоморфного ряда (рис. 2, табл. 5). Этот факт обуславливается процессами метаморфизма - при понижении температуры кальциевые плагиоклазы становятся неустойчивыми и изменяются (явление сосюритизации) с образованием более кислых разновидностей и минералов, содержащих кальций – актинолита, эпидота, клиноцоизита. При наложенных метасоматических процессах также происходит понижение основности плагиоклаза.

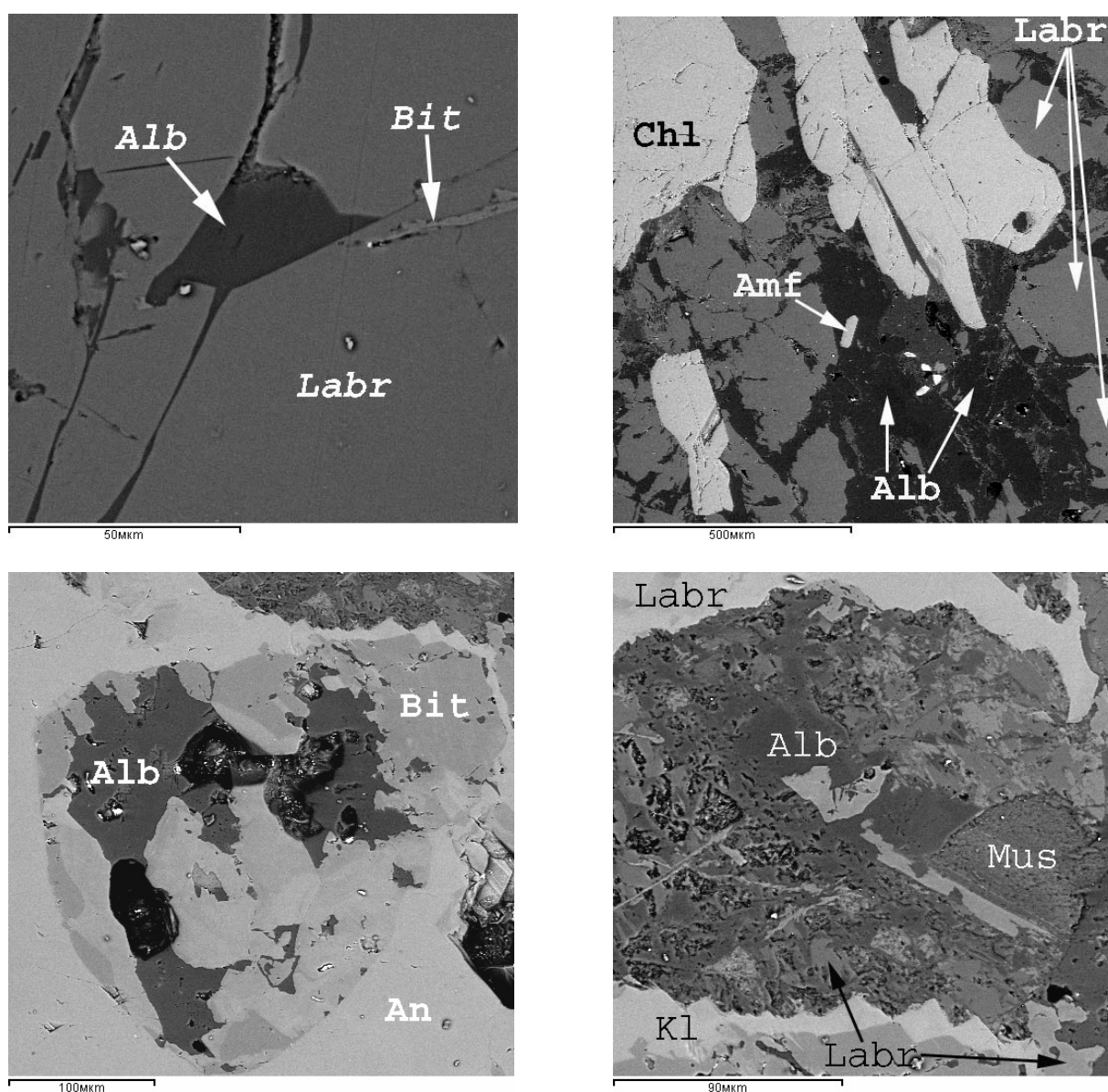


Рис. 2. Вариации составов плагиоклазов, где: Alb – альбит; An – анортит; Bit – битовнит; Labr – лабрадор; Mus – мусковит; Kl - клиноцоизит

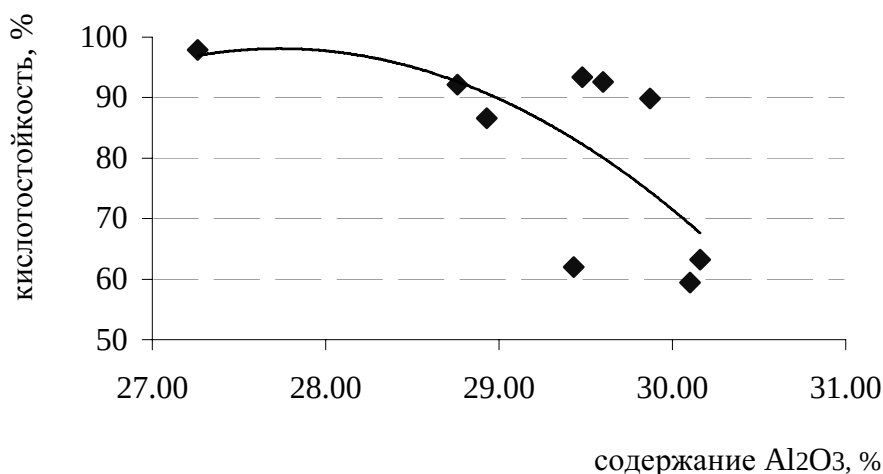
Таблица 5

Составы разновидностей плагиоклазов

Название	№ плагиоклаза (Ап составляющая)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O
Альбит	0	66,58-67,23	18,69-19,25	0	12,35-12,46
Лабрадор	62-65	51,14-51,70	30,28-30,74	13,09-13,15	4,37-4,41
Битовнит	85	48,41	32,75	16,45	2,39
Анортит	100	42,47	33,48	24,25	0

Вопрос о промышленном использовании анортозитов можно рассматривать, разделив их на две категории: кислоторастворимые и кислотостойкие. Процессы химического (кислотного и щелочного) выщелачивания способствуют высвобождению из кислоторастворимых анортозитов соединений алюминия, кальциевого компонента, которые в свою очередь используются в производстве флокулянтов, катализаторов, связующих. Кислотостойкие же разности, подвергаясь физико-механической обработке, применяются при изготовлении огнеупоров, минеральной ваты, щебня, блочного камня. Таким образом, факт изучения кислотостойкости плагиоклазов имеет определяющее значение при рассмотрении возможностей промышленной переработки. Исследования норвежских ученых показали, что растворимость плагиоклазов во многом зависит от содержания анортитовой составляющей [3]. Анортозит с номером Ап < 50 почти нерастворим в минеральных кислотах, тогда как лабрадоритовый плагиоклаз (Ап₅₀₋₇₀) частично растворим. Доказано, что полностью растворимы лишь анортозиты, содержащие плагиоклаз с более чем 70% анортита.

Для определения кислотостойкости плагиоклазов изучаемых технологических проб проведено исследование их растворимости в 20% соляной кислоте. На рис. 3 приведена корреляция кислотостойкости и содержания Al₂O₃ в плагиоклазах, подтверждающая, что анортозиты Котозерского массива обладают хорошей кислотостойкостью.

Рис. 3. Корреляция кислотостойкости анортозитов и содержания Al₂O₃ в плагиоклазе

Обзор рынка анортозитового сырья показал, что в промышленных целях может использоваться как необогащенная порода, так и анортозитовый концентрат. Технология обогащения анортозитового сырья зависит как от назначения получаемых при обогащении продуктов, так и качества исходного сырья. В данном случае для получения чернового анортозитового концентрата проводилась магнитная сепарация класса 0,1-1,0 мм с двумя перемывками.

Химический состав плагиоклазовых концентратов, полученных в результате обогащения технологических проб, приведен в табл. 6.

Таблица 6

Химический состав анортозитовых концентратов

№ проб	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ общ	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	П.п.п.	Сумма
Т-I	52,42	0,01	29,44	0,19	0,004	0,15	12,23	4,53	0,18	0,04	0,48	99,67
Т-II	53,32	0,11	28,41	0,42	0,009	0,10	12,08	4,37	0,28	0,18	0,27	99,52

На 98% анортозитовые концентраты состоят собственно из плагиоклаза. В единичных процентах присутствует амфибол. Следы - граната, биотита, хлорита.

При исследовании возможности использования анортозитов в качестве наполнителя термореактивных полимеров (эпоксидная смола марки ЭД-20, полиэфирная смола марки AROPOL M 105 TB производства фирмы Ashland и полиуретан марки СКУ-ПФЛ), использовались микронизированная необогащенная порода и анортозитовый концентрат. Порошки анортозитов хорошо вводятся в эпоксидную и полиэфирную смолу холодного отверждения и могут быть использованы в качестве наполнителей для заливочных композиций пластмасс для снижения стоимости и увеличения их износостойкости.

Опытами по сорбции анортозитами ионов Fe^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , установлено, что исходная анортозитовая порода (Пр-1) практически не сорбирует вышеперечисленные компоненты. Анортозитовый концентрат (Пр-2) технологической пробы Т-1, активен по отношению к железу(III) и в некоторой степени к катионам кобальта и меди (табл. 7). Причём степень сорбции повышается по мере уменьшения размера частиц материала. Отработанные сорбенты (насыщенные токсичными катионами) могут быть утилизированы путём термической обработки с получением цветных нетоксичных наполнителей.

Таблица 7

Результаты адсорбции

Проба	Сорбируемые ионы							
	Fe^{3+}		Ni^{2+}		Co^{2+}		Cu^{2+}	
	m, г/л	E, мг/л	m, г/л	E, мг/л	m, г/л	E, мг/л	m, г/л	E, мг/л
Пр-1	0,007	0,7	0	0	0	0	0	0
Пр-2	0,041	4,1	0	0	0,01	1	0,003	0,3

Примечание: m – масса адсорбированного вещества, г/л; E – сорбционная емкость, мг/л

Анортозитовый концентрат изучался на возможность использования его в качестве пигментного наполнителя. Вопрос об использовании исходной породы не рассматривался, т.к. цветовой оттенок проявляется ярче на белом фоне. Для микронизированной пробы определены малярные и технические свойства (табл. 8).

Таблица 8

Свойства тонкоизмельчённого образца анортозитового концентрата

Маслоемкость, г. масла 100 г. образца	Водоёмкость, %	Содержание водорастворимых веществ ВРС, %	pH водной вытяжки	Удельная поверхность, м ² /г
18	125	0,36	6,93	1,22

Удельная поверхность образца после измельчения увеличилась по сравнению с немикронизированным материалом более чем в 5 раз. Все показатели свойств вполне приемлемы для использования продукта в качестве наполнителя при получении ЛКМ (краски на водной и органической основах, сухие строительные смеси), и что подтверждается полученными в твердофазном режиме композиционными пигментами с интенсивной устойчивой окраской.

Работы по использованию анортозитового сырья в петрургии показали возможности получения различного вида силикатных расплавов. На основе исследуемых проб отлита достаточно широкая цветовая гамма стёкол, относящихся к декоративным стеклокристаллическим материалам.

Реальные перспективы анортозитов, с учетом современных тенденций формирования спроса на рынке, связаны с получением сырья для производства минеральной ваты. На сегодняшний день одним из ведущих производителей минерального волокна является датская компания ROCKWOOL. Почти за век своей истории компания значительно выросла и теперь владеет 23 заводами в 15 странах мира, в т.ч. два расположены на территории России. Компания связывает перспективы расширения сырьевой базы, с созданием технологической линии по производству минеральной ваты на основе анортозитов. Потенциальным потребителем анортозита может стать компания "ТЕХНОНИКОЛЬ" (г. Рязань), выпускающая широкий спектр кровельных, гидроизоляционных, звукоизоляционных и теплоизоляционных материалов. Заключение Котозерского проявления в производстве светлой минераловатной продукции носят положительный результат. В Перечень участков недр по Российской Федерации, предлагаемых для предоставления в пользование на 2009 г. включен Котозерский участок.

В соответствии с возможными направлениями использования, разработана комплексная технологическая схема производства требуемых по крупности и качеству продуктов (рис. 4). Данная технология, без существенных компоновочных изменений и затрат, позволяет гибко реагировать на выпуск продуктов, пользующихся спросом в данный момент. На первом этапе освоения целесообразен выпуск широкого ассортимента продуктов, полученных классификацией материала первой и второй стадии дробления, отличающихся по крупности и не требующих обогащения.

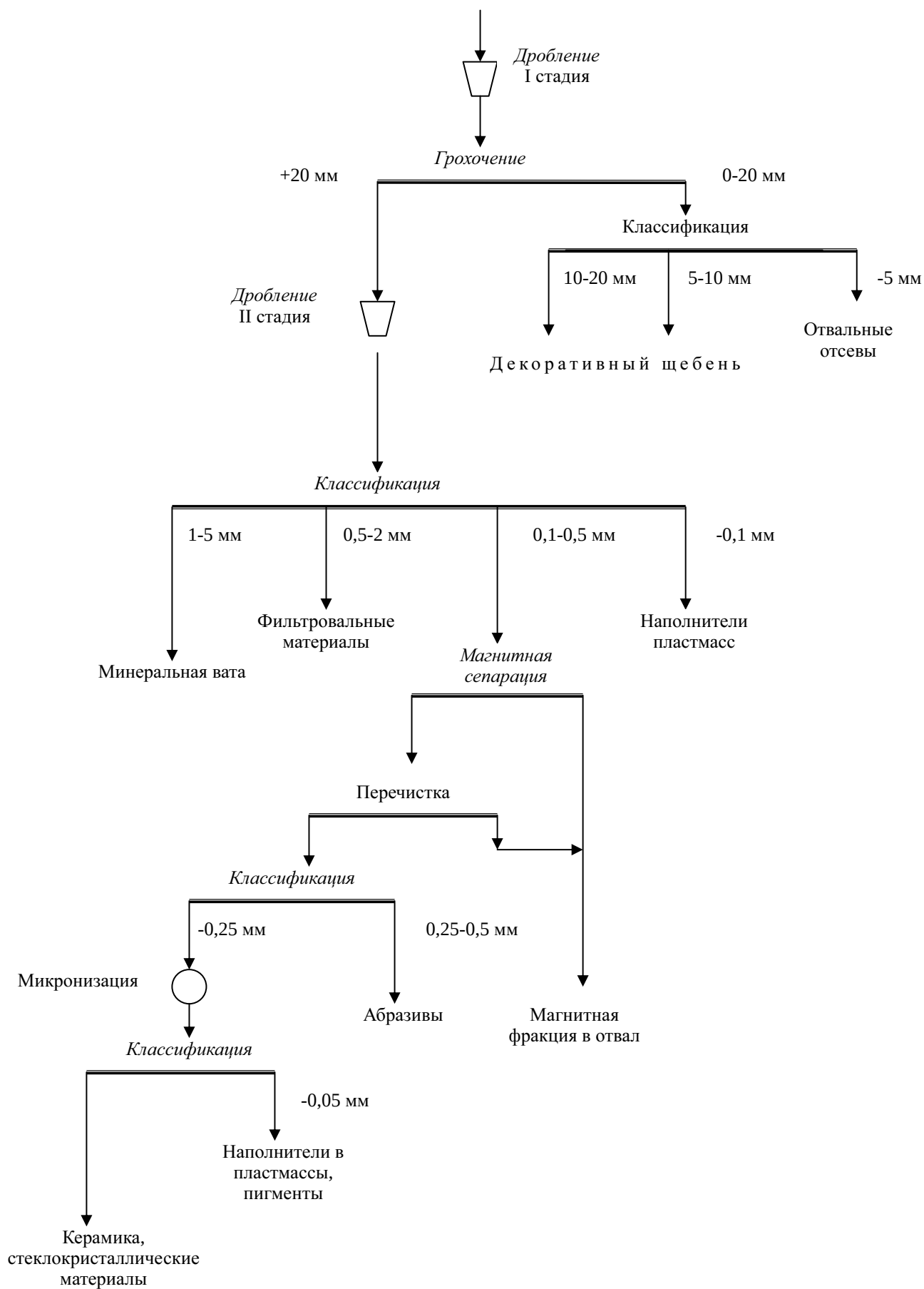


Рис. 4. Принципиальная технологическая схема переработки анортозитов Котозерского проявления

ЛИТЕРАТУРА

1. Щицов В.В., Скамницкая Л.С., Бубнова Т.П., Гаранжа А.В. и др. Геолого-технологическая характеристика крупного проявления анортозитов Котозерского участка (Северная Карелия) // Геология и полезные ископаемые Карелии. Вып. 7. Петрозаводск, 2004. С. 151-163.
2. Четвериков С.Д. Руководство к петрохимическим пересчетам. М., 1956. 246 с.
3. Wanvik, J.E. NGU-Bull 436. 2000. P.103-112

МИНЕРАЛЬНЫЕ ОТХОДЫ – СЫРЬЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПИГМЕНТОВ, НАПОЛНИТЕЛЕЙ, СОРБЕНТОВ

Герасимова Л.Г.¹, Маслова М.В.¹, Хохуля М.С.²

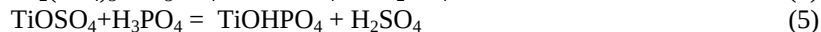
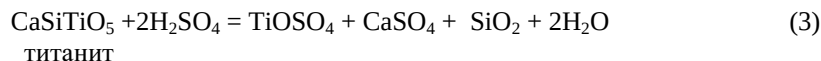
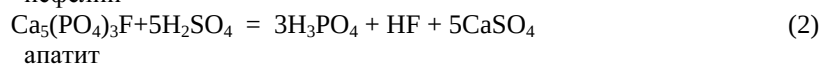
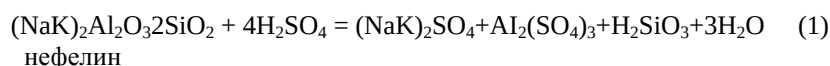
¹ИХТРЭМС КНЦ РАН, г. Апатиты, ²ГОИ КНЦ РАН, г. Апатиты

При флотационном обогащении руды с получением апатитового и нефелинового концентратов пенный продукт нефелиновой флотации является отходом и в настоящее время практически не перерабатывается, а в виде водной суспензии направляется в хвостохранилище. В нефелиновых хвостах (НФ) содержится 25% нефелина, 4% апатита, а также минералы титанита, эгирина и полевого шпата. Урон, наносимый живой природе, ощущается с каждым годом всё больше и больше. С другой стороны, нерациональный подход к использованию апатито-нефелиновой руды сказывается и на экономических показателях предприятия, которые могли бы быть значительно выше за счёт увеличения ассортимента выпускаемой не только минеральной, но и синтетической продукции, содержащей соединения алюминия, кремния, фосфора, титана, железа, а также редких элементов.

Получение минеральных концентратов из хвостов нефелинового передела

Ранее в полупромышленных условиях из нефелиновых хвостов методом селективной флотации извлекали титанит в виде концентрата, содержащего 75-78% минерала, а из остатков электромагнитной сепарацией в сильном магнитном поле получали эгириновый концентрат. Выход минеральных продуктов при этом не превышал 10-20%. Новая технологическая схема переработки нефелиновых хвостов предполагает совмещение химических и обогащательных операций, направленное проведение которых позволяет получать обогащенные минеральные концентраты сфена и эгирина. Попутно получают разнообразные дефицитные материалы, потребляемые в производстве пластмасс, лакокрасочных и строительных материалов, при проведении очистки сточной и питьевой воды от взвесей, цветных тяжелых металлов и радионуклидов.

В основу новой технологической схемы положен принцип каскадных реакций, заключающийся в том, что в результате протекания серии последовательно-параллельных реакций часть образующихся продуктов является компонентами следующих стадий. Ниже приведены основные химические реакции, составляющие основу предлагаемой схемы:



В процессе сернокислотной обработки происходит постепенное выщелачивание компонентов в жидкую фазу с последующей конверсией их в новые соединения, которые самостоятельно или в совокупности с другими соединениями являются конечными продуктами. При реализации разработанной схемы утилизации нефелиновых хвостов могут быть получены следующие продукты (табл.1).

Сфеновый концентрат - это титансодержащее сырьё, которое в настоящее время дефицитно в России. В отличие от традиционного сырья (ильменитового концентрата) характеризуется более низким содержанием титана и железа. Пути переработки сфена должны быть максимально простыми, а получаемая продукция иметь широкий ассортимент, быть дефицитной и качественной.

Характеристика продуктов, полученных из отходов

Продукт	Составные компоненты	Область применения
I	Коллоидный раствор алюминия и кремния – коагулянт-флокулянт	Очистка воды от масла, взвесей, железа и т.д.
II	Кислый фосфат алюминия, кремнегель	Антикоррозионные составы на органической и водной основах
III	Гидрофосфат титана или его композиция с кремнегелем	Антикоррозионные пигменты
IV	Сульфат кальция, аморфный кремнезём, диоксид титана	Сухие строительные составы для побелки
V	Сфеновый и эгириновый концентраты	Для получения атмосферостойких пигментов

Использование сфенового концентрата для получения минерального пигмента

В очищенном сфеновом концентрате содержание минерала сфена составляет 90-92%. Такой продукт может использоваться без дополнительной обработки как эффективный компонент при приготовлении шихты для обмазки сварочных электродов, а также как исходное сырьё для получения атмосферостойкого минерального пигментного наполнителя. В основе технологии получения наполнителя - микроизмельчение материала. В процессе микроизмельчения происходит разрушение минеральных зёрен, аморфизация и ионизация микрочастиц продукта с сосредоточением на их поверхности некомпенсированного заряда, который компенсируется путём нанесения на частицы модифицирующей оболочки различного состава. Этот приём позволяет расширить не только цветовую гамму пигментного продукта, но и регулировать его малярно-технические свойства. Измельчение с получением ультратонкого материала определяется работой образования новой поверхности - $A = \sigma \cdot d^2$ (d - диаметр частиц, σ - поверхностное натяжение) и сопровождается разрушением зёрен материала с деформацией структуры кристалла. Высокая твёрдость исследуемых концентратов (перовскит, сфен) - по шкале Мооса равна 6-6,5 - требует повышенных механических затрат для достижения требуемого эффекта. Из опробованных способов измельчения, основанных на раскалывании, раздавливании, истирании, ударе, выбран последний, который реализуется в измельчителе ударно-центробежного или струйного типа. Показано, что при таком измельчении меняются оптические свойства порошка, в 30-50 раз повышается удельная поверхность и соответственно возрастает его химическая активность.

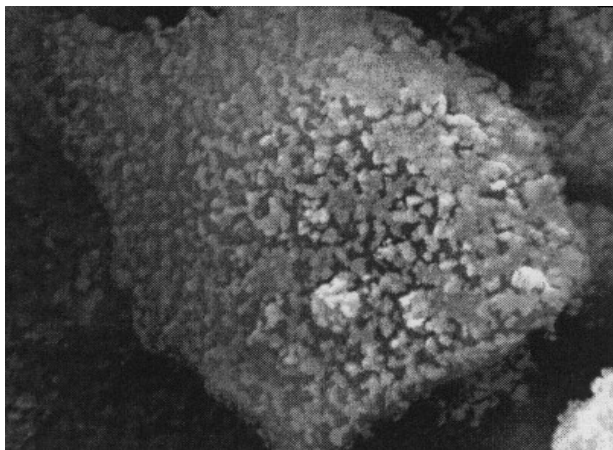


Рис. 1. SEM-изображение частицы сфенового концентрата, размером до 5 мкм

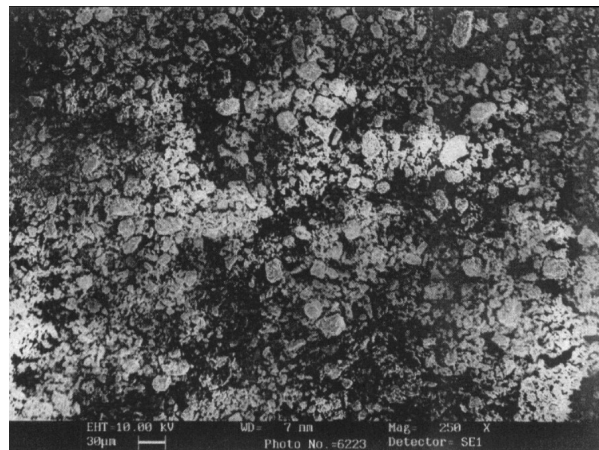


Рис. 2. SEM-изображение образца микроизмельчённого сфенового концентрата

Благодаря высокой степени ионизации и аморфизации (рис. 1,2), поверхностный слой микрочастиц сфена эффективно сорбируют, как неорганические, так и органические вещества. Механизм сорбции имеет физико-химическую природу – заполнение веществом дефектов поверхностного слоя с образованием новых соединений. Использование этого явления позволяет получать при измельчении сфена функциональные минеральные материалы (сорбенты, пигменты). Изучен механизм разрушения зёрен концентрата в присутствии легко диспергируемых (мягких) добавок и модификаторов. За счёт эффекта Ребиндера ускоряется разрушение зёрен и компенсируется избыточный поверхностный заряд, предотвращая слипание частиц.

Проведены исследования по использованию сфенового наполнителя в производстве лакокрасочных материалов различного назначения, результаты которых позволяют сделать следующие выводы:

- использование сфена в составе эмали ПФ-115 в количестве до 15% по её массе позволяет получать материал, соответствующий всем требованиям ГОСТ 6465, в том числе, по климатической стойкости покрытий (4 года в условиях умеренного и холодного климата);
- применение сфенового наполнителя целесообразно при изготовлении эмали белой базы Б, предназначенной для колерования в яркие и темные цвета;
- показано, что применение сфенового наполнителя в водно-дисперсионных ЛКМ позволяет снизить в рецептуре количество диоксида титана 50%. Также возможно использование сфенового наполнителя в производстве водно-дисперсионной краски (база Б и В), предназначенной для колерования в яркие и темные цвета.
- разработанные водно-дисперсионные краски, содержащие сфеновый наполнитель, соответствуют требованиям ГОСТ Р 52020-2003 и 28196. Введение сфенового наполнителя не меняет реологический профиль материала.
- сфеновый наполнитель можно считать новым эффективным материалом для производства ЛКМ строительного назначения. Его использование позволяет снизить расход дорогого ингредиента – диоксида титана и, тем самым, удешевить готовую продукцию.

Использование слюды для получения перламутрового пигмента (ПП)

Перламутровые пигменты относятся к разновидности оболочковых пигментов, в которых носителем наноразмерной оксититановой (железной) оболочки являются тонкодисперсные частицы слюды - *флогопит*, *мусковит*.

Перламутровый эффект достигается за счёт различных коэффициентов преломления оксидной оболочки и поверхности чешуйки. ПП обладают отличным декоративным и техническим свойствами и используются в производстве ЛКМ (покрытия типа «металлик»), пластмасс, обуви и кожгалантереи, полиграфических изделий, косметических материалов. Мировое производство ПП составляет примерно 50-60 тыс.т. Фирмы-производители - Кемира (Финляндия), Мерк (Германия), Мерл (США). В последнее время на рынке появились ПП из Китая и Индии. Россия не производит ПП. Стоимость ПП зависит от его дисперсности, содержания в нём TiO_2 , от цвета и радужности пигмента. Она изменяется в пределах 8-50 дол/кг.

Технология ПП включает три основные операции: расщепление слюды, измельчение, классификация слюды на фракции.

Расщепление осуществляется химическим и электрохимическим способом. Механизм процесса заключается в том, что при воздействии на слюдяные частицы реагентов, в частности, раствора серной кислоты или электрического тока происходит извлечение калия в жидкую фазу, что сопровождается нарушением электронейтральности пакета, приводящей к их расслаиванию.

Измельчение осуществляется на мельницах, снабжённых ротором с режущими лопастями (рис. 3). Режим мокрый. Число оборотов ротора – 1000об/мин. Режим истирания, например на шаровой мельнице, противопоказан.

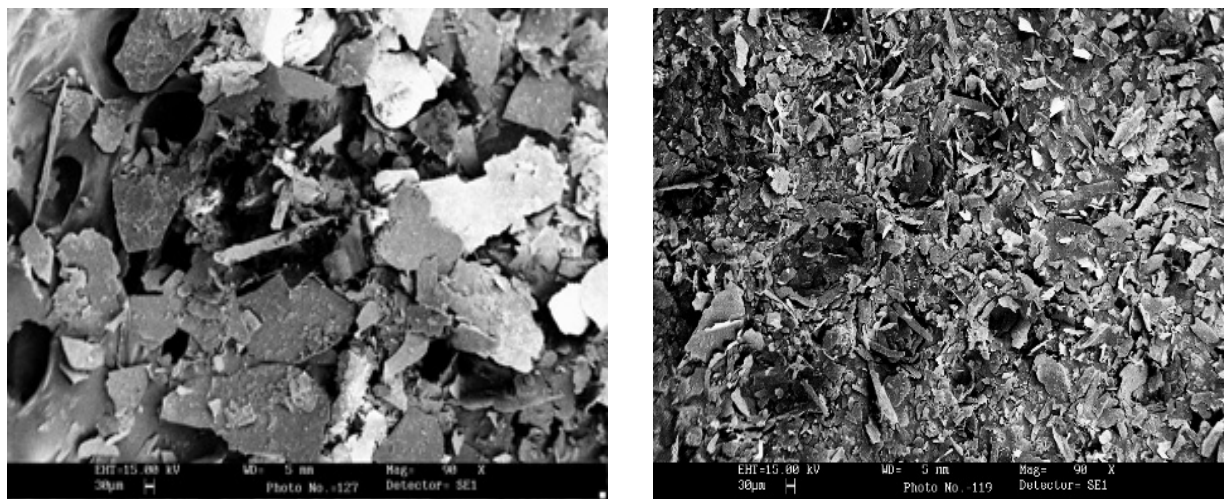
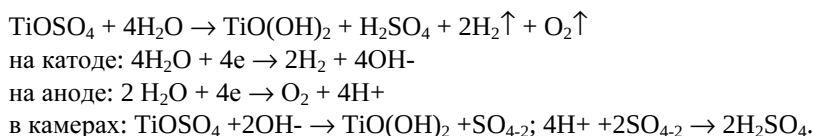


Рис. 3. СЭМ –изображение частиц исходного флогопита (1) и частиц флогопита после расщепления (2)

Классификация слюдяных частиц по классам крупности проводится с помощью гидроциклонов специальной конструкции, восходящим потоком воды. Расчёт скорости потока ведётся с учётом чешуйчатого строения частиц и заданного размера частиц или фракции.

Нанесения на чешуйки наноразмерной гидратной оболочки титана (IV) осуществляется путём термогидролиза титана в гетерогенной системе. Разработан новый способ, протекающий в электродиализной ячейке с анионообменной мембраной МА-40. Водную суспензию слюды (Т:Ж=1:50, V=50 мл) помещали в катодное пространство ячейки, анолитом служил 0.1N раствор серной кислоты (V= 25 мм). К электродам (катод - титан, анод - графит) подключался постоянный ток (U=10-15 в, I=0.01 А), и сразу же начинали подачу в католит

раствора сульфата титана. Механизм процесса, включает большое количество промежуточных реакций, которое суммарно можно представить следующим образом:



Частицы слюды, находящиеся в католите, служат центрами кристаллизации твердой фазы гидроксидного титана (IV), который образуется в результате электрогидролиза сульфата. Окончание процесса электрогидролиза достигается при показателе pH католита - 6-6.5. Затем суспензия из католита переносится на фильтр. Жидкая фаза отделяется, осадок тщательно промывается водой и после подсушивания при температуре 100°C прокаливается при 800°C. Прокаленный продукт представляет собой мелкодисперсный шелковистый порошок с характерным перламутровым блеском.

Получение минеральных сорбентов из отходов переработки апатито-нефелиновых руд

Показано, что при измельчении сфенового (титаносиликат кальция – CaSiTiO_5) и апатитового концентратов (гидрофосфат кальция) в сухом режиме с использованием различных типов измельчителей (мельницы шаровые, струйные, центробежно-ударные, вибрационные) происходит разрушение зёрен исходного материала в различной степени (данные электронной микроскопии); при измельчении повышается дисперсность частиц, наблюдается ионизация и аморфизация поверхности и её активация за счёт увеличения удельной поверхности и в результате приобретения электрического заряда. Степень активации зависит от измельчителя (мельницы) и располагается в следующем порядке: струйная > вибрационная > центробежная > шаровая. Максимальное увеличение удельной поверхности сфена достигается при измельчении на струйной мельнице - с $1\text{ м}^2/\text{г}$ до $35\text{--}40\text{ м}^2/\text{г}$. Совмещение процессов измельчения сфенового концентрата и «фосфатизации» его (модифицирование в присутствии фосфорной кислоты или фосфатных соединений алюминия) позволило получить на поверхности частиц титанофосфатную оболочку и, тем самым, повысить его сорбционную способность (табл. 2).

Таблица 2

Сорбционная ёмкость минеральных сорбентов (мг-экв/г)

Характеристика сорбента	S, $\text{м}^2/\text{г}$	Cs^+	Sr^{+2}	Co^{+2}	Ni^{+2}
Сфен измельчён (фракция до 200 мкм)	1.2	0.05	0.09	0.18	0.24
Сфен измельчён (фракция до 20 мкм)	37.8	0.43	0.67	0.80	0.95
Сфен измельчён и модифицирован	40.5	0.55	0.75	1.10	1.12
Апатит измельчён (фракция до 10 мкм)	27.9	-	-	0.75	0.90

S – удельная поверхность

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы №6 ОХНМ РАН и РФФИ 07-03-97622p_офи.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ МИНЕРАЛОГИЯ ТАЛЬКОВЫХ РУД ЧЕМПАЛОВСКОГО ПРОЯВЛЕНИЯ НА ЮЖНОМ УРАЛЕ

Лузин В.П.

ФГУП «ЦНИИГеолнеруд», г. Казань

Изучение тальковых руд Чемпаловского проявления на Южном Урале было проведено ФГУП «ЦНИИГеолнеруд». Заказчиком (ООО «Пласт-Тальк») на стадии поисков для изучения было представлено 101 рядовая (частная) проба из 3-х природных типов тальковых руд, различающихся по минеральному составу. Пробы отбирали по керну скважин с интервалом в 1,0 м. Материал каждой пробы находился в дробленном состоянии с размером частиц меньше 20 мм. Масса единичных проб в среднем составила 5,3 кг, а по каждой из них изменялась от 2,9 до 8,2 кг.

Для детального изучения технологической минералогии руд из всего количества рядовых проб на основании визуальной (полевой) оценки их было сформировано 15 лабораторных групповых минералогических проб. Длина интервала групповой пробы составляла от 6 до 8 метров, что отвечает требованиям нормативных документов по опробованию природных объектов талька. Таким образом, каждая групповая минералогическая проба, характеризующая тот или иной природный тип руды, была сформирована из 6-8 рядовых проб. Для разработки технологических схем обогащения тальковых руд и технической оценки концентратов талька из

выделенных 15-ти лабораторных групповых минералогических проб (ГМ) были составлены также с учетом результатов визуальной (полевой) оценки 4 лабораторные объединенные технологические пробы (Т). В зависимости от количества групповых лабораторных минералогических проб, представляющих тот или иной природный тип тальковых руд, каждую объединенную технологическую пробу составляли от 1-ой до 6-ти групповые лабораторные минералогические пробы.

Минеральный состав тальковых руд

Изучение вещественного состава руд производилось в лабораторных условиях на материале групповых минералогических и групповых технологических проб. При этом были задействованы такие методы, как визуальное изучение (определение), исследование под биноклем и микроскопом, ряд специальных диагностических приемов, а также рентгенографический количественный фазовый анализ (РКФА), химический и другие анализы.

По результатам комплексного изучения в составе тальковых руд были установлены следующие минералы: тальк, магнетит, хлорит, кварц, магнетит, гематит, кальцит, доломит, монтмориллонит, амфибол, полевой шпат, гидроксиды железа, пирит, халькопирит, борнит, мусковит, биотит, гидробиотит и другие.

Тальк является одним из самых распространенных минералов в тальковых рудах. Среднее содержание талька в руде составляет 57.7% и изменяется по групповым минералогическим пробам от 38 до 90%, а по групповым технологическим пробам от 40 до 60%. Характерным обликом талька являются массивные (стеатитовые), зернистые, таблитчатые, пластинчатые, листоватые и чешуйчатые агрегаты. В плане форма агрегатов различная, она может быть изометричной, вытянутой, ленточной (форма тонких прямолинейных узких полосок с параллельными сторонами), неправильной. Краевые части тальковых агрегатов ровные, извилистые или зазубренные. Имеют место агрегаты сложного строения, например, такие, у которых центральная часть массивная (стеатитовая), а краевая часть характеризуется пластинчатым, чешуйчатым или листоватым строением.

Размеры агрегатов талька составляют от 1,6 мм до тысячных долей миллиметра. Первые вскрытые агрегаты талька начинают отмечаться во фракции крупности дробленной руды $-1.6+1.0$ мм.

Поверхность агрегатов талька обычно не ровная. При изучении под биноклем на ней просматриваются углубления различной формы, пустотки от выщелачивания сульфидов или незначительные бугорки, придающие поверхности шероховатость.

Морфологические дефекты проявляются в виде волнистости, искривления поверхности, трещиноватости.

Минеральные включения. Среди минеральных включений в агрегатах талька обнаруживаются магнетит, карбонаты, мусковит, биотит, гидробиотит, амфиболы, сульфиды, гидроксиды железа и другие. Минеральные включения в виде достаточно крупных обособленных выделений можно вскрыть путем измельчения засоренных агрегатов талька на более мелкие частицы. Однако, весьма тонкие частицы, размером в тысячные доли миллиметра, например, магнетита, полностью отделить и удалить механическим путем довольно трудно и практически не представляется возможным. Эта проблема является сложной и для электромагнитной сепарации и флотации. Частичное удаление их может быть осуществлено химическими методами перемешивания.

Минеральные загрязнения проявляются в виде тонких пленок, ржавых и натечных пятен из железистых соединений. Они имеют желтоватый или бурый цвет. Удалить такой вид загрязнений полностью можно только с применением химических способов очистки.

Газовоздушные и водные включения в тальковых частицах представляют собой одиночные и групповые пузырьки. Устанавливаются они под микроскопом при увеличении в 360 раз во всех фракциях крупности, в том числе $-0,005+0,00$ мм. При изучении минерального состава пород по шлифам, при недостаточном увеличении микроскопа, газовоздушные и водные включения в тальке исследователями часто принимаются за глинистые образования.

Твердость талька довольно низкая, по шкале Мооса она составляет 1.

Цвет талька зависит от крупности агрегатов, примесных минеральных включений и загрязнений и т.д., а также от угла освещенности. Преобладающими являются бесцветные агрегаты, серые, белые, желтоватые и зеленоватые, зеленовато-серые, зеленовато-желтые, коричневые и т.д.

Блеск талька различный: стеклянный, стеклянный с перламутровым отливом, матовый, жирный.

Прозрачность. Изучение под биноклем и микроскопом показало, что в мелких кусочках, тонких пластинках и чешуйках бесцветный и слабоокрашенный тальк является прозрачным или полупрозрачным, просвечивающим, а тальк белого цвета является непрозрачным и не просвечивает даже в тонких пластинках в проходящем свете.

Термостойкость. Определялась по изменению цвета, прозрачности и целостности индивидов талька при нагреве. При температуре 850 °С происходит изменение окраски, например, цвет талька в рудах проб №№ Т-1, Т-3 и Т-4 становится кремовым, а пробы № Т-2 – красновато-кремовым. Форма и целостность агрегатов при данной температуре сохраняется. Прозрачность (непрозрачность) и их просвечивающие свойства остаются без изменения.

Прочность агрегатов. При растирании плотные массивные агрегаты талька расщепляются (распадаются) на тонкие пластинки и чешуйки, а пластинчатые и чешуйчатые агрегаты на более мелкие частицы. При разрушении может изменяться цвет и прозрачность талька. Например, прозрачный бесцветный массивный тальк при механическом воздействии преобразуется в непрозрачные мелкие чешуйчатые агрегаты.

Взаимоотношение талька с сопутствующими минералами. Тальк довольно резко контактирует с магнезитом, кальцитом, хлоритом, магнетитом, однако, встречаются участки с параллельным переслаиванием агрегатов талька и хлорита, талька и магнезита. Часть агрегатов талька растащены, расплющены между агрегатами магнезита или доломита, создавая при этом вид плоскостей скольжения (например, проба № ГМ-12). По плоскостям «скольжения» тальк обычно непрозрачный и текстура его напоминает волокнистую, параллельно-шестоватую. В некоторых пробах между агрегатами талька и магнезита проявляется промежуточная зона, которую нельзя однозначно отнести к магнезиту или тальку. Соединение талька с сопутствующими минералами довольно прочное, что особенно хорошо устанавливается на каменных агрегатах. В ряде случаев, между плоскостями контакта, отмечаются прослойки из бурых гидрооксидов железа, что особенно характерно для агрегатов талька и магнезита.

Определенной закономерности распределения талька в руде по профилю объекта не установлено. По одним скважинам наблюдается некоторое увеличение талька с глубиной, а по другим – сокращение. Однако в целом отмечается снижение содержания талька с глубиной. Так, если по узкому верхнему слою профиля 10-20 м содержание талька равно 62,8%, то по более глубоко залегающему слою 40-50 м оно снижается до 48%.

Магнезит (брейнерит) встречается в явно кристаллическом виде. Среднее содержание магнезита в рудах равно 30,7%, при изменении в групповых минералогических пробах от 26 до 53%, а в групповых технологических пробах от 2 до 39%. По внешнему виду выделяются серые, бесцветные и буроватые разновидности. В отдельных агрегатах магнезита часто прослеживается слабо выраженная пятнистость, обусловленная наличием серых полупрозрачных участков и более темных участков, напоминающая в таких случаях грануляцию. Блеск стеклянный или стеклянный с перламутровым отливом. Плоскости кристаллического магнезита неровные, в штрихах, бороздках, углублениях. Связь агрегатов магнезита с тальком, доломитом, магнетитом и другими минералами довольно прочная. Контакты агрегатов магнезита с другими минералами большей частью резкие, четкие, однако, наблюдаются случаи образований, когда переход магнезита в тальк происходит по практически неразличимой плоскости. Некоторые минералы располагаются непосредственно в зернах магнезита. Например, таковым в магнезите является магнетит. Распределение магнетита в агрегатах магнезита неравномерное, это отдельные индивиды, их скопления, мелкая сыпь. Зерна магнетита располагаются полностью в объеме агрегатов магнезита или частично выступают за его грани. Из других минеральных образований имеет место редкая вкрапленность неокисленных сульфидов. В некоторых агрегатах магнезита наблюдаются, за счет выщелачивания сульфидов, пустотки, частично заполненные пористыми гидрооксидами железа бурого цвета. Как загрязнение по граням отдельных магнезитовых зерен отмечаются бурые гидрооксиды железа.

Доломит присутствует в виде кристаллических агрегатов большей частью желтоватого цвета. Содержание доломита в одних минералогических пробах может отсутствовать, а других достигать 3%. Наличие его в технологических пробах не превышает 1%.

Кальцит встречен в 4-х минералогических пробах, при содержании от 1 до 3%. Наличие его в технологических пробах не превышает 1%. Отмечается в виде прозрачных или бесцветных, иногда желтоватых, кристаллов.

Кварц установлен в 3-х минералогических пробах, в которых содержание его изменяется от 2- до 22%. В технологических пробах кварц отсутствует, или его содержание не превышает 22%. Представлен он изометричными или вытянутыми прозрачными, замутненными, бесцветными или буроватыми за счет гидрооксидов железа агрегатами. Форма таких агрегатов угловатая, округлая или неправильная. Имеют место довольно крупные индивиды кварца кристаллоподобного облика с размером по длинной стороне 10 мм, по короткой стороне у основания – 5 мм. Головка такого агрегата прозрачная, а основание серое, полупрозрачное (проба № ГМ-6).

Хлорит наблюдается в виде темноокрашенных чешуек, которые при разрушении приобретают темную желтовато-зеленоватую окраску. Обнаруживается в виде отдельных разобщенных скоплений или в виде тонких прожилок. В некоторых случаях отмечается переслаивание агрегатов хлорита с агрегатами талька. Содержание хлорита в минералогических пробах варьирует от 2 до 8%, в технологических пробах от 3 до 5%.

Амфибол (актинолит) отмечен в материале пробы № ГМ-6 (содержание 3%). Представлен бледно-зеленоватыми и зелеными прозрачными индивидами, а также слегка замутненными кристаллами шестоватого или игольчатого облика, длина (высота) которых может быть больше размера основания (поперечного сечения) в 10-20 и больше раз. Поперечное сечение многих кристаллов имеет фигуру, близкую к ромбу. Головки у крупных кристаллических индивидов отсутствуют. У большинства кристаллов видна поперечная параллельная трещиноватость и шестоватость вдоль длинной оси. Индивидуальные вскрытые, свободные от сопутствующих минералов, кристаллы амфибола начинают встречаться с фракции крупности руды – 1,0+0,63 мм.

Мусковит распространен в виде единичных бесцветных прозрачных чешуек размером меньше 0,63 мм.

Биотит представлен редкими, рассеянными, черного цвета чешуйками, величиной меньше 0,63 мм.

Гидробиотит наиболее часто находится в рудах коры выветривания в виде табличек и чешуйчатых агрегатов золотистого или светло-коричневого цвета. Большей частью он концентрируется в агрегатах талька. Размер агрегатов гидробиотита меньше 0,63 мм.

Сульфиды (пирит, халькопирит, борнит и др.) в неизменном состоянии присутствуют в виде редких мелких вкраплений, распределенных в рудах неравномерно. Сосредоточены, в основном, в агрегатах талька, магнезита, доломита, кальцита. Размер агрегатов мельче 0,2 мм.

Магнетит в виде частичек различной величины образует небольшие скопления, находится в виде вкраплений или мелкой сыпи. В отдельных случаях он составляет жилки в рудной массе, которые секут другие слагающие руду минералы. Часть магнетита в виде механической примеси располагается внутри агрегатов талька, магнезита, доломита и других минералов. В таких агрегатах магнетит располагается хаотично или его частицы собраны в отдельные ориентированные полоски. Величина магнетитовых агрегатов различная и находится в пределах от 0,001 до 1,0 мм. Содержание магнетита в минералогических пробах изменяется от 0 до 3%, в технологических пробах от 1 до 3 %.

Гидрооксиды железа в наибольшем количестве в виде рыхлой или окремненной, достаточно плотной массы приурочены к рудам коры выветривания. В рудах зоны окисления гидрооксиды железа выполняют образующиеся пустотки выщелачивания сульфидов, покрывают тонкой бурой пленкой нерудные минералы и стенки имеющих трещин.

Монтмориллонит имеет довольно широкое распространение в рудах коры выветривания. Представлен бурой тонкочешуйчатой, плотной или землистой массой. Встречен в одной групповой минералогической пробе № ГМ-6, при содержании 18%.

Типы руд, в зависимости от минерального состава

Анализ выявленного минерального состава руд Чемпаловского проявления указывает на их резкое различие по содержанию присутствующих минералов, что дает основание разграничить природное тальковое сырье с учетом определяющих минералов на три минеральных типа:

- тальцитовый, с содержанием талька больше 75% (например, руда пробы № ГМ-1, в которой талька 83% и руда пробы № ГМ-2, в которой талька 90%);

- талькомагнезитовый, в котором преобладающими являются тальк при содержании 38-66% и магнезит при содержании 26-53 % (например, руда проб с № ГМ-3 по № ГМ-5 и с № ГМ-7 по № ГМ-15). В названии данного типа руд на первое место поставлено главное полезное ископаемое, что соответствует [1, 2]. Выделяемый тип талькового сырья сходен по минеральному составу с талькомагнезитовым типом талькового сырья Шабровского месторождения на Среднем Урале в Свердловской области и Сыростанского месторождения на Южном Урале в Челябинской области [2].

- тальк-кварц-монтмориллонитовый, в котором явно преобладают тальк (50%), кварц (22%) и монтмориллонит (1 %), (например, руда пробы № ГМ-6). Такой тип руд, по нашему мнению, выделяется впервые и является нетрадиционным, ибо в справочнике для геологов он не упоминается [1].

Принимая во внимание практику оценки качества талькового сырья по содержанию основного полезного ископаемого на известных месторождениях РФ тальковые руды Чемпаловского проявления можно подразделить на три сорта:

1. Высокосортные тальковые руды – свыше 75% талька (например, руда проб № ГМ-1 и № ГМ-2);
2. Рядовые тальковые руды – 35-75% талька (например, руда проб с № ГМ-3 по № ГМ-15);
3. Бедные (убогие) тальковые руды – меньше 35% талька (на данном этапе исследований не обнаружены).

Влияние минерального состава на химические свойства тальковых руд

Природные типы руд различаются по химическому составу, в частности, по массовой доле оксидов: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO .

Массовая доля SiO_2 в рудах изменяется от 34,26% до 65,03%, при средней массовой доле 40,64%. Наибольшая массовая доля SiO_2 65,03% отмечается в тальк-кварц-монтмориллонитовом типе руд, что выше средней массовой доли по всем рудам в 1,6 раза. В тальковом типе руд массовая доля SiO_2 варьирует от 55,15 до 55,69% и в среднем составляет 55,42%, а в талькомагнезитовом типе руд массовая доля SiO_2 находится в пределах 34,26-35,95 % (в среднем 35,18 %).

Массовая доля Al_2O_3 по пробам колеблется от 0,45 до 7,06% и в среднем равна 1,62% мас. Самая высокая массовая доля Al_2O_3 7,06% установлена в тальк-кварц-монтмориллонитовом типе руд, в тальцитовом типе массовая доля Al_2O_3 равна 1,99-3,76% (в среднем 2,88%), а наиболее низкая массовая доля Al_2O_3 отмечена в талькомагнезитовом типе руд 0,45-0,87% (в среднем 0,63%).

Массовая доля Fe_2O_3 по пробам изменяется от 2,39 до 8,35% (среднее значение 4,52%). Максимальная массовая доля Fe_2O_3 7,31-8,35% (в среднем 7,83%) приурочивается к выветрелым талькитам. Минимальная массовая доля Fe_2O_3 от 2,39 до 4,82% (в среднем 3,48%) установлена в талькомагнезитовом типе руд. В тальк-кварц-монтмориллонитовом типе руд массовая доля Fe_2O_3 равно 5,68%.

Выделенные нами природные разновидности (минеральные типы) тальковых руд Чемпаловского проявления по содержанию Al_2O_3 и $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$ приведены в таблице 1.

Массовая доля CaO по пробам варьирует от 0,17 до 4,84% (в среднем 1,36%), при этом в тальцитовом типе руд она составляет в целом 0,28%, в талькомагнезитовом типе руды 1,47%, в тальк-кварц-монтмориллонитовом – 1,59%.

Массовая доля MgO изменяется по пробам от 12,48 до 34,66% (при среднем показателе 30,34%). Тальк-кварц-монтмориллонитовый тип руд отличается наиболее низкой массовой долей MgO – 12,48%,

талькомагнезитовый тип руд характеризуется наиболее высокой массовой долей MgO – 35,60%, а в талькистовом типе руд массовая доля MgO составляет 25,25%.

Таблица 1

Природные разновидности тальковых руд по определяющим химическим компонентам Al_2O_3 и Fe_2O_3+FeO

Тип руд по основному минеральному составу	Тип руд по массовой доли Al_2O_3		Тип руд по массовой доли Fe_2O_3+FeO	
	малоалюминистые ($Al_2O_3 < 4\%$)	алюминистые ($Al_2O_3 > 4\%$)	маложелезистые ($Fe_2O_3 < 2,75\%$)	железистые ($Fe_2O_3 > 2,75\%$)
Талькистовый	+			+
Талькомагнезитовый	+			+
Тальк-кварц-монтмориллонитовый		+		+

В химическом составе тальк-кварц-монтмориллонитовом типе руд отмечаются повышенные массовые доли TiO , MnO , Na_2O , K_2O .

Тальковые руды, в зависимости от их минерального состава, различаются также по потерям при прокаливании. Например, для талькистового типа руд потери при прокаливании в среднем составляют 6,34% мас., для талькомагнезитового типа они повышаются до 22,08% мас., а для тальк-кварц-монтмориллонитового снижаются до 6,17% мас.

По количественному химическому составу тальковые руды Чемпаловского проявления сходны с талькомагнезитовым камнем Шабровского месторождения, а также с талькитами и тальк-карбонатными рудами Сысертского месторождения [2].

Физические свойства тальковых руд

Цвет исходных тальковых руд различный. Руды талькистового и тальк-кварц-монтмориллонитового типов характеризуются бурым цветом, а руды талькомагнезитового типа имеют светло-серый цвет. Выветрелые талькомагнезитовые руды отличаются буровато-желтой и светло-кремовой окраской.

Плотность тальковых руд различается в зависимости от их минерального состава. Например, установленная плотность талькистового типа руд равна 2600 кг/м^3 , талькомагнезитового типа – 3150 кг/м^3 , тальк-кварц-монтмориллонитового – 2900 кг/м^3 .

Крепость. В естественном сухом состоянии отдельно взятые кусочки руды довольно крепкие и не рассыпаются при воздействии (раздавливании, растирании) пальцев рук, но при ударе молотком они раскалываются на мелкие частицы. Кусочки руды жирные на ощупь, а их тонкоизмельченные продукты при растирании оставляют тонкий жирный пачкающий пальцы слой.

Текстурно-структурное строение. В кусочках (обломках) руда имеет зернистое массивное строение.

Форма минералов, минеральных агрегатов различная - зернистая, таблитчатая, пластинчатая, чешуйчатая, изометричная, вытянутая, неправильная, столбчатая, игольчатая, нитеобразная и т.д. Величины длины, ширины и толщины кусочков руды самые разнообразные (мм): $20 \times 14 \times 9$, $19 \times 10 \times 6$, $15 \times 15 \times 6$, $14 \times 11 \times 6$, $12 \times 11 \times 8$ и т.д.

Взаимоотношение слагающих руду минеральных агрегатов в дробленых продуктах проб различное. Они находятся как в свободном (вскрытом) состоянии, так и в сростках. Свободные от нерудных минералов агрегаты талька начинают встречаться во фракции $-1,6+1,0$ мм и мельче. Однако рудные минералы (например, магнетит) встречаются в сростках с тальком даже во фракции $-0,05+0,0$ мм.

Наличие выветривания. Тальковые руды в разной мере подвергнуты окислению (выветриванию). Полученный комплекс сведений по минеральному сложению, химическому составу и физическому состоянию руд дал основание выделить по интенсивности окисления следующие разновидности руд:

- руды зоны интенсивного окисления (коры выветривания);
- руды зоны окисления;
- руды зоны слабого окисления (переходной зоны);
- руды первичные (неокисленные).

Тальковые руды зоны интенсивного окисления характеризуются: темной (бурой) окраской; полным отсутствием неокисленных сульфидов и развитием на их месте оксидов и гидрооксидов железа; наличием пустот не только за счет выщелачивания сульфидов, но и за счет выщелачивания карбонатов; образованием монтмориллонита; наличием сцементированных агрегатов, представленных устойчивыми к выветриванию минералами и цементом; значительным количеством «охристого» вещества и резким преобладанием в химическом составе Fe^{3+} над Fe^{2+} ; возможным частичным естественным обогащением тальковых руд основным полезным ископаемым – тальком за счет изменения количественного соотношения минералов при выщелачивании карбонатов. Отношение $FeO:Fe_2O_3$ ориентировочно меньше 0,3.

Тальковые руды зоны окисления характеризуются серой окраской, практически полным отсутствием неокисленных сульфидов, незначительным выщелачиванием карбонатов, наличием небольшого количества гидрооксидов железа и «охристого» вещества. Отношение $\text{FeO}:\text{Fe}_2\text{O}_3$, ориентировочно, от 0,3 до 0,7.

Тальковые руды зоны слабого окисления (переходная зона) характеризуются совместным наличием в них окисленных и неокисленных сульфидов, светлой (светло-серой) окраской, малым количеством гидрооксидов железа и охристого вещества. Отношение $\text{FeO}:\text{Fe}_2\text{O}_3$, ориентировочно, от 0,7 до 1,0.

Тальковые руды первичные (неокисленные) характеризуются отсутствием окисленных сульфидов, светлой (светло-серой или белой) окраской, отсутствием гидрооксидов и охр железа. Отношение $\text{FeO}:\text{Fe}_2\text{O}_3$, ориентировочно, больше 1,0.

Радиационно-гигиеническая оценка тальковых руд. Лабораторное гамма-спектроскопическое исследование лабораторных групповых технологических проб тальковых руд показало, что содержание естественных радионуклидов и величина их эффективной активности ниже допустимой нормами радиационной безопасности НРБ-99 и соответствует требованиям СП 2.6.1.798-99 и ГОСТ 30108-94 для строительных материалов. Искусственных радионуклидов не обнаружено. Таким образом, тальковые руды пригодны для применения в промышленных условиях.

Оценка тальковых руд на возможность применения без обогащения

Целесообразность промышленного применения исходных тальковых руд Чемпаловского проявления была установлена на продуктах лабораторных групповых технологических проб №№ Т-1, Т-2, Т-3 и Т-4. При этом было установлено, что природные типы руд, входящие в состав отдельных технологических проб, имеют различные наименования в зависимости от условий их определения (по данным полевой геологической документации и по результатам лабораторных определений, таблица 2).

Таблица 2

Типы тальковых руд в составе технологических проб по данным первичной геологической документации и результатам лабораторных исследований

Тальковая руда технологической пробы №	Тип руды по данным первичной (полевой) документации	Тип руды по результатам лабораторных исследований
Т-1	1. Тальк-карбонатный коры выветривания, окисленный – 100% (пробы №№ ГМ-1, ГМ-2, ГМ-3, ГМ-4, ГМ-5). 2. Не выделен	1. Талькитовый зоны интенсивного окисления (коры выветривания) – 40% (пробы №№ ГМ-1, ГМ-2). 2. Талькомагнезитовый зоны окисления – 60% (пробы №№ ГМ-3, ГМ-4, ГМ-5)
Т-2	Карбонат-тальковый (талькиты) коры выветривания (проба № ГМ-6)	Тальк-кварц-монтмориллонитовый зоны интенсивного окисления (коры выветривания) (проба № ГМ-6).
Т-3	1. Тальк-карбонатный, свежий, плотный – 100% (пробы №№ ГМ-7, ГМ-8, ГМ-9) 2. Не выделен	1. Талькомагнезитовый зоны первичных руд – 33% (проба № ГМ-7). 2. Талькомагнезитовый зоны слабого окисления (переходная зона) – 67% (пробы №№ ГМ-8, ГМ-9)
Т-4	Карбонат-тальковый (талькитовый), свежий, плотный – 100% (пробы с № ГМ-10 по № ГМ-15)	Талькомагнезитовый зоны первичных руд – 100% (пробы с № ГМ-10 по № ГМ-15)

Для определения оценки тальковых руд на возможность применения без обогащения (помимо минерального состава) дополнительно были установлены требуемые соответствующими ГОСТами на тальковую продукцию следующие технические показатели: массовая доля MgO 12,93-34,79%; массовая доля CaO 0,46-2,22%; массовая доля для прокаленного нерастворимого в HCl остатка (53,96-81,94%); потери массы при прокаливании (6,29-22,54%); массовая доля соединений железа, растворимых в HCl , в пересчете на Fe_2O_3 (4,25-4,75%); массовая доля водорастворимых веществ (0,0016-0,027%); величина концентрации водородных ионов (рН) (8,86-9,63%); массовая доля ионов хлора в водной вытяжке (0,003-0,006%); массовая доля ионов SO_4 в водной вытяжке (0,007-0,041%); массовая доля железа в пересчете на Fe_2O_3 (6,77-8,05%); массовая доля меди (0,0014-0,0044%); белизна (19,6-58,8) и др.

По комплексу технических показателей (по совокупности физических и химических свойств) необогащенная тальковая руда на примере проб №№ Т-1, Т-3 и Т-4 отвечает требованиям только одного ГОСТ, а именно ГОСТ-21235 «Тальк и талькомагнезит молотые. Технические условия» для талькомагнезитового продукта марки ТМП – талькомагнезит молотый для пестицидных препаратов, и марки ТМН – талькомагнезит молотый для наполнения. Для получения молотого талькомагнезита необходимо дробить (молоть) руду до крупности меньше 0,1 мм. Молотый талькомагнезит предназначен для производства пестицидных препаратов в химической

промышленности (марка ТМП) и в качестве наполнителя в кровельной и гидроизоляционной отраслях промышленности (марка ТМН).

По аналогии с использованием тальк-магнезитового камня Шабровского месторождения, исходные невыветрелые (свежие, плотные) тальковые руды Чепаловского проявления в перспективе могут быть применены в виде естественного камня в металлургической и цементной промышленности, возможно и в других областях.

Что касается тальковой руды лабораторной технологической пробы № Т-2, то она не может быть применена в качестве талькового или талькомагнезитового сырья для получения продукта, относимого ГОСТ 21235-75 к молотому тальку или молотому талькомагнезиту, из-за низкого содержания талька (40%) и магнезита (2%). Высокая массовая доля прокаленного нерастворимого остатка (81,94%) в ней обеспечена, скорее всего, за счет кварца, содержание в руде которого составляет по данным РКФА 22%, и монтмориллонита, содержание которого равно 18%. Учитывая низкое содержание талька, сделать конкретные выводы о практическом применении необогащенной тальковой руды пробы № Т-2 затруднительно без постановки специальных узконаправленных исследований по целевому назначению.

По комплексу выявленных технических свойств тальковых руд было установлено, что они могут служить источником для получения обогащенного талька (талькового концентрата), который находит более широкое применение и тем самым создаст более развитую возможность использования исходного минерального сырья.

Обогащение тальковых руд

Исходя из малой природной величины агрегатов талька (меньше 1,6 мм) в рудах и большого количества сопутствующих ему минералов (около 20) извлечение его в концентрат производилось флотацией. Переработка тальковых руд способом флотации показало их удовлетворительную обогатимость с получением концентратов не только талька с высоким содержанием основного компонента, но и концентратов попутных компонентов многоцелевого назначения.

Испытания проводились на тальковых рудах, измельченных до крупности частиц меньше 0,1 мм. В измельченном продукте содержание наиболее флотоактивных частиц фракции $-0,071+0,0$ мм находилось в пределах 81-87%. Выделение вскрытого талька в концентрат осуществлялось с применением основной флотации в один этап, при этом были использованы такие флотореагенты, как сосновое масло, АНП и жидкое стекло. Применение двух последующих перечисток способом флотации и одной перечистки конечного талькового промпродукта мокрой электромагнитной сепарацией способствовало получению наиболее качественных тальковых концентратов. Способом электромагнитной сепарации удалялись такие засоряющие минералы как хромит, актинолит, магнетит, гематит, гидрооксиды железа и гидрооксиды марганца, и др. Хвосты (отходы) основной флотации объединялись с хвостами первой и второй флотационных перечисток и хвостами (отходами) мокрой электросепарации в общие хвосты. Основные технологические показатели обогащения тальковых руд приведены в таблице 3.

Таблица 3

Основные технологические показатели обогащения тальковых руд

Показатель	Руда пробы №				
	Т-1	Т-2	Т-3	Т-4	Среднее по 4-м пробам
Выход концентрата талька, %	41,99	16,10	37,07	40,00	33,79
Содержание талька в концентрате, %	94,00	98,00	95,00	95,00	95,05
Извлечение талька, %	80,55	39,45	66,45	63,33	63,60
Степень обогащения	1,92	2,45	1,79	1,58	1,88
Степень сокращения	2,38	6,21	2,70	2,5	2,96
Выход хвостов, %	58,01	83,90	62,93	60,00	66,21
Содержание талька в хвостах, %	16,43	28,87	28,25	36,67	27,76
Содержание талька в исходной пробе, %	49,00	40,00	53,00	60,00	50,50
Выход руды на получение 1 т концентрата талька, т	2,38	6,21	2,70	2,5	2,96

Выход талькового концентрата при обогащении руд в среднем составляет 33,79%, при изменении по отдельным типам от 16,1% (проба № Т-2) до 41,99% (проба № Т-1).

Содержание талька в концентратах высокое и составляет в целом 95,05%, при минимальном содержании 94% в пробе № Т-1 и максимальном содержании 98% в пробе № Т-2. Содержание талька в концентратах проб № Т-3 и № Т-4 одинаковое и равно 95%.

Извлечение талька по всем типам руд в общем достигает 63,60%, при максимальном извлечении 80,55% из руды пробы № Т-1 и минимальном извлечении 39,45% из руды пробы № Т-2.

Основными слагающими концентрат минералами являются тальк – 94-98%, магнезит – 2% и хлорит от 3 до 4%, кварц – 2%, при этом хлорит отсутствует в концентрате из руды пробы № Т-2, а кварц обнаружен только в тальковом концентрате из руды пробы № Т-2 (таблица 4).

Таблица 4

Минеральный состав концентратов талька по данным РКФА

Концентрат талька из руды пробы №	Содержание минералов, % мас.			
	Тальк	Магнезит	Хлорит	Кварц
T-1	94	2	4	-
T-2	98	-	-	2
T-3	95	2	3	-
T-4	95	2	3	-

Гранулометрический состав концентратов приведен в таблице 5.

Таблица 5

Гранулометрический состав тальковых концентратов

Фракция крупности концентрата, мм	Содержание фракций крупности, в %, по пробам руд №№:				
	T-1	T-2	T-3	T-4	Среднее по 4-м пробам
-0,1+0,09	1,2	0,3	1,0	1,5	1,0
-0,09+0,05	22,4	16,9	19,0	26,4	21,2
-0,05+0,04	3,8	8,3	8,4	7,6	7,0
-0,04+0,02	38,2	37,8	38,5	34,3	37,2
-0,02+0,01	13,5	14,3	12,9	10,1	12,7
-0,01+0,005	5,1	6,9	4,9	4,3	5,3
-0,005+0,0	15,8	15,5	15,3	15,8	15,6

Анализ гранулярного состава тальковых концентратов различных проб указывает на практически одинаковый их состав в пробах по узким фракциям крупности вне зависимости от типа природных типов руд, обогащаемых с начальной крупностью –0.1+0.0 мм.

Технические показатели тальковых концентратов следующие: массовая доля MgO 26,52-30,74%; массовая доля CaO 0,13-0,77%; массовая доля для прокаленного нерастворимого в HCl остатка 89,58-91,91%; потери массы при прокаливании 5,89-6,83%; массовая доля соединений железа, растворимых в HCl, в пересчете на Fe₂O₃ 0,35-1,82%; массовая доля водорастворимых веществ 0,23-0,32%; величина концентрации водородных ионов (pH) 8,10-8,98%; массовая доля ионов хлора в водной вытяжке 0,005-0,007%; массовая доля ионов SO₄ в водной вытяжке 0,018-0,023%; массовая доля железа в пересчете на Fe₂O₃ 2,54-4,31%; массовая доля меди 0,00338-0,00488%, массовая доля мышьяка 0,00002-0,00032%; белизна 30,3-65,7%.

По установленной технической характеристике тальковые концентраты пригодны для широкого комплексного применения в промышленности. Они отвечают требованиям четырех ГОСТ на многообразную тальковую продукцию (таблица 6).

Таблица 6

Соответствие требованиям ГОСТ технической характеристики тальковых концентратов

ГОСТ	Марка талька по ГОСТ	Тальковый концентрат из руды пробы №			
		T-1	T-2	T-3	T-4
21235-75 Тальк и талькомагнезит молотые. Технические условия.	ТП тонкомолотый	+	+	+	+
	ТП среднемолотый	+	+	+	+
	ТМП 1 сорт	+	+	+	+
	ТМП 2 сорт	+	+	+	+
	ТМН	+	+	+	+
21234-75 Тальк молотый для керамической промышленности. Технические условия.	ТМК-28	-	-	-	+
	ТМК-27	+	-	+	+
	ТМК-24	+	+	+	+
19729-74 Тальк молотый для производства резиновых изделий и пластических масс. Технические условия.	ТРПН	-	-	-	-
	ТРПВ	+	-	+	+
879-52 Молотый тальк для бумажной промышленности. Технические условия.	A 1 сорт	-	-	-	-
	A 2 сорт	-	-	-	-
	B 1 сорт	+	+	+	+

Примечание: "+" тальковый концентрат соответствует требованиям ГОСТ; "-" тальковый концентрат не соответствует требованиям ГОСТ.

С целью расширения перспектив использования тальковых концентратов в необходимых случаях можно проводить их кислотную обработку (перечистку) или разработать соответствующие ТУ на новую тальковую продукцию в соответствии с техническими показателями, предъявляемыми потребителями. Перечисленные концентраты можно будет применять в качестве талькового продукта, удовлетворяющего требованиям ГОСТ 13145-67 «Тальк для кабельной промышленности. Технические условия», ГОСТ 20706-75 «Микротальк для кабельной промышленности. Технические условия», ГОСТ 19284-79 «Микротальк для лакокрасочной и карандашной промышленности. Технические условия», и в других направлениях. После химической обработки белизна тальковых концентратов обычно увеличивается на 11,1-74,9% отн. Например, для концентрата пробы № Т-1 белизна повышается на 39,6 % отн. (с 48,7 до 68%), для концентрата пробы № Т-2 на 74,9% отн. (с 30,3 до 53%), для концентрата пробы № Т-3 на 23,1% отн. (с 58,5 до 72%), а для концентрата пробы № Т-4 на 11,1% отн. (с 65,7 до 73%).

Величина удельной эффективной активности естественных радионуклидов тальковых концентратов удовлетворяет требованиям СП 2.6.1.798-99 и ГОСТ 30108-94 для строительных материалов.

Анализ полученных технологических показателей извлечения талька в концентрат, оценки его технических свойств и установленные возможные области применения позволяет отнести выделенные три природных типа руд, различающиеся по минералогическому признаку, химическому составу, физическим свойствам и степени выветривания, к одному технологическому типу по способу обогащения, представленного флотацией.

Ресурсы талька на изучаемом объекте рекомендуется учитывать по извлекаемому в концентрат тальку, а находящийся в тонких фракциях в сростаниях с магнезитом и другими минералами тальк, как неизвлекаемый, не учитывать.

Комплексное освоение тальковых руд

Каждый природный тип руд, выделенный на объекте, может перерабатываться самостоятельно или в смеси с другими типами руд. При раздельной переработке, помимо получения талькового концентрата, в зависимости от типа руд происходит формирование хвостов трех минеральных видов, которые по своим физическим и химическим свойствам представляют промышленный интерес. Один из них сложен преимущественно магнезитом и тальком, другой – кварцем и монтмориллонитом, а третий – железосодержащим продуктом. Установлено, что первый вид хвостов тальк-магнезитового состава, выход которых составляет 42,0-43,20%, пригоден к использованию в качестве талькомагнезитового продукта, отвечающего по качеству требованиям ГОСТ 21235-75. Хвосты второго вида кварц-монтмориллонитового состава, выход которых составляет 78,30 %, могут быть применены в производстве керамических материалов. Выход хвостов третьего вида, характеризующихся повышенным содержанием железа, в среднем достигает 14,50%, при колебаниях по пробам от 5,60% до 19,83%. Содержание железа ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$) в этих хвостах (конcentратах) достигает от 13,45% до 25,61% и в среднем составляет 19,16 %. Однако по содержанию железа такие концентраты не всегда считаются кондиционными [3]. Дополнительные затраты на получение попутных продуктов не потребуются, так как расходы на добычу и переработку полиминерального сырья будут отнесены на производство основного полезного ископаемого, т.е. талька. Выявленная возможность использования талькомагнезитовых хвостов позволяет рекомендовать их в качестве источника талькомагнезитового сырья и учитывать в недрах месторождения, наряду с основным полезным ископаемым – тальком.

Таким образом, на основании полученных результатов по комплексной технологической оценке слагающих минералов, можно судить о тальковых рудах Чемпаловского проявления как о новом источнике минерального сырья, пригодного для многотоннажного производства талька, железного концентрата и талькомагнезитового продукта различного назначения. Использование предлагаемой технологии безотходной переработки тальковых руд позволит сохранить экологическую обстановку на территории горно-обогатительного предприятия и повысить эффективность освоения месторождения.

Дальнейшее изучение талькового проявления (месторождения) должно сопровождаться технологическим картированием с целью выделения природных (технологических) сортов талька, различающихся по физическим (например, коэффициенту отражения) и химическим свойствам, что в перспективе позволит расширить его комплексное применение без усложнения подготовительных работ, а, следовательно, и без их удорожания при производстве высококачественных тальковых концентратов. Одновременно необходимо проводить работы по оценке талькомагнезитового сырья.

ЛИТЕРАТУРА

1. Романович И.Ф., Саетгалеев Я.Х., Рахматуллин Э.Х. Минеральное сырье. Тальк и пирофиллит // Справочник. М.: ЗАО «Геоинформмарк», 1998. 37 с.
2. Геология СССР. Том XII. Пермская, Свердловская, Челябинская и Курганская области. Полезные ископаемые. М.: Недра, 1973. 632 с.
3. Магнетитовые руды Кустанайской области и пути их использования. Железорудные месторождения. М.: АН СССР, 1958. 491 с.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ НЕКОТОРЫХ РАЗНОВИДНОСТЕЙ СЛОИСТЫХ И ЛЕНТОЧНЫХ СИЛИКАТОВ НА НАНОУРОВНЕ, ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ

Наседкин В.В.¹, Васильев А.Л.², Боева Н.М.¹

1 – ГЕМ РАН, Москва

2- ИК РАН им. А.В.Шубникова, Москва

Использование комплекса методов, в том числе электронной микроскопии высокого разрешения, при исследовании минерального состава и структурных особенностей минералов открывает широкие перспективы для решения прикладных задач технологической минералогии. В частности, это хорошо подтверждается на примере таких хорошо известных минералов как смектиты и палыгорскит, которые широко используются в бурении, литейном производстве, в качестве сорбентов и многих других направлениях промышленного производства.

Одной из специфических особенностей этих минералов является способность к самопроизвольной диспергации. Конечным результатом этого процесса является образование элементарных частиц или так называемых плейтлетов, имеющих размеры до $0\div 100$ нанометров в длину и ширину, 0,8- 2 нм – в толщину.

Слоистые силикаты типа смектитов на поверхности каждой частицы имеют отрицательный заряд, появление которого связано с реакциями изоморфного замещения в тетраэдрическом и октаэдрическом слоях. Нейтрализующие этот заряд обменные катионы, окруженные гидратными оболочками различной толщины, расположены в межслоевом пространстве между отдельными элементарными плейтлетами. Плейтлеты или элементарные частицы, группируясь за счет электростатических сил притяжения, образуют глинистую частицу, размеры которой определяются микронами. Характерно, что глинистые суспензии, дисперсной фазой в которых являются смектиты, представляют собой систему с беспорядочно ориентированными в водной среде и относительно свободно перемещающимися друг относительно друга плейтлетами.

Исследование суспензий показывает, что такие их весьма важные промышленные свойства как набухаемость, коллоидальность и др. зависят от плотности заряда на поверхности частиц, их размера, формы частиц, наличия межслоевых структурных включений, вызывающих нарушение периодичности кристаллической решетки и других особенностей.

Ленточные силикаты типа палыгорскита кроме элементов слоистости характеризуются наличием межслоевых каналов, заполненных лентами октаэдров. В этом смысле палыгорскит напоминает цеолит. Также как и цеолиты палыгорскиты могут использоваться как молекулярные сита и сорбенты. Способность палыгорскитов к молекулярной сорбции также во многом зависит от формы и диаметра отдельных волокон и состава катионов.

Как для слоистых, так и для ленточных силикатов важное значение имеет форма, размер плейтлетов, количество дефектов кристаллической решетки и их структуры. Цель данной работы, показать, что особенности структуры кристаллической решетки минерала могут оказывать принципиальное влияние на промышленные свойства минерала и определять возможность его промышленного использования. Для исследования были взяты детально изученные образцы смектитов и палыгорскита из коллекции группы неметаллических полезных ископаемых (постоянная экспозиция им. В.П.Петрова) ИГЕМ РАН. Образцы отличаются друг от друга по морфологическим особенностям агрегатов, геологическому возрасту, химическому составу, условиям залегания.

Материалы и методы

Методы исследования

Для исследования были использованы следующие методы: электронная микроскопия высокого разрешения, ИК спектроскопия.

Просвечивающая электронная микроскопия. Образцы изучались в просвечивающем электронном микроскопе Теснаі G₂30ST TEM/STEM (FEI, Hillsboro, OR, США) при ускоряющем напряжении 300кВ. В микроскопе установлена линза super twin (ST), характеризующаяся коэффициентом сферической аберрации 1,2 мм, что позволяет достичь разрешения по точкам 0,21 нм. Кроме этого микроскоп оборудован приставкой для сканирования и высокоугловым кольцевым детектором темного поля (High Angle Annular Dark Field – HAADF) программы производился с помощью приставки для рентгеновского энергодисперсионного микроанализа EDAX (EDAX Inc., Mahwah, NJ, США) с ультратонким окном. Спектры были получены как при работе в режиме светлого поля с диаметром пучка электронов в 5-8 нм, так и в режиме сканирования в темном поле. В последнем случае диаметр пучка составлял 3-5 нм. Иногда для поиска областей, обогащенных или обедненных определенными элементами, применялось картирование химического состава. В процессе исследований было обнаружено, что под действием облучения частиц электронами в ПЭМ в течение нескольких секунд происходит аморфизация частиц. Для получения изображений отдельных частиц на уровне кристаллической решетки и картин электронной дифракции, использовалась техника малых доз облучения,

малые интенсивности пучка электронов и запись изображения на CCD камеру с выдержкой, не превышающей 0,5 с. От изображений с высоким разрешением были получены двумерные спектры Фурье, и для части изображений проведена фильтрация с помощью Digital Micrograph (Gatan, Warrendail). Моделирование изображений и картин электронной дифракции осуществлялось с использованием программы JEMS [1].

Термический анализ. Для термических исследований использовался дериватограф марки Q-1000. Производилась автоматическая запись 3 кривых: термовесовой кривой ТГ, дифференциальной термовесовой кривой ДТГ, дифференциальной термоаналитической кривой ДТА. Все пробы исследовались с соблюдением единых параметров эксперимента. Величина навески варьировала от 420 до 425 мг, в основном 424 мг. Чувствительность весов – 2,5 мг. Скорость нагрева 100–10 мин.

Инфракрасная спектроскопия. Спектры были получены на Фурье спектрометре Nicolet Magna 750 FTIR, оборудованном KBr и CaF₂ разделителем, с разрешением 4 см⁻¹. Таблетки с запрессовкой образца в KBr приготавливались стандартным методом: 2 и 0,5 мг вещества были диспергированы в 200 мг KBr для достижения оптимальных условий съемки в диапазоне 4000-3000 и 4000-400 см⁻¹ соответственно. Диаметр таблеток 13 мм.

Для того чтобы исключить взаимодействие между палыгорскитом и KBr были изучены также образцы, приготовленные в виде суспензии в вазелиновом масле. Материалы, представленные в статье, основаны в основном на исследовании препаратов второго типа.

Рентгеновская дифракция. Съемка производилась на дифрактометре марки Siemens D-500, используя CuKα излучение, интервал сканирования – 2-70° 2θ с шагом 0,02° 2θ из расчета 4 сек/шаг. Снимались 4 дифрактограммы: общая порошковая диаграмма, ориентированный препарат, ориентированный препарат после насыщения этилен-гликолем, ориентированный препарат после прокаливании при 550°C.

Краткая характеристика образцов

Палыгорскиты

Как было отмечено выше, были исследованы 2 образца: палыгорскита Калиново-Дашковского месторождения и месторождения Мутник, расположенного в Словакии.

Палыгорскит Калиново-Дашковского месторождения. Взят из геологического разреза Калиново-Дашковского месторождения палыгорскит-бентонитовых глин в 4 км к ЮЗ от г. Серпухов Московской обл. Минеральный состав образца КД-3 (объем ан.%): палыгорскит – 74, смектит – 12, кварц – 6, доломит – 7, анкерит – 1. Химический состав (вес, %): SiO₂ – 50,69; TiO₂ – 0,52; Al₂O₃ – 14,01; Fe₂O₃ – 7,55; MgO – 8,23; CaO – 6,71; Na₂O – 0,23; K₂O – 1,70; SO₃ – 0,08; H₂O⁻ – 4,35; H₂O⁺ – 7,00. Сумма – 100,47.

Макроскопически палыгорскитовая глина представлена тонко-сланцеватой породой. Возраст – карбоновый (C₁). Палыгорскитовые глины образуют горизонт значительной мощности среди глинисто-карбонатных пород лагунно-прибрежной фации. Непосредственно в местах распространения палыгорскита наблюдается чередование мергелей, известняков и доломитов с прослоями смектита.

На основании этих данных можно предположить существование мелководного бассейна типа лагуны с устойчивой тектонической обстановкой. Имеются признаки вторичной доломитизации. Доломит встречается непосредственно в смектит-палыгорскитовом агрегате, а также в виде идеальных кристалликов вдоль плоскостей сланцеватости. Возможна связь между образованием палыгорскита и процессами доломитизации.

Под электронным микроскопом кристаллы обнаруживают волокнистый габитус (рис. 1а). Для образца КД-3 характерны следующие многочисленные дефекты тонкой структуры минерала: нарушение последовательности, искривления слоев, изменение величины межплоскостных расстояний (рис. 1б). Спорадически появляются участки решетки с межплоскостным расстоянием 0,93 нм (рис. 1в). Этот факт дает основание предположить, что некоторая часть палыгорскитов могла образоваться при замещении слоистых силикатов типа смектита.

Образец SI-1. Взят на месторождении тальково-магнезитового камня в Центральной Словакии, к востоку от Братиславы.

Минеральный состав (%): палыгорскит – 98, доломит – 2.

Химический состав (вес, %): SiO₂ – 56,70; TiO₂ – не обн.; Al₂O₃ – 7,95; Fe₂O₃ – 5,30; MgO – 13,18; CaO – 1,3; Na₂O – не обн.; K₂O – 0,07; Bi – 0,5; Se – 0,13; Cl – 0,54; H₂O⁻ – 6,35; H₂O⁺ – 7,00. Сумма – 99,02.

Месторождение состоит из нескольких магнезит-тальковых линз. Образец палыгорскита взят на глубине 25 м. Линза талька и доломита протяженностью до 10 м залегает внутри крупной магнезитовой линзы. Падение линзы близко к вертикальному. Мощность линзы доломита порядка 20-30 см. Степень оталькования доломита возрастает от центральной части линзы к краевым участкам.

Непосредственно на контакте доломита и магнезита находятся мелкие пустоты, к которым приурочены выделения палыгорскита в виде крупных агрегатов сталактитоподобного типа. Морфологически агрегаты напоминают обрывки грубой ткани или кожи. Для этих образований вполне приемлем термин «горная кожа», часто используемый при описании крупных выделений палыгорскитовых агрегатов.

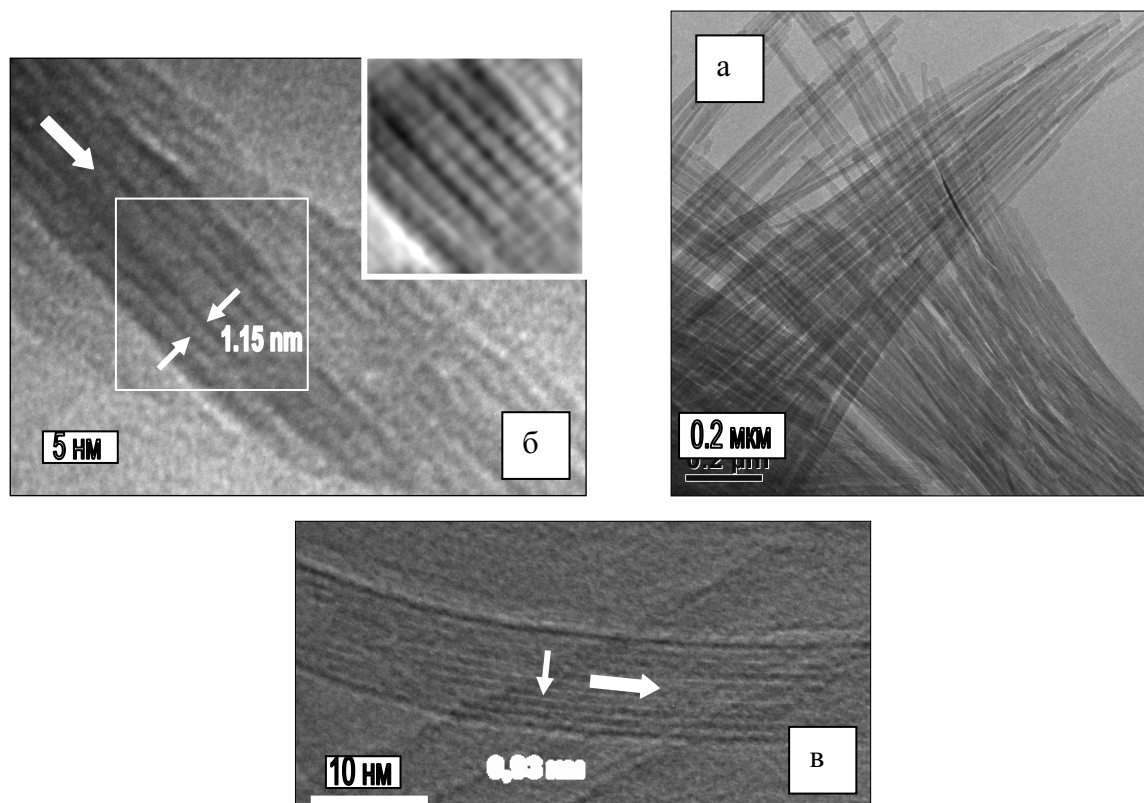


Рис. 1. Палыгорскит Калиново-Дашковского месторождения: а - характерен волокнистый габитус кристалла; б – видны дефекты кристаллической структуры минерала; в - участки решетки с межплоскостным расстоянием 0,93 нм

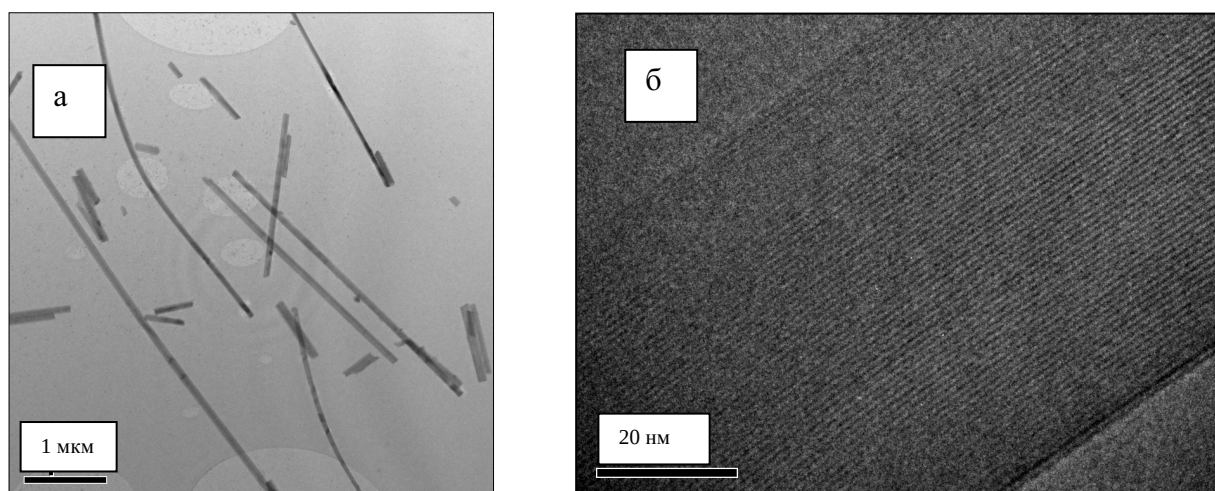


Рис. 2. Палыгорскит месторождения Мутник: а - характерен волокнисто-игольчатый габитус кристалла; б – бездефектная кристаллическая структура минерала

Электронно-дифракционные исследования показывают, что структура частиц характеризуется орторомбической элементарной ячейкой (пространственная группа *Pbmn*). Для них характерен волокнисто-игольчатый габитус кристалла (рис. 2а). Исследования с высоким разрешением отдельных частиц не показали присутствие дефектов упаковки (рис. 2б).

Смектиты

Образец М. Активированный Са-Mg бентонит. Порода имеет зеленовато-серый цвет (месторождение острова Милос, Греция).

Минеральный состав: монтмориллонит, главным образом, бейделлит – 80-90%, кальцит 5-12%, примеси: полевой шпат- 2-45, апатит, сера – 1-2%.

Химический состав природного бентонита (вес, %): SiO₂ - 52,46; TiO₂ - 0,65; Al₂O₃ - 15,6; Fe₂O₃ - 3,67; FeO - сл.; MgO - 3,96; CaO - 1,65; Na₂O - 0,62; K₂O - 0,24; SO₃ - 0,30; CO₂ – 0,51; ППП - 20,27.

Химический состав активированного бентонита, предназначенного для бурения, отличается повышенным содержанием натрия (вес. %): SiO_2 - 52,01; TiO_2 - 0,45; Al_2O_3 - 13,71; Fe_2O_3 - 4,16; FeO - сл.; MgO - 4,77; CaO - 6,65; Na_2O - 2,29; K_2O - 0,94; SO_3 - 0,30; CO_2 - 0,51; ППП - 14,20. Сумма - 99,99.

Сумма обменных катионов свыше 120 мг-экв. На 100 г сухого вещества. Состав обменных катионов Ca^{2+} - 20, Mg^{2+} - 15, Na^+ - 75, K^+ - 10.

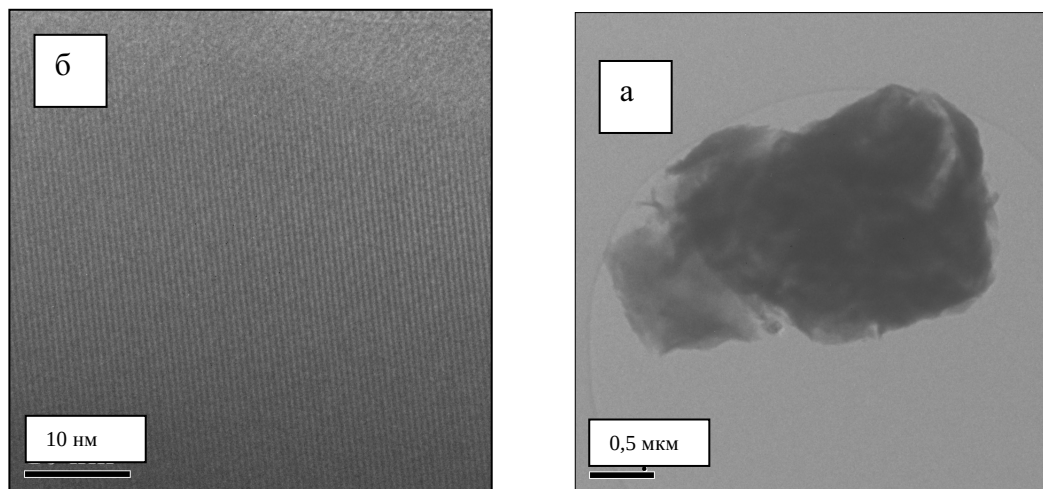


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки смектита месторождения Милос, Греция: а – гранные очертания отдельных частиц; б – бездефектная структура кристаллической решетки минерала

Образец Ак –13. Аргиллитоподобные глины состоят из ориентированных частиц смектита, содержание которых варьирует от 70 до 75 %. В качестве примеси присутствует кварц (10-20%), полевой шпат (5-6%), каолинит (3-5%), карбонат, среднее содержание которого может варьировать от 1 - 2 до 8%, и гипс -0,5-1%.

Химический состав бентонитов относительно постоянен. Исключение составляют некоторые пробы, содержащие примеси карбонатов и органического вещества. Содержание SiO_2 сравнительно постоянно - 68-70%, за исключением тех разновидностей, в которых наблюдается значительная примесь других минералов. В некоторых пробах также аномально поведение Al_2O_3 и Fe_2O_3 : 9,86% и 18,39% соответственно. В остальных пробах содержание Al_2O_3 составляет 12-14%, Fe_2O_3 -2-6%.

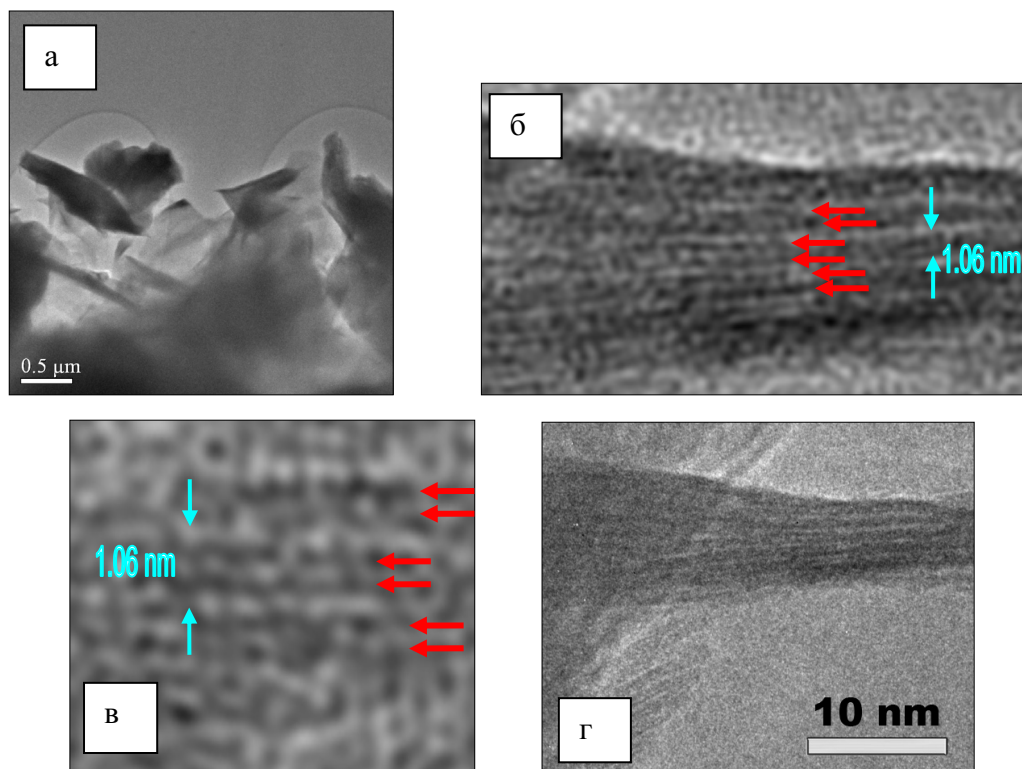


Рис. 4. Электронномикроскопические снимки смектита Аккалканского месторождения: а - для смектита характерны гранные очертания частиц; б, в, г - видны многочисленные дефекты кристаллической решетки минерала

Практически все разновидности аргиллитов относятся к натровым разновидностям: содержание Na_2O варьирует от 1,3 до 2,6%. Содержание K_2O , за исключением немногих проб, не высокое - порядка 0,4-0,8 %. Содержание CaO не превышает 0,5-1%. Исключение составляет одна проба с повышенным содержанием кальцита и, вероятно, сидерита.

Для некоторых разновидностей светло-серых аргиллитов характерно повышенное содержание серы и фосфора. В отдельных образцах эта закономерность проявляется особенно четко. Содержание серы варьирует от 0,05 до 0,4 %. Синхронно с возрастанием содержания серы возрастает содержание фосфора, кальция и железа. На основании данных термического анализа можно утверждать, что сочетание названных элементов определяется присутствием таких минералов как гипс, сульфаты железа. В некоторых из перечисленных разновидностей аргиллитов присутствует органическое вещество.

Для смектитов Акалканского месторождения характерны дефекты строения решетки минерала: изгибы и выклинивание слоев, образующих отдельные плейтлеты, нарушение периодичности в чередовании слоев, изменение расстояния между отдельными слоями, их обрывы и т.д. (рис. 4 б,в,г).

Результаты технологических исследований

Смектиты. Критерием качества 2 исследованных образцов смектита приняты их реологические свойства и в частности динамическое сопротивление сдвигу. Суспензии для проведения эксперимента были приготовлены следующим образом. Состав суспензии: 22,5 г смектита на 350 см³ дистиллированной воды. Всего для каждой суспензии было сделано 10 замеров. Первый замер после 5 мин перемешивания суспензии в миксере при 9000 об/мин. Затем следовала выдержка в течение 1 часа, далее перемешивание в течение 15 мин и снова замер. Данная процедура продолжалась 10 раз.

Сравнение результатов исследования пробы о-ва Милос и Аккалканского месторождения (рис. 5) показало, что смектит с совершенной и бездефектной структурой кристаллической решетки показал значительно более высокие технологические свойства, нежели смектит из пробы Ак-13, взятой из слоя бентонита, взятого из тектонической зоны и испытывавшего динамические напряжения после основной фазы минералообразования.

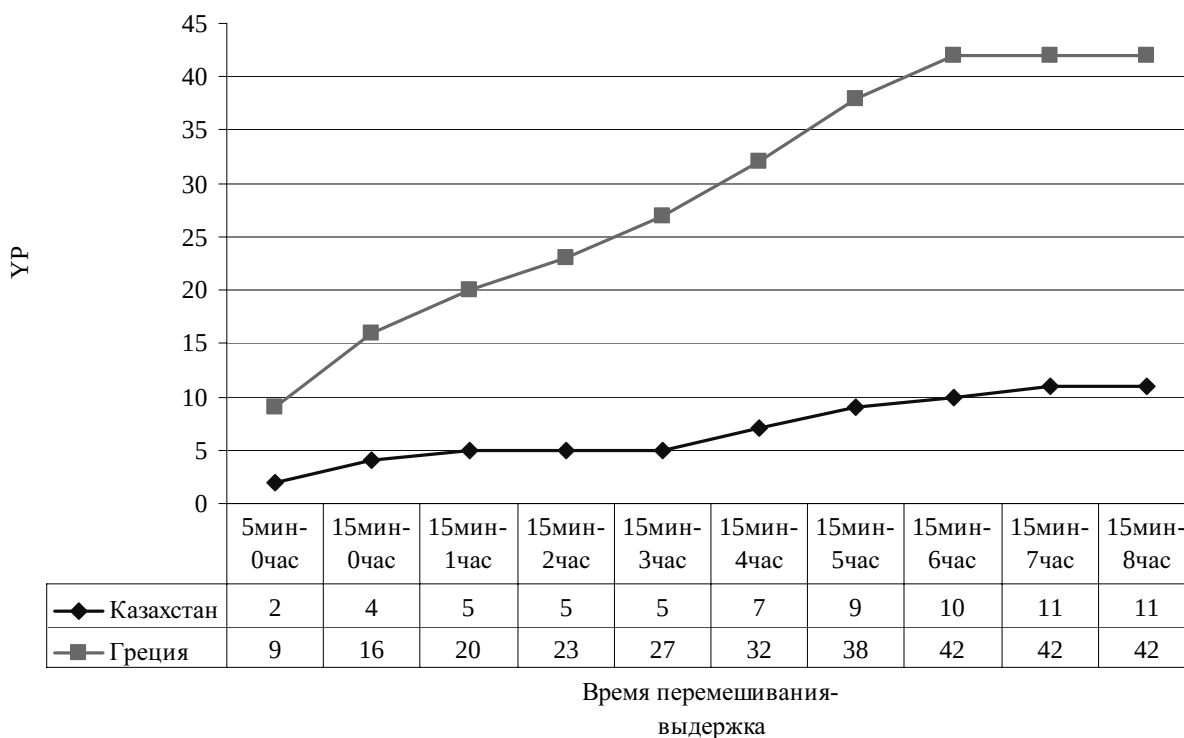


Рис. 5. Реологические свойства Греческого и Аккалканского бентонитов

Пальгорскиты. Как было отмечено выше, для сравнительной характеристики образцов были выбраны 2 пальгорскита: а) пальгорскит гидротермального генезиса (обр. SI -1) и б) пальгорскит хемогенно-осадочного генезиса (обр. КД-3). Ранее было показано, что эти пальгорскиты имеют различный габитус, а также отличаются по особенностям молекулярного строения. Основное отличие этих двух образцов связано с деталями строения решетки исследуемых минералов. Для образца КД-3 характерны многочисленные дефекты тонкой структуры минерала, в то время как пальгорскит месторождения Мутник характеризуется бездефектной структурой.

В качестве критерия качества выбрана термостойкость минерала. Сравнение ИК спектров, снятых с обеих разновидностей пальгорскита при 350 и 400°С, показало, что кристаллическая решетка пальгорскита Калиново-Дашковского месторождения после нагревания при 400°С практически разрушается, в то время как пальгорскит месторождения Мутник сохраняет особенности ленточной структуры, присущей этому минералу. При этом происходят структурные превращения в октаэдрической ленте и полностью сохраняются адсорбционные свойства минерала.

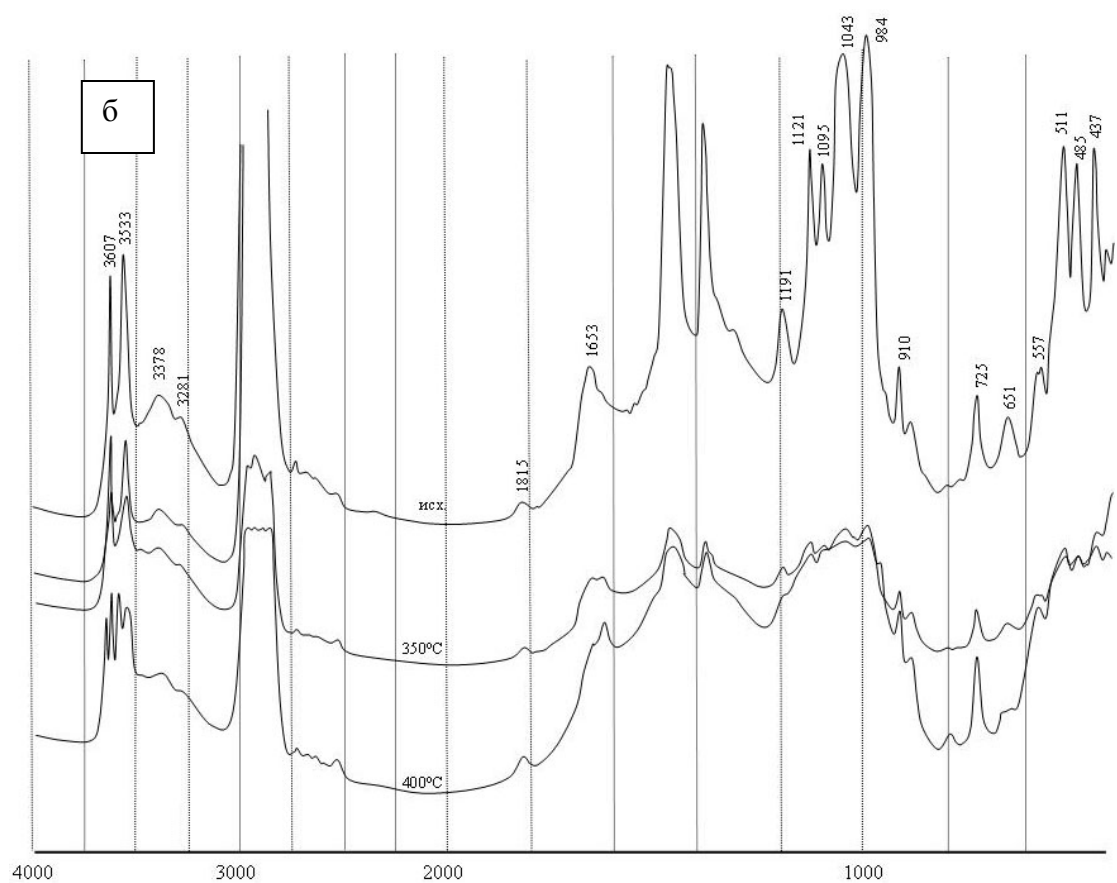
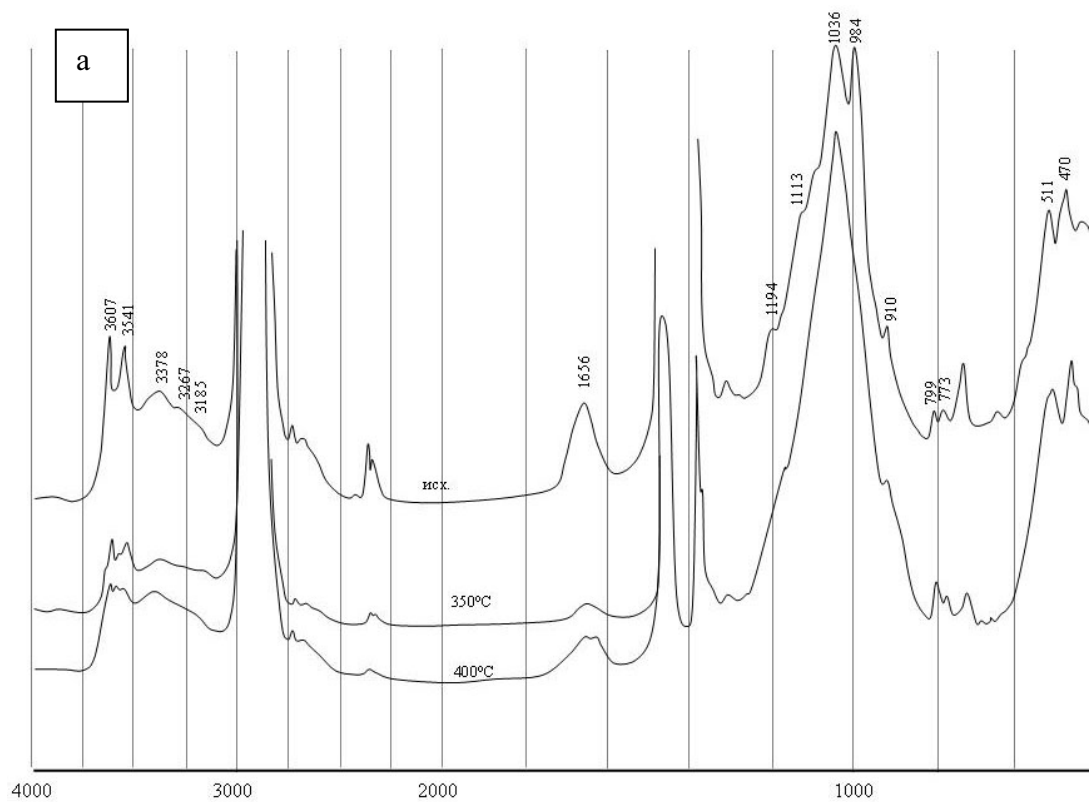


Рис. 5. ИК спектры 2 образцов палыгорскита, обожженных при температуре 350 и 400°C (пояснения см. в тексте): а - Калиново-Дашковское месторождение, б - месторождение Мутник

Выводы

В данной работе авторы показали, что технологические свойства промышленных минералов зависят не только от химического, минерального состава и условий обработки, но и от особенностей его тонкой структуры, в частности дефектов кристаллической решетки на наноуровне.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ, ПРОТЕКАЮЩИЕ В ГЛИНИСТОМ СЫРЬЕ ПРИ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Корнилов А.В., Лыгина Т.З., Наумкина Н.И., Пермиков Е.Н., Хайдаров Ш.Х.

ФГУП «ЦНИИГеолнеруд», г. Казань

Электрокинетическое воздействие на шликер, представляющий собой глинистую суспензию, приводит к электроосмотическому обезвоживанию, электрофоретическим явлениям переноса заряженных частиц в электрическом поле, а также активацией глинистых минералов в процессе сложных физико-химических превращений в структуре. Все эти процессы находятся в прямой зависимости от минерального состава сырья, а также природы и количественных характеристик налагаемого электрического поля.

Электрокинетическая технология позволяет вовлечь в производство керамических и других изделий глинистое сырье, засоренное карбонатными, каменистыми и иными включениями с одновременным снижением энергозатрат на удаление влаги в 2 - 4 раза, а электрохимическая активация глинистых минералов в процессе обезвоживания позволяет повысить прочность керамики, получаемой из обработанных таким образом глиномасс [1].

В данной работе представлены результаты исследований физико-химических процессов, протекающих в сырье в результате электрокинетического воздействия. Для этого использовался комплекс физико-химических методов: петрографический, рентгеновский фазовый, дифференциально-термический, химический анализы, инфракрасная спектроскопия, электронная микроскопия.

Электрокинетическое обезвоживание сырья проводилось на лабораторной установке (рис. 1), которая состоит из источника постоянного тока типа У-300 мощностью 1 кВт (1), импульсного генератора типа Г5 - 54 с диапазоном частот 1÷105 Гц (2), нестандартного импульсного усилителя мощности (3), электроизмерительных приборов (4), алюминиевой пластины с отверстиями диаметром 1 мм (5), служащей анодом, ячейки (6) размером 200 x 100 x 100 мм, собранной из текстолита и латунной сетки (7) с отверстиями 0,25 x 0,25 мм, служащей катодом.

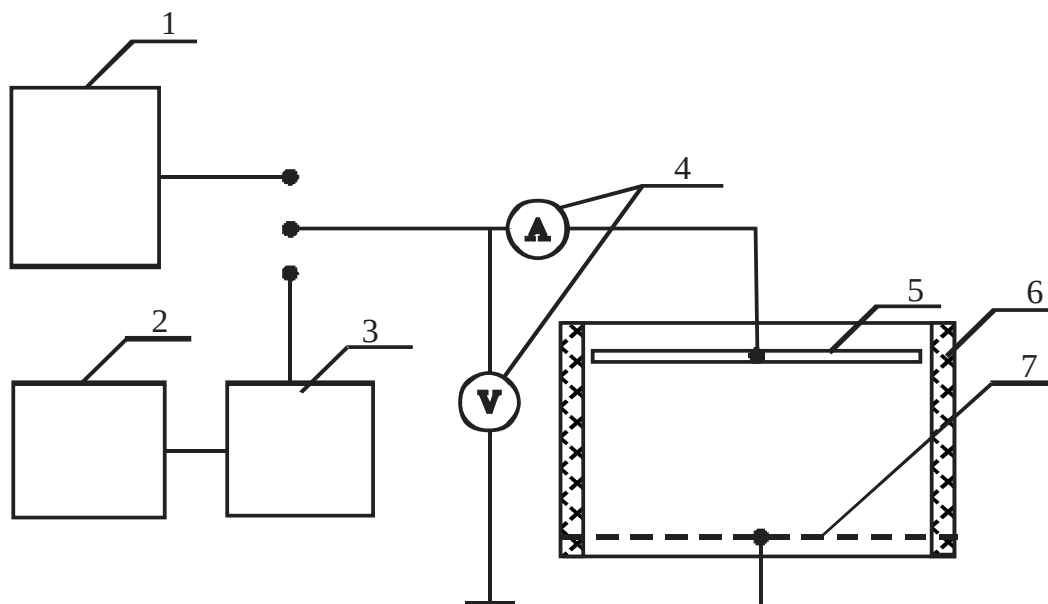


Рис. 1. Схема электрокинетической установки (пояснения в тексте)

Конструкция ячейки обеспечивает исключение неоднородности фильтрационного влагопереноса и максимально приближается к возможным условиям производства на установке непрерывного действия.

Объектом исследования было глинистое сырье Кошаковского месторождения Республики Татарстан. Химический состав глины указан в табл. 1. В образцах исходного глинистого сырья присутствуют глинистые минералы (монтмориллонит, слюда, каолинит), кварц, полевой шпат, кальцит. На

электронных микрофотографиях видно, что наиболее высокой степенью кристалличности отличается каолинит с характерной гексагональной формой частиц, но с дефектами на гранях в виде коррозии и обломанных краев. Частицы гидрослюда обладают характерной для них кристаллической формой, но с расплывчатыми контурами и обломанными краями. Данные электронной микроскопии очень хорошо согласуются с рентгенографическими исследованиями проб. Наибольшим многообразием отличаются частицы монтмориллонита, как в исходном сырье, так и в пробах после электрокинетической обработки.

Для проведения испытаний сырье готовилось следующим образом. Шликер с влажностью 30% пропускали через сито с размерами ячеек 1 мм с целью удаления крупнозернистых включений. Одну часть приготовленного шликера сушили обычным способом при температуре 40°C (исходная глина). Остальную часть обезвоживали в электрическом поле в электроосмотической ячейке до достижения формовочной влажности. Для этого шликер помещали в ячейку и включали один из источников внешней энергии (источник постоянного тока или импульсный генератор), т.е. обезвоживание может проводиться под воздействием как постоянного электрического, так и импульсного поля. Потеря влаги в ячейке определялась путем взвешивания, в течение процесса поддерживалась постоянная напряженность электрического поля и контролировалась сила тока.

Из полученной массы брали три образца - тонкий слой из середины («проба с середины ячейки»), тонкий слой с катода («проба с катода») и тонкий слой с анода («проба с анода»). Данные химического состава этих образцов приведены на рис. 2 и в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав исходной глины и образцов после электрокинетической обработки

Наименование пробы	Содержание, масс.%									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	п.п.п.
Исходная глина	70,78	10,68	0,81	4,93	4,11	1,73	0,02	1,10	2,12	5,24
Проба с анода	70,56	10,66	0,88	4,08	3,51	1,72	0,04	1,12	2,15	5,21
Проба с середины ячейки	70,08	10,95	0,78	4,93	3,87	1,72	0,03	1,15	2,12	5,27
Проба с катода	70,04	10,66	0,86	3,91	4,23	1,46	0,07	1,12	2,15	5,35

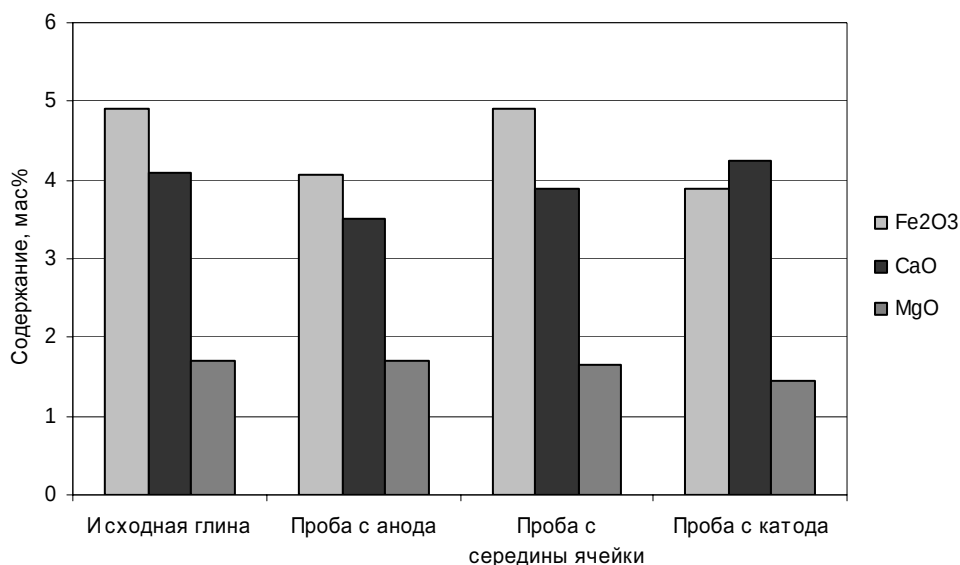


Рис. 2. Изменения химического состава в глине в результате электрокинетического воздействия

Рассмотрим более подробно, какие изменения происходят в этих образцах в результате электрокинетического воздействия.

Анализ микродифрактограмм глинистых минералов показал, что в исходном сырье они соответствуют таковым эталонных минералов. Отмечается хорошая степень кристалличности каолинита и удовлетворительная - для гидрослюда. Микродифрактограммы монтмориллонита имеют небольшие различия в четкости проявления структуры, но при этом дифракционные картины в пробах отличаются. Существенных же изменений в структуре монтмориллонита определить не представляется возможным из-за затруднений с выделением его монофракции. Поэтому влияние электрокинетической обработки на структурные изменения однозначно оценить нельзя.

1. «Проба с анода».

Данный образец характеризуется агрегированной коллоидной структурой, агрегаты глинистых частиц более густо окрашены оксидами железа, глина более тонкодисперсная с примесью тонкоалевритового материала.

На электронных микрофотографиях видны округлые образования с порами между ними, структура в общей массе более рыхлая, чем проба с катода.

В химическом составе (табл. 1, рис. 2) образца «пробы с анода», по сравнению с исходной глиной, фиксируются следующие изменения: уменьшается количество оксида железа на 17,3 отн.% и оксида кальция на 14,6 отн.%. Содержание оксида титана увеличивается на 8,6 отн.% и оксида натрия на 1,2 отн.%. По данным фазового анализа содержание монтмориллонита незначительно увеличилось по сравнению с другими образцами.

Анализ дифракционного профиля не выявил каких-либо нарушений кристаллической структуры глинистых минералов.

2. «Проба с середины ячейки».

Химический состав пробы, взятой с середины ячейки, характеризуется уменьшением содержания оксида титана (3,8 отн.%), оксида кальция (5,9 отн.%) и увеличением при этом количества оксида алюминия (2,5 отн.%), оксида магния (5,9 отн.%), оксида натрия (1,8 отн.%). Содержание оксида железа то же, что и в образцах исходной глины (табл. 1, рис. 2).

Содержание монтмориллонита составляет минимальное значение по сравнению с другими пробами. Таким образом, монтмориллонит под воздействием приложенных сил из середины ячейки перераспределяется на анод и катод.

Структура пробы по плотности близка исходной породе, однако отмечается ее некоторая слойчатость и ориентированное расположение агрегатов глинистых частиц в одной плоскости, что четко прослеживается на электронной микрофотографии в виде светлых полос, разделенных темными сливающимися порами и трещинами.

Вид рентгеновской дифрактограммы этой пробы несколько отличается от предыдущей пробы, что связано с изменением соотношений фаз в пробе. Нарушений кристаллической структуры глинистых минералов не наблюдается.

3. «Проба с катода».

В пробе с катода наибольшие изменения коснулись содержания оксида железа (увеличение на 20,7 отн.%) и оксида магния (уменьшение на 41,7 отн.%), что видно при анализе табл. 1. Помимо этого, увеличивается содержание оксида титана (6,1 отн.%), оксида кальция (2,9 отн.%), что хорошо согласуется с данными рентгеновского и термического фазового анализа.

Проба имеет более плотную структуру по сравнению с другими пробами. На поверхности агрегатов глинистых частиц отмечается присутствие тонкодисперсного карбонатного вещества.

Результаты электронномикроскопического исследования подтверждают установленную петрографическим анализом более плотную структуру агрегатов глинистых частиц с равномерным распределением алевритового материала. Габитус частиц каолинита в образцах с катода сохраняет вид четких шестигранников, подтверждая гексагональную упаковку. Дифракционная картина гидрослюда и каолинита также остается без изменений.

Наиболее информативным для изучения влияния электрокинетического воздействия оказался метод инфракрасной спектроскопии. Отнесение частот поглощения в ИК-спектрах исходного образца и проб после электрокинетического обезвоживания сделаны с учетом привлечения литературных данных по ИК-спектрам каолинита, монтмориллонита, гидрослюда и других слоистых алюмосиликатов [2, 3].

Инфракрасные спектры глины «проба с анода» отличаются как от ИК-спектров исходной глины, так и проб с середины ячейки и с катода. Для исходной глины ИК-спектр поглощения представляет собой ряд диффузных полос поглощения в области $400-540\text{ см}^{-1}$, $695-800\text{ см}^{-1}$, $900-1200\text{ см}^{-1}$, $2860-2935\text{ см}^{-1}$, $\sim 3620\text{ см}^{-1}$. В ИК-спектре глины «проба с катода» проявляются полосы поглощения, очень близкие к ИК-спектру исходной глины. Исключение составляет небольшие изменения величин частот поглощения, относящихся к колебаниям связей «кремний-кислород» и «кремний-кислород-алюминий» в области $400-900\text{ см}^{-1}$. Следует отметить появление в ИК-спектре пробы с середины ячейки новых полос поглощения в области валентных и деформационных колебаний свободной и связанной гидроксильных групп (3705 , 1765 , 1630 см^{-1}). Также регистрируются полосы поглощения в области 1120 , 1470 см^{-1} , которую относят к деформационному колебанию Al-OH связи в четверной координации атома алюминия в тетраэдре $\text{AlO}_3(\text{OH})$. В спектре проявляются полосы валентного и деформационного колебания гидроксильной группы при 3705 и 1765 см^{-1} , которые относят [3, 4] к колебаниям гидроксильных групп в слюде, монтмориллоните и каолините, утративших водородные связи. Исчезают полосы поглощения при 415 и 600 см^{-1} .

Существенным отличием спектра пробы с анода от спектров проб с середины ячейки и с катода является возрастание интенсивности полос поглощения в области $778-800\text{ см}^{-1}$, появление интенсивных полос в области 1465 и 1638 см^{-1} , появление полос в области 3620 см^{-1} , 3705 см^{-1} . Полосы 778 и 800 см^{-1} относятся к колебаниям связей Al-OH и Si-O-Al . Увеличение интенсивности этих колебаний, а также появление в спектре плеча при 890 см^{-1} и полосы при 1465 см^{-1} может служить основанием для предположения, что изменяется характер связей катионов Al и Si .

По-видимому, в структуре глинистых минералов проявляются связи гидроксильной группы, входящей и в тетраэдр $\text{AlO}_3(\text{OH})$ (четверная координация атома Al) и в окружение октаэдра $\text{AlO}_5(\text{OH})$ (шестерная координация атома Al). Появление полос поглощения в области валентных колебаний гидроксильной группы при 3620 и 3705 см^{-1} также свидетельствует о том, что в глине проявляется колебание $\nu_{\text{вал}}(\text{OH})$, характерное для каолинита (3620 см^{-1}) и для $\nu_{\text{вал}}(\text{OH})$ в слюде и монтмориллоните (3705 см^{-1}) [4]. Отсутствие данных полос в ИК-спектрах в пробах исходной глины, с катода и с середины

ячейки, видимо, можно объяснить тем, что в результате электрокинетической обработки глины происходит частичная деформация кристаллической решетки минералов в части глины, принадлежащей околоанодной области. В результате рекомбинации ОН-групп в процессе разрушения структуры минерала при электроосмосе и электрофорезе в образцах глины появляется молекулярно-связанная вода.

На основании проведенных исследований сделаны следующие выводы:

1. В процессе электрокинетического воздействия происходит перераспределение компонентного состава в пробах. В образце «проба с анода» отмечена концентрация монтмориллонита и агрегирование глинистых частиц. Карбонатная составляющая концентрируется в сырье, находящемся в области катода («проба с катода»), что также подтверждено увеличением содержания катионов кальция и значения потери при прокаливании. Увеличение содержания монтмориллонита на электродах («проба с катода» и «проба с анода») происходит преимущественно за счет его уменьшения в срединном слое шликерной массы («проба с середины ячейки»).

2. Методом ИК-спектроскопии установлено, что электрокинетическая обработка глинистого сырья приводит к появлению химических связей, относящихся к тетраэдрам $\text{AlO}_3(\text{OH})$ - (четверная координация катиона Al) и к октаэдрам $\text{AlO}_5(\text{OH})$ - (шестерная координация катиона Al).

3. Структура и морфология каолинита и гидрослюды после обработки сырья не изменяется. Однозначная оценка влияния электрокинетического воздействия на структуру монтмориллонита затруднительна из-за невозможности выделить фракцию монтмориллонитового компонента для рентгеноструктурного анализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Корнилов А. В., Лузин В.П. Эффективные способы переработки глинистого сырья для получения изделий строительной керамики // Стекло и керамика. 2004. № 1. С. 24-26.
2. Уоррел У. Глины и керамическое сырье. М.: Мир, 1978. 198 с.
3. Лазарев А.Н. Колебательные спектры и строение силикатов. Л.: Наука, 1968. 123 с.
4. Круглицкий Н.Н., Лобанов Б.В., Кузьмович В.В. Роль механической активации глин в формировании структуры керамических материалов // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1986, вып. 22. № 11. С. 1886- 1889.

ТЕХНОЛОГИЯ АКТИВАЦИИ БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН, ИХ МОДИФИКАЦИЯ И РЕЗУЛЬТАТЫ ПРИМЕНЕНИЯ ОРГАНОБЕНТОНИТОВ В КАЧЕСТВЕ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ТЕРМОСТАБИЛИЗАТОРОВ ЭЛАСТОМЕРОВ

Трофимова Ф.А., Демидова М.И., Лыгина Т.З., Губайдуллина А.М., Трофимов Л.В.

ФГУП «ЦНИИгеолнеруд», г Казань

Органофильные бентониты находят все более широкое применение в различных областях народного хозяйства, они легко набухают в органических средах, образуя тиксотропные гели, в виде активных наполнителей связываются с полимерными материалами, которые затем легко перерабатываются в изделия. В настоящее время минеральные наполнители нашли широкое применение для получения эластомерных композиций – пластмасс и резин, изменяя в заданном направлении важные технологические свойства. Так, например, проблема увеличения термостойкости силоксановых каучуков и резин на их основе является в настоящее время очень актуальной [1]. Термостойкость полиорганосилоксанов в значительной мере зависит от присутствия в них остатков катализаторов полимеризации, наличия силанольных групп на концах полимерных молекул. Наиболее эффективно повышение термостойкости силоксановых каучуков за счет введения различных стабилизаторов [2]. Однако эффективность действия стабилизаторов снижается в присутствии аэросила (кремнеземного наполнителя), являющегося одним из основных компонентов силиконовых резин. Мы рассматриваем возможность применения органобентонитов в качестве наполнителей, которая позволит повысить термостойкость и прочностные характеристики силиконовых резин [3].

Органобентонит (бентон) представляет собой продукт взаимодействия естественных монтмориллонитовых глин с олеофилизаторами, в частности с четвертичными аммониевыми солями (ЧАС). Замещение неорганических катионов на органические катионы проходит более полно и интенсивно у щелочных бентонитов с высокой обменной емкостью (не менее 100 мг-экв), и содержанием монтмориллонитового компонента более 60% [4]. 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.

В качестве сырья для получения органобентонита была использована бентонитовая глина, содержащая в своем составе ~ 65% монтмориллонитового компонента, обменный комплекс которого представлен в основном щелочноземельными катионами. Глинистые частицы представлены многослойными кристаллитами с невысокой активной поверхностью и низкой обменной емкостью ~

60 мг·экв. Для внедрения органических катионов в структуру монтмориллонита щелочноземельный бентонит предварительно переводят в активную Na-форму.

Одним из способов активации бентонитов является технология механоактивации глиняного теста в пластическом состоянии вблизи нижнего предела пластичности в присутствии химических реагентов. Мы предлагаем производить переработку пластической глиномассы не традиционным способом на ленточно-шнековом прессе, а на оригинальной установке, позволяющей провести в едином цикле многократное активирующее воздействие на глину. Проведена сравнительная оценка качества исследованного глинистого сырья, подвергнутого различным способам модифицирования. Так, при пластическом модифицировании глиномассы в присутствии 4% Na_2CO_3 на стандартном ленточно-шнековом прессе коллоидальность повысилась с 55 до 72%, вязкость – с 2,9 до 21,7 мПа/с. При пластическом модифицировании глины на предлагаемой нами установке многократного воздействия на глину аналогичные показатели возросли соответственно до 94% и 37,4 мПа/с.

На лазерном дифракционном анализаторе размеров частиц «Анализетте-22» изучен дисперсный состав исходного сырья и прошедшего многократную пластическую переработку (рис. 1). При этом зафиксировано увеличение доли тонкодисперсной фракции механоактивированной глины по сравнению с исходной примерно в шесть раз, что свидетельствует об увеличении активной поверхности и улучшении ионообменной способности.

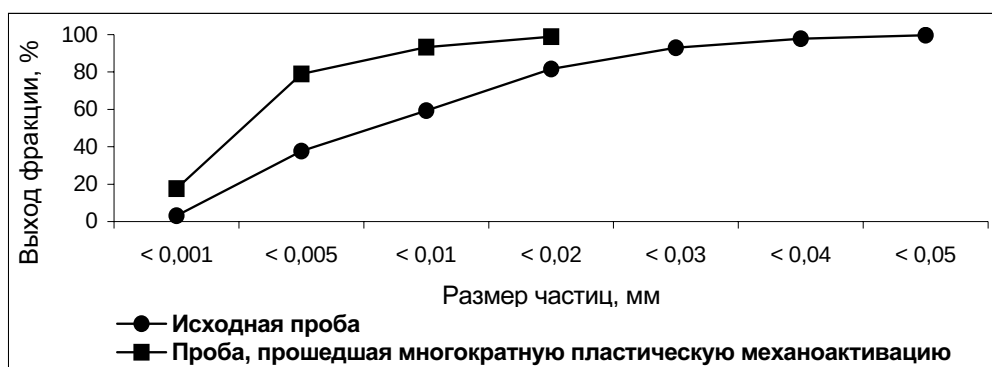


Рис. 1. Дисперсный состав образцов глин

Способ многократной пластической механоактивации глины имеет ряд преимуществ: 1) отпадает необходимость предварительной обработки сырья – подсушивание и удаление крупных включений; 2) достигается высокая степень гомогенизации продукта; 3) происходит эффективная активация глин и полное использование активатора. Таким образом, получается глинопорошок, значительно превосходящий по качеству продукцию, получаемую при стандартном способе механоактивации.

После механоактивации щелочноземельного бентонита следующим этапом является насыщение активированного глинистого сырья четвертичной аммониевой солью (ЧАС) алкилбензилдиметиламмоний хлоридом с $R=\text{C}_{10}\text{--}\text{C}_{17}$ (торговое название КАТАМИН—АБ). В ходе синтеза органобентонитов варьировались соотношения глинопорошок/ЧАС и концентрация аммонийной соли. В результате проведенных работ были выбраны оптимальные соотношения компонентов для получения органобентонита. При этом оценка качества полученного органобентонита проводилась по показателю седиментационной устойчивости в толуоле. Бентонит, модифицированный четвертичной аммониевой солью, изменил гидрофильные свойства на гидрофобные, степень набухания органобентонита в органическом растворителе (в толуоле) возросла в пять раз.

Для изучения структурных изменений, прошедших в результате аминирования в глине были использованы данные Фурье - ИК спектроскопии и методов термического анализа (ТГ, ДСК).

На рис. 2 представлены ИК-спектры исходной, модифицированной бентонитовой глины и органобентонита. Анализ спектров показывает, что в модифицированной глине произошло увеличение интенсивности пиков пропускания при частоте 3700 и 3621 см^{-1} , связанных с наличием гидроксильных групп в образцах. Такое изменение интенсивности пиков, вероятнее всего, означает увеличение обменной емкости модифицированной глины по сравнению с исходной, что подтверждает эффективность процесса механоактивации глины способом многократной пластической обработки. Зафиксированная в ИК-спектре частота пропускания с максимумом при 2926 см^{-1} соответствует CH_2 группам, связанным с бензольным радикалом, а частота 2854 см^{-1} – соответствует симметричным валентным колебаниям CH_2 групп углеводородной цепи молекулы алкилбензилдиметиламмоний хлорида, что подтверждает наличие в структуре монтмориллонита молекул модификатора.

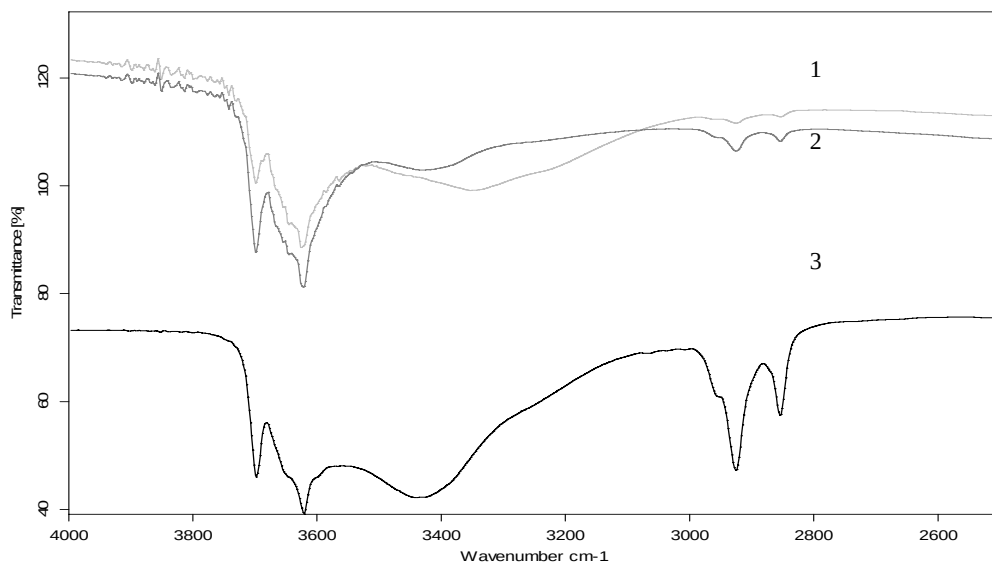


Рис. 2. ИК-спектры бентонитовых глин (1-исходная; 2-активированная; 3-органобентонитовая)

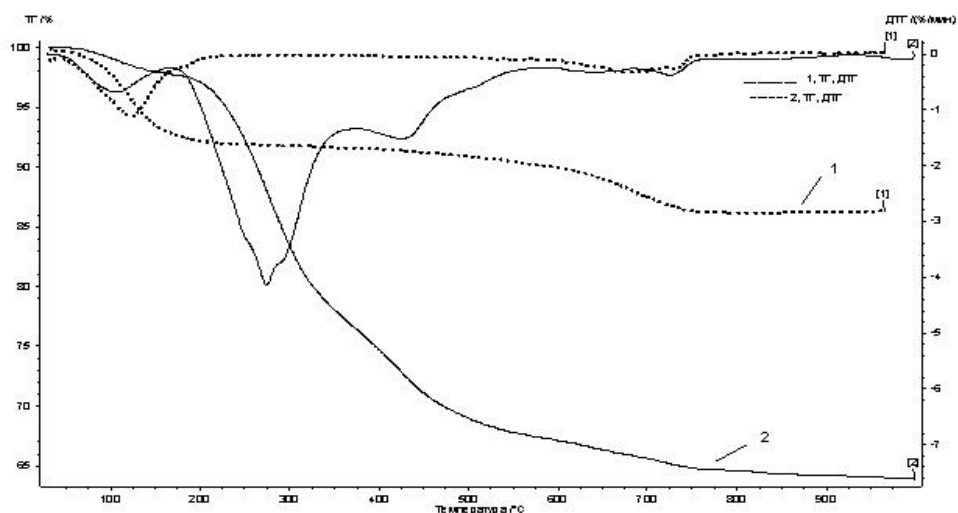


Рис. 3. Термические (ТГ-ДТГ) кривые исходного бентонита (1) и органобентонита (2)

Изменение степени гидратации органоомтмориллонитового комплекса в сравнении с исходной глиной регистрируется методом термического анализа (рис. 3).

У органобентонита в интервале температур 20-200 С⁰ зафиксировано минимальное количество адсорбированной воды - 1-2% по сравнению с исходной глиной - 7-9%. Наличие достаточно большого эндотермического эффекта в интервале 200-350⁰С с потерей массы 15-20% для органобентонита связано с деструкцией органического вещества. 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.

Полученный нами органобентонит был введен в композицию для получения силиконовых резин. Для сравнения были использованы контрольные образцы, содержащие только аэросил и образец, с аэросилом и природным бентонитом, не прошедшим стадию химического модифицирования.

Для исследования термической стабильности и фазовых превращений в полученных композитах (силиконовый эластомер + наполнитель) в условиях повышенных температур были применены методы – термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии.

На рис. 4 и 5 представлены термические кривые трех образцов силиконовых резин различного композиционного состава: 1) силиконовая резина, модифицированная аэросилом (контрольный образец) 2) силиконовая резина, модифицированная природной глиной; 3) силиконовая резина, модифицированная органобентонитом.

Исследование проводилось на синхронном термоанализаторе STA 409 Luxx (фирма Netzsch, Германия). Скорость нагрева образцов составляла 5 К/мин, нагрев проводился в среде воздуха.

По кривым ДТГ (рис. 4) начало деструкции для исходной резины, не содержащей бентонита, составляет 345,9°C. Для образца, содержащего природный бентонит, этот процесс незначительно смещен в сторону увеличения температур и составляет 349,5°C. Наиболее сильное смещение в этом направлении наблюдается у образца резины, содержащей органобентонит - этот показатель возрастает до 378,5°C.

Наличие процессов деструкции подтверждается экзотермическими эффектами на кривых дифференциальной сканирующей калориметрии, регистрирующей фазовые и структурные превращения. Повышение термостабильности наиболее заметно для образца силиконовой резины содержащей органобентонит.

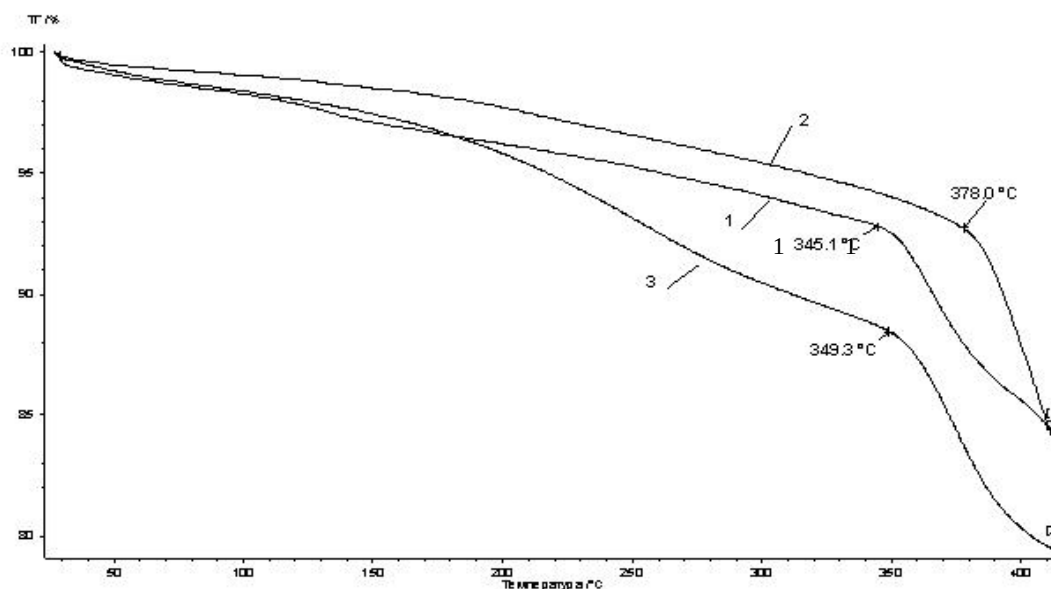


Рис. 4. Термические кривые (ТГ) образцов силиконовой резины: 1) контрольный образец с аэросилом, 2) образец, содержащий органобентонит, 3) образец, содержащий природный бентонит

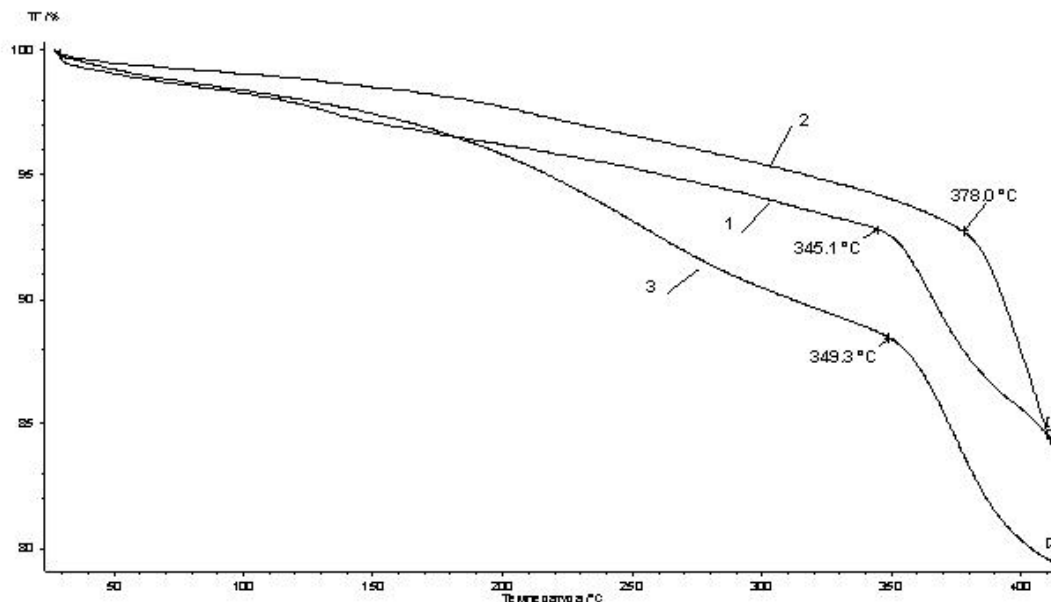


Рис. 5. Термические кривые (ДСК) образцов силиконовой резины: 1) образец, содержащий исходный бентонит; 2) контрольный образец с аэросилом; 3) образец, содержащий органобентонит

У полученных композиций изучались физико-механические показатели: твердость, относительное и остаточное удлинение, стойкость к термостатированию при 200°C, стойкость к термическому старению в течение 1, 2, 3 суток при 300°C. Результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1

Изменение физико-механических показателей силиконовых резин в зависимости от состава композиции

Физико-механические показатели	Наполнитель		
	Контрольный образец (с аэросилом)	Аэросил + природный бентонит	Аэросил + органобентонит
<u>После прессы:</u>			
Прочность σ , МПа	5,5	5,1	7,2
Отн. удл., %	650	530	670
Ост.удл., %	4	0	8
Твердость, ед.	41	50	42
<u>Термостатирование 200°C</u>			
Прочность σ , МПа	3,2	4,5	7,8
Отн. удл., %	316	362	630
Ост.удл., %	2	2	6
Твердость, ед.	45	57	46
<u>Старение (сутки 300°C)</u>			
Прочность σ , МПа	Треснул при вырубке образца	2,18	4,3
Отн. удл., %		125	313
Ост.удл., %		1-2	6
Твердость, ед.		61	57
<u>Старение (2 суток 300°C)</u>			
Прочность σ , МПа	Треснул при вырубке образца	Треснул при вырубке образца	3,9
Отн. удл., %			165
Ост.удл., %			2
Твердость, ед.			67
<u>Старение (3 суток 300°C)</u>			
Прочность σ , МПа	Треснул в термостате	Треснул при вырубке образца	3,6
Отн. удл., %			145
Ост.удл., %			2
Твердость, ед.			70

Из результатов, представленных в таблице видно, что образец силиконовой резины, содержащий органобентонит, после прессования по прочности превышает контрольный образец с аэросилом, а также образец, содержащий природный бентонит. Образец с органобентонитом имеет относительное и остаточное удлинение в два раза выше, чем два других образца. Более эластичные свойства этого образца, вероятнее всего, связаны с присутствием длинных алкильных цепей в составе четвертичной аммониевой соли. За счет присутствия длинных алкильных цепей раздвигается как межплоскостное расстояние в структуре бентонита, так и увеличивается расстояние между сшивающимися сегментами макромолекул мономера. Высокие прочностные свойства образца, содержащего органобентонит, по-видимому, также объясняются присутствием аминогруппы и длинных алкильных цепей, которые могут входить, как в структуру монтмориillonита, так и закрепляться на его внешних базальных поверхностях. За счет этого в процессе вулканизации сшивка может происходить по нескольким местам, а сшивающие мосты могут иметь разную длину.

Показатель твердости выше у образца, содержащего в качестве наполнителя природный бентонит. Это позволяет предположить, что при вулканизации из кристаллической решетки монтмориillonита, входящего в состав бентонита выделяется межслоевая вода, межслоевые связи становятся более короткие и жесткие, что приводит к жесткой структуризации эластомера, придавая материалу твердость.

После термостатирования, по физико-механическим свойствам можно выделить образец с органобентонитом. Во-первых, он не потерял свои прочностные свойства, в то время как два других образца снизили прочностные показатели. Во-вторых, относительное удлинение образца с органобентонитом осталось практически на прежнем уровне, в то время, как у контрольных образцов, снизилось почти вдвое.

Показательны результаты старения образцов в течение 1, 2, 3 суток при 300°C. Контрольный образец с аэросилом через сутки выдержки при температуре 300°C треснул при вырубке образца, а через трое суток треснул в термостате. Значительно снизил физико-механические свойства и образец с природным бентонитом. Образцы, содержащие органобентонит, при выдержке в течение одних, двух и даже трех суток проявили достаточно высокие прочностные показатели и относительное удлинение. Высокие показатели относительного удлинения даже после выдержки в течение трех суток при 300°C характеризуют потенциальную способность сохранять эластичность при

более высоких температурах. К тому же у образцов, подвергнутых старению, твердость меняется незначительно, то есть не происходит дальнейшего структурирования эластомера.

Таким образом, установлены наиболее оптимальные способы активации и модифицирования щелочноземельных бентонитовых глин, которые позволяют получить из российского бентонитового сырья органобентониты хорошего качества. Показана принципиальная возможность использования полученных органобентонитов в качестве наполнителей в силиконовых резинах. На экспериментальных образцах резиновой продукции продемонстрировано, что органобентонит, как наполнитель, является хорошим сшивающим агентом эластомера, повышая при этом его прочностные и эластичные свойства. Кроме того, показано, что присутствие органобентонита в составе силиконовых резин повышает их термостойкость и термостабильность, что является решением важной, актуальной задачи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Титорский, И.А. Эластомерные нанокомпозиты со слоистыми силикатами. 1. Структура слоистых силикатов, строение и получение нанокомпозитов [Текст] / Титорский, И.А., Покидько, Б.В. // Каучук и резина. 2004. № 5. С. 23-29.
2. Островский, В.В. Термостабилизация полиорганосилоксанов силикатами и оксидами в инертной и окислительной средах [Текст] / Островский, В.В., Глебова, И.Б., Харитонов, Н.П.; под ред. В.О. Рейхсфельда. // Кремнийорганические соединения и материалы на их основе - Л.: Наука, 1984. 296 с.
3. Куколев, Г.В. Химия кремния и физическая химия силикатов [Текст] / Куколев, Г.В. М.: Издательство «Высшая школа», 1966. 463 с.
4. Hauser E.A., Leggett M.B. Color reactions between clay and amines// J. Am. Chem. Soc. 1940. V.62. P.1811.

ЗНАЧЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ В ВЫБОРЕ НАПРАВЛЕНИЙ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ГЛИНИСТЫХ ПОРОД ВСКРЫШИ СОФРОНОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ФОСФОРИТОВ

Лузин В.П.¹, Межуев С.В.¹, Лузина Л.П.¹, Пермяков Е.Н.¹, Лукин А.А.²

¹ФГУП «ЦНИИгеолнеруд», г. Казань, ²ОАО «ПУГТП», г. Лабытнанги

Софроновское месторождение фосфоритов расположено в Приуральском районе Ямало-Ненецкого автономного округа, входящего в состав Тюменской области Уральского федерального округа. В процессе разведки месторождения встал вопрос о возможной целенаправленной переработке вскрышных пород, представленных желтыми (буровато-желтыми, желтовато-коричневыми) песчано-алеврито-глинистыми продуктами коры выветривания ожелезненных кварц-серицитовых сланцев малопайпудинской свиты.

Исследования проводились на двух пробах. Масса пробы № 1 составляла 0.920 кг, масса пробы № 2 - 1.070 кг. Каждая проба являлась групповой, сформированной из дубликатов керновых проб, отобранных ОАО «Полярно-Уральское горно-геологическое предприятие» в ходе геологоразведочных работ на месторождении. Интервалы опробования по профилю выветрелых сланцев находились в пределах от 16.5 до 95 м.

Вещественный состав вскрышных пород

Вещественный состав пород изучался на материале лабораторно-технологических проб комплексом методов, в том числе под бинокуляром и микроскопом, рентгенографическим количественным фазовым анализом (РКФА), химическим количественным анализом и другими, а также с применением ситового и седиментационного выделения минеральных фаз.

Минеральный состав вскрышных пород представлен кварцем, гетитом, гидрогетитом, гематитом, слюдой (гидрослюдой), каолинитом, полевым шпатом, рентгеноаморфной фазой и другими минеральными образованиями. Таким образом, в составе пород вскрыши находятся как собственно глинистые минералы (гидрослюда и каолинит), так и примесные для глин минералы (кварц, минералы группы железа, полевого шпата, рентгеноаморфная фаза).

Кварц встречается в виде отдельных изометричных или несколько вытянутых агрегатов с неровной поверхностью. Форма агрегатов неправильная, угловатая, иногда с острыми углами и ребрами пересекающихся граней. Представлен кварц прозрачными или полупрозрачными (замутненными), бесцветными или слегка буроватыми за счет гидроксидов железа агрегатами. Блеск агрегатов кварца стеклянный, матовый, реже алмазный. Содержание в породе от 12 до 21%. Прослеживается во всех фракциях крупности пород.

Гетит находится в плотных, пористых, ноздреватых, реже в натечных почкообразных агрегатах черного цвета или агрегатах, окрашенных одновременно в черные и бурые цвета. В одних случаях бурая окраска является окаймляющей по отношению к черной окраске минерала, в других - эти окраски переслаиваются (перемежаются) в теле агрегата. Окрашенные в бурые цвета участки (очевидно представленные *гидрогетитом*, или иначе *лимонитом*) характеризуются плотным или ноздреватым (сухаревидным) сложением. Кроме того, встречаются отдельные черные агрегаты гетита с располагающимися в них вкраплениями вишневого цвета, предположительно

представленные *гематитом*. В некоторых агрегатах гетита прослеживаются черные с металлическим блеском пластинчатые (игольчатые) включения удлиненной формы. Содержание гетита в породе составляет 15%. Отмечается он как в крупных, так и в мелких фракциях крупности пород. Наибольшее скопление его отмечается во фракции $-1,6+0,05$ мм. Под микроскопом при увеличении в 270 раз отдельные единичные частицы гетита устанавливаются во фракции $-0,005+0,0$ мм.

Гидрослюда присутствует в виде чешуек во фракции крупности $-0,05+0,0$ мм в количестве 11-25%. Во фракции крупности $-0,05+0,005$ мм чешуйки ее представлены коричневой полупрозрачной разновидностью. Во фракции $-0,005+0,0$ мм отдельно взятые чешуйки гидрослюды под микроскопом при увеличении в 28-270 раз выглядят прозрачными или полупрозрачными, а при наложении в несколько слоев они принимают желтый (светло-желтый) цвет и их скопления становятся непрозрачными. Это явление можно объяснить за счет нахождения на поверхности индивидов гидрослюды и пропитки их агрегатов частичками гидроксидов железа в виде тонких корочек. В плане частички слюды практически изометричны или несколько вытянуты. Отмечаются индивиды слюды гексагональной или близкой к ней формы. Краевые части индивидов прямолинейные или неровные (извилистые). Толщина чешуек в десятки раз меньше ее площадных размеров. Такая структура слюды обуславливает ее высокие защитные свойства и укрывистость, что особенно важно при использовании в малярной технике. Газовоздушные и водные включения в слюде представляют собой одиночные или групповые пузырьки. Они установлены под микроскопом при увеличении в 270 раз во всех фракциях крупности. При необходимости эта гидрослюда может быть выделена в концентрат способом отмучивания (седиментации). Ожелезненная гидрослюда обычно является составной частью легкоплавких глин.

Полевой шпат отмечается в виде отдельных неправильной формы сероватых зерен с жирным блеском. Содержание в породе составляет 2%.

Каолинит обнаружен рентгенографическим анализом в пробе № 1 в количестве до 10%. Однако при изучении глинистой фракции $-0,005+0,0$ мм под микроскопом обычно белых непрозрачных чешуек каолинита не отмечается. Возможно, каолинит связан с выветрелыми агрегатами полевого шпата. Присутствие большого количества каолинита в глинистой составляющей влияет на тугоплавкость глин.

Рентгеноаморфная фаза присутствует в количестве 39-41 %. Она представлена аморфным кремнеземом и, возможно, гидроксидами железа и марганца.

Химический состав пород (в % мас.): SiO_2 37,43-41,05; TiO_2 0,62-0,72; Al_2O_3 13,33-13,86; Fe_2O_3 27,19-27,49; FeO 0,13-0,19; MnO 0,21-0,22; CaO 2,37-2,50; MgO 0,92-1,87; Na_2O 0,07-0,15; K_2O 1,35-4,16; P_2O_5 3,58-9,5; CO_2 0,16; ппп 7,76-8,47. По высокому содержанию $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{FeO}$ и $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ можно судить о легкоплавкости глин. Кроме того, высокое наличие Fe_2O_3 позволяет предположить о пригодности сырья для производства цветных изделий.

Гранулометрический состав пород является неоднородным. Он характеризуется присутствием песчаных, алевритовых и глинистых частиц. Содержание песчаных частиц (0,05- 2,0 мм) составляет от 30,5 до 23,4%, алевритовых (0,005-0,05 мм) – от 40,9 до 45,9%, глинистых ($0,005+0,0$ мм) – от 33,6 до 35,7%. По наличию глинистых частиц изучаемые породы относятся к глинам. В глинах, согласно классификации глинистых и песчаных грунтов, содержание глинистых частиц (размером меньше 0,005 мм) обычно находится в пределах 30-60%, а наличие пылеватых (фракция крупности $-0,14+0,005$ мм) и песчаных (фракция крупности $-5+0,14$ мм) частиц – в пределах 40-60 % [1]. По размеру крупнозернистых включений глина относится к сырью с мелкими включениями (меньше 2 мм). Зерна с максимальным размером находятся во фракции $-1,6+1,0$ мм в количестве от 0,3 до 0,4 %, а с минимальным размером во фракции $-0,05+0,0$ мм при содержании от 76,6 до 79,5%. Глины являются сильно запесоченными, что косвенно свидетельствует об их легкоплавкости. Но присутствие каолинита, который, как правило, является одним из основных минералов в составе тугоплавких и огнеупорных глин, не позволяет сделать однозначный вывод по этому критерию без проведения прямых технологических испытаний.

Цвет породы в разрыхленном состоянии на общем фоне желтовато-коричневый. На этом фоне выделяются мелкие светлые точки за счет присутствия серых зерен кварца и полевого шпата. В целом окраска породы обусловлена наличием большого количества минералов группы железа и гидрослюды, окрашенной гидроксидами железа. По узким фракциям крупности порода имеет различную окраску. Так, алевритовая и песчаная составляющие в основной массе фракции $-1,6+0,01$ мм имеют бурый цвет. Она сложена в основном зернами полупрозрачного и прозрачного кварца, индивидов черного гематита, бурыми и ноздреватыми агрегатами гидроксидов железа и незначительным количеством гидрослюды. В желтовато-бурый цвет окрашена алевритовая фракция крупностью $-0,01+0,005$ мм. Светло-желтым цветом характеризуется глинистая фракция ($-0,005+0,0$ мм), сложенная преимущественно гидрослюдой.

Технологическая оценка пород на возможность их практического применения осуществлялась в лабораторных условиях ФГУП «ЦНИИгеолнатур» по результатам косвенных определений и прямых (непосредственных) технологических испытаний с применением безобжиговых, обжиговых и комбинированных способов переработки.

Испытания вскрышных пород в производстве керамики. Одной из предпосылок возможности применения вскрышных пород в качестве сырья для получения керамических материалов послужило присутствие глинистой составляющей в количестве 33,3-35,7%. Присутствие значительного количества пылеватых и песчаных частиц обуславливает применение глины без отошающих добавок. Другой предпосылкой явилось то, что исследуемая порода в смеси с водой образует вязкое пластичное тесто, которое способно принимать любую форму в сыром виде и сохранять ее после сушки и обжига, что характерно для глин. Наличие в большом количестве красящих гидроксидов железа, гидрослюды, плавней в виде тонкозернистого аморфного кремнезема и полевого шпата, а

также большая запесоченность позволяет предварительно отнести данные породы к легкоплавким глинам (температура плавления меньше 1350°C), а наличие каолинита – к тугоплавким (температура плавления 1350-1580°C) [1, 2]. Минеральный состав керамических глин не регламентируется ОСТом 21-78-88 «Сырье глинистое (горные породы) для производства керамических кирпича и камней. Технические требования. Методы испытаний». Однако данные глины, по незначительному содержанию глинистых минералов (11-25%), являются не типичными для производства керамических материалов. Наличие их в глинах должно быть не меньше 30-50%. [1, 2, 3]. По массовой доле химических составляющих SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , MnO , CaO , MgO , Na_2O и K_2O исследуемые глины отвечают требованиям ОСТ 21-78-88. Но массовая доля $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$ (27,32-27,68%) превышает практически в 2 раза нормативный показатель (не больше 14,0%). В таких случаях ОСТ 21-78-88 рекомендует определять пригодность глин по результатам ползу заводских испытаний. Сведений в упомянутом ОСТ по нормативам массовой доли P_2O_5 , CO_2 и потерям при прокаливании в глинах не имеется.

Следовательно, только по минеральному и химическому составам сделать однозначный вывод о возможном применении вскрышных глинистых пород в производстве керамических материалов оказалось затруднительным. По этой причине исследователями при оценке месторождения глинистые породы данного состава не рассматривались в качестве источника минерального сырья для производства керамических материалов. Такая косвенная и часто отрицательная оценка технологических свойств глинистого сырья нередко находится далеко от истины не только для отечественных месторождений глин, но и для зарубежных [3, 4]. Положительное решение этой задачи становится возможным только с проведением непосредственных (прямых) технологических испытаний этих глин.

Технологические испытания изучаемых глинистых пород заключались в изготовлении лабораторных сырьевых образцов на основе смеси «глина+вода» (без каких-либо корректирующих добавок) и последующем обжиге их в муфельной электропечи при температуре 1000°C (в режиме обжига легкоплавких глин). В результате были получены керамические полнотелые материалы. Они характеризуются коричневой однотонной окраской. Плотность их составляет 2300-2350 кг/м³. Макро- и микроскопические трещины в черепке отсутствуют. Прочностные свойства керамического кирпича отвечают требованиям ГОСТ 530-2007 «Кирпич и камни керамические».

Испытания вскрышных пород на возможность применения в качестве естественных пигментов

Косвенная технологическая оценка производилась по анализу физических и химических свойств исходных ожелезненных глинистых пород. Наиболее характерными показателями возможного применения их в качестве цветных естественных пигментов явились: интенсивный желтовато-коричневый цвет; высокая кроющая способность; присутствие охристого вещества; содержание Fe_2O_3 больше 8%; наличие свободных (не связанных с другими минералами) тонкодисперсных окрашенных частиц размером $-0,05+0,0$ мм (76,6-79,5%), которые без дополнительного помола применяются в производстве масляных красок и других красящих смесей. Таким образом, вскрышные ожелезненные глины были признаны пригодными в качестве сырья для возможного производства естественных пигментов. По классификации пигментного сырья они относятся к типу глинистых пигментов желтовато-коричневого цвета, в которых хромофором являются гидроксиды железа. Массовая доля гидроксидов железа в таком типе пигментов колеблется от 5 до 12, реже до 20-30% [5]. Косвенные выводы о возможном использовании пород вскрыши в качестве глинистых пигментов были подтверждены непосредственными технологическими испытаниями в лабораторных условиях. Опытные работы были поставлены с применением безобжиговых и обжиговых технологий переработки пигментосодержащего сырья.

По безобжиговой технологии оценивались возможности получения пигментов из исходной необогащенной и обогащенной породы. Качественная оценка пигментов осуществлялась с получением показателей по маслосмеккости, масляной и клеевой укрывистости, цвету на олифе а также по способности к объемному окрашиванию изделий из сырьевой смеси с применением изучаемых пигментов совместно с вяжущими веществами на основе гипса, извести и цемента и традиционного заполнителя из кварцевого песка. По данной технологии были получены образцы сухих порошковых пигментов, масляных и силикатных красок и образцы строительных изделий из бетонов, кладочных и штукатурных растворов.

Пигмент из необогащенной породы получали способом предварительного дробления и измельчения всей ее массы до необходимой крупности, предъявляемой к пигментам, т. е. до класса $-0.050+0.0$ мм. Цвет сухого пигмента желто-коричневый. По содержанию соединений железа в пересчете на Fe_2O_3 (27.38-27.62%) пигмент отвечает техническим условиям на минеральные пигменты марок типа «Охра» (по ГОСТ 8019-71 содержание Fe_2O_3 больше 11-18%, по ОСТ 7815.754-56 содержание Fe_2O_3 не меньше 12-18%, по ТУ 301-10-019-90 содержание Fe_2O_3 больше 8-19%). Пигмент из механоактивированной исходной породы характеризуется маслосмеккостью 36-38 % (по нормативным документам не больше 40%), масляной укрывистостью 42-56.4 г/м² (по нормативным документам не больше 65-115), клеевой укрывистостью 78.5-80 г/м² и желто-коричневым цветом на олифе. Таким образом, пигмент из исходной необогащенной породы по технической характеристике полностью отвечает требованиям ГОСТ 8019-71, ОСТ 7815.754-56 и ТУ 301-10-019-90 на минеральные пигменты типа «Охра».

Способность пигментов из исходной породы к объемному окрашиванию строительных растворов определялась добавкой их в количестве 10% в растворы из извести, гипса и белого цемента. В результате изделия с использованием извести приобрели светло-желтую окраску, гипса – светло-бежевую и цемента – желтую.

Влияние добавки исходных пигментов на механические свойства строительных изделий было определено технологическими испытаниями на лабораторных образцах, изготовленных в виде призм размерами 160х40х40 мм с применением белого цемента, гипса и извести. В целом при добавке пигментов в шихту с соответствующими вяжущими веществами отмечается как некоторое снижение, так и повышение прочностных свойств изделий. Для цементных изделий прочность на сжатие снижается в 1.05-1.11 раз, а прочность на изгиб наоборот увеличивается в 1.05-1.14 раз; водопоглощение уменьшается в 1.02-1.04 раза. Для гипсовых изделий прочность на сжатие снижается в 1.12 раза, а прочность на изгиб остается на уровне или увеличивается в 1.04 раза; водопоглощение увеличивается в 1.04 раза. Для изделий из извести при добавке пигмента происходит как снижение прочности на сжатие в 1.45 раз, так и прочности на изгиб в 1.16-1.22 раза; водопоглощение уменьшается в 1.01-1.05 раза. Морозостойкость строительных изделий без пигментов или с добавками пигментов составляет больше 15 циклов (таблица).

Природный пигмент с естественной крупностью частиц класса $-0.050+0.00$ мм был получен обогащением исходных глинистых пород мокрым способом с промывкой на ситах. Выход обогащенного пигмента $-0.050+0.00$ мм составил от 76.6% до 79.5%. В общей массе цвет пигмента буровато-желтый. При этом, разделяя пигментную массу по фракциям крупности, можно получить три сорта различно окрашенных пигментов. Например, сорт светло-желтого пигмента (фракция крупности $-0.005+0.00$ мм), сорт буровато-желтого пигмента (фракция крупности $-0.01+0.005$ мм) и сорт бурого пигмента (фракция $-0.05+0.01$ мм). Светло-желтый цвет пигментов обусловлен наличием чешуек гидрослюда, покрытых гидроксидами железа.

Таблица

Физические свойства строительных растворов с применением пигментов Софроневского месторождения

Состав смеси, %					Физические свойства строительных растворов				
Цемент	Гипс	Известь	Песок кварцевый	Пигмент (№ пробы)	Плотность, кг/м ³	Прочность, МПа		Водопоглощение, %	Морозостойкость, цикл
						на сжатие	на изгиб		
100	-	-	-	-	1625	28.8	4.73	18.5	15
25	-	-	75	-	2020	26.6	5.6	18.7	15
25	-	-	65	10 (№ 1)	1724	26.4	5.8	18.0	>15
25	-	-	65	10 (№ 2)	1740	25.7	5.1	18.3	>15
-	100	-	-	-	1360	13.7	4.3	18.0	15
-	90	-	-	10 (№ 1)	1426	9.9	4.2	18.5	-
-	90	-	-	10 (№ 2)	1410	9.79	4.3	18.6	-
-	50	-	50	-	1660	5.72	2.81	18.9	15
-	50	-	40	10 (№ 1)	1715	4.9	2.8	18.8	>15
-	50	-	40	10 (№ 2)	1720	4.92	2.9	19.0	>15
-	-	20	80	-	1690	1.6	1.1	38.0	15
-	-	20	70	10 (№ 1)	1770	1.1	0.95	36.0	>15
-	-	20	70	10 (№ 2)	1765	1.09	0.9	37.6	>15

Расположенные в толщину одного слоя эти чешуйки, при рассмотрении под микроскопом при увеличении в 28 и 270 раз, являются бесцветными и прозрачными, (просвечивающими), но при наложении в несколько слоев они становятся непрозрачными и приобретают светло-желтую окраску. Буровато-желтый цвет пигментов обусловлен наличием просвечивающей гидрослюда светло-желтого и коричневого цветов (за счет различной примеси гидроксидов железа), а также гидроксидов и оксидов железа (гетита, гидрогетита, гематита), в том числе покрывающих с поверхности кварц и полевошпат. Бурый цвет пигментов получается преимущественно за счет частиц гетита, гидрогетита (лимонита) и гематита.

В общей массе обогащенного пигмента (фракция $-0.05+0.0$ мм) в числе минералов установлены (в % мас.): гетит, гидрогетит и гематит - 17-18, кварц - 10-14, гидрослюда - 13-32, каолинит - 0-13, полевошпат - 2, рентгеноаморфная фаза - 39-40. В гранулометрическом составе данного пигмента содержание алевритовых частиц ($-0.05+0.005$ мм) варьирует от 40.9 до 45.9%, а содержание глинистых частиц ($-0.005+0.00$ мм) от 38.5 до 40%.

Обогащенный пигмент имеет маслосъемность 38.5-38.8%, масляную укрывистость 42-49 г/м², клеевую укрывистость 60-68 г/м², цвет на олифе от светло-желтого до светло-красного. По технической характеристике пигмент, полученный способом обогащения, отвечает требованиям на минеральные пигменты типа «Охра» согласно ГОСТ 8019-71, ОСТ 7815.754-56 и ТУ 301-10-019-90.

Исследование способности объемного окрашивания строительных растворов обогащенными пигментами осуществлялось тем же способом, что и для упомянутых выше пигментов, полученных путем измельчения всей исходной породы, т.е. способом добавки их в количестве 10% в растворы из извести, гипса и белого цемента. В результате изделия из извести приобрели желтую окраску, из гипса - бежевую и из цемента - светло-желтую. Следовательно, обогащение ожелезненных глинистых пород позволяет расширить комплексное их применение за счет получения более высококачественных пигментов различного цвета, а отходы обогащения использовать в других возможных направлениях, например, в качестве отощающей и красящей добавки в производстве кирпича, наполнителей бетонов и т.д.

Термически обработанные пигменты были получены для определения возможности расширения цветовой окраски и повышения качественных характеристик исходных пигментов. Опыты по термической обработке ставились на продуктах обогащенных пигментов класса $-0.05+0.0$ мм с применением муфельной электропечи, нагретой до температуры 700°C . В результате желтый (буровато-желтый) цвет пигментов преобразовался в кирпичный (красновато-коричневый). Полученные пигменты являются щелочестойкими. Для термообработанного пигмента маслосмкость составляет 40-43,2%, масляная укрывистость 35-38 г/м², клеевая укрывистость 44-67 г/м², цвет на олифе – от светло-красного до красного.

Таким образом, на основании результатов минералогических и технологических исследований можно судить о вскрышных глинистых породах Софроневского месторождения как о новом нетрадиционном источнике комплексного сырья, пригодном для производства пигментов и керамических материалов различного назначения.

Использование вскрышных пород для производства пигментов и керамических материалов позволит улучшить экологическую обстановку на территории горного предприятия за счет ликвидации отвального хозяйства и обеспечить строительную промышленность Полярного Урала и приграничных субъектов России широким ассортиментом красящих веществ и керамических строительных материалов, в которых испытывается острый недостаток. Это позволит повысить эффективность освоения Софроневского месторождения фосфоритов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бурлаков Г.С. Основы технологии керамики и искусственных пористых заполнителей. М.: «Высшая школа», 1972. 424 с.
2. Будников П. П., Бережной А.С., Булавин И.А. и др. Технология керамических изделий. М., Л.: Гос. изд-во строительной литературы, 1946. 524 с.
3. Бейтс Р.Л. Геология неметаллических полезных ископаемых. М.: Изд-во «Мир», 1965. 547 с.
4. Латфуллин А.Э., Лузин В.П., Зорина С.О. и др. Эффективность выявления соответствия качества меловых и четвертичных глин Дрожжановского района Республики Татарстан требованиям производства керамзита по результатам технологических испытаний при общих поисках // Проблемы геологии твердых полезных ископаемых Поволжского региона. Казань, 1997. С.149-150.
5. Толстихина К.И. Природные пигменты Советского Союза. М.: Госгеолтехиздат, 1963. 364 с.

СТРУКТУРНО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ В РЕЗУЛЬТАТЕ ЭЛЕКТРОМАССКЛАССИФИКАЦИИ

Корнилов А.В., Гревцев В.А., Пермяков Е.Н., Николаев К.Г.

ФГУП «ЦНИИГеолнеруд», г. Казань

На территории Республики Татарстан (РТ) в начале 90-гг прошлого столетия были обнаружены нетрадиционные виды нерудного сырья: цеолитсодержащие глины (ЦСГ) и цеолитсодержащие кремнистые породы (ЦСКП). Их химический состав представлен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав ЦСГ и ЦСКП

Шифр пробы	Содержание оксидов, %						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
ЦГП	63,37	13,87	4,95	1,76	1,63	0,35	2,51
ЦСКП	54,74	5,33	1,71	17,37	0,88	0,14	1,25

Цеолитсодержащие глины Кушкувайского и Больше-Аксинского проявлений РТ в основном темно-серые, тонкодисперсные до алевритистых, комковатые, слабоизвестковистые, слабопластичные, плотные разновидности. Химический состав довольно устойчив (%): SiO₂ – 56,23-67,85; Al₂O₃ – 8,21-14,09; Fe₂O₃ – 2,15-5,22; CaO – 1,65-2,23; MgO – 1,44-1,82; K₂O – 1,59-2,76; Na₂O – 0,25-0,75. Следует отметить высокое содержание в глинах кремнезема, в том числе опалового вещества (содержание SiO₂ растворимого 10-25%).

По минеральному составу глины относятся к гидрослюдисто-монтмориллонитовым смешаннослойным, с числом монтмориллонитовых слоев 1:2. На долю глинистых минералов приходится 40-60% объема породы. Структура глин пелитовая и алевропелитовая; в их массе отмечаются обособления кластического материала, глобулы опалового вещества, выделения пирита и других рудных минералов.

Содержание цеолитов (главным образом - клиноптилолита) в глинах колеблется от 20 до 47%. Подчиненное значение приобретает опал-кристобалит (редко превышает 13-15%).

Наличие в рассматриваемых глинах двух минеральных фаз – гидрослюдисто-монтмориллонитовой и цеолитовой – обуславливает широкие перспективы их использования в промышленности.

Цеолитсодержащие кремнистые породы (ЦСКП) Татарско-Шатрашанского месторождения РТ светло-серые, желтовато-серые до белых, непрочные, с полураковистым изломом, массивные и слоистые, мелко- и среднеоскольчатые, со следами органики и железистыми выцветами разновидности. В структуре ЦСКП четко обособляются тонкозернистая (0,01-0,1 мм) и скрытокристаллическая (менее 0,01 мм) составляющие. Тонкозернистая фракция, количество которой обычно варьирует в пределах 10-15%, иногда достигая 40-50% и более, представлена, главным образом, кальцитом и глобулярным опалом; наряду с ними присутствуют зерна глауконита и терригенных минералов (кварца, полевых шпатов, слюды). Скрытокристаллическая основная масса пород, цементирующая частицы алевроитовой размерности, сложена цеолит-карбонатно-глинистым материалом.

Основными минералами, слагающими ЦСКП, являются опал-кристобалит-тридимитовая фаза (ОКТ-фаза), цеолиты, кальцит и глинистая составляющая, второстепенными – кварц, глауконит, слюда (мусковит, редкие пластинки биотита). Присутствуют тонкорассеянный пирит и единичные гальки фосфатов. Среди основных минеральных слагающих устойчиво преобладает ОКТ-фаза (среднее содержание 27-28%), далее следуют: кальцит (21%), клиноптилолит-гейландит (18%), глинистая составляющая (17,5%).

В химическом составе ЦСКП основную роль играют оксиды кремния (44-80, чаще 60-65%), алюминия (4-13%), кальция (8-18%) и железа (1,5-4,3%). Оксиды магния, натрия и калия имеют невысокие значения (соответственно 0,7; 0,4 и 2,6%). Постоянно присутствует активный или свободный кремнезем в количестве 12-42%, отражающий наличие ОКТ-фазы.

Перспективы использования ЦСКП напрямую связаны с их катионообменными свойствами, которыми обладают слагающие их цеолиты, ОКТ-фаза, глинистая составляющая и, в меньшей степени, глауконит. Входящий в состав породы кальцит, в зависимости от направления применения, выступает в роли либо полезного, либо вредного компонента. Кварц инертен и, как правило, является балластом.

Исследованиями установлено [1], что ЦСКП и ЦГП являются эффективными технологическими добавками в глинистое сырье при производстве стеновых керамических материалов. Цеолитсодержащие глины по степени спекаемости являются альтернативной тугоплавким глинам (в Татарстане отсутствуют). Цеолитсодержащие кремнистые породы относятся к добавкам «двойного» действия, которые выполняют одновременно роль порообразователя и плавня. Данные добавки (одна или комплексная в количестве 5 – 50%) улучшают формовочные и сушильные свойства сырья, характеристики керамического материала (снижают среднюю плотность при сохранении или увеличении прочности). Кроме того, из цеолитсодержащего сырья возможно получение и других керамических материалов: искусственных заполнителей бетонов – термолитов, облицовочной плитки для внутренних работ, керамзитового гравия. Однако, использование ЦСКП и ЦГП в природном виде не всегда приносит требуемый результат (например, при добавке в некондиционное глинистое сырье) и для улучшения их свойств необходимо применять эффективные способы переработки и обогащения.

Серьезным ограничительным фактором расширения областей применения природных цеолитов является вызванное условиями генезиса неравномерное, часто недостаточное содержание их в туфах – 10...70%. В то время, как в отдельных технологиях, в соответствии с техническими требованиями, предъявляемыми к цеолитовому сырью, содержание цеолитового минерала должно быть 75-95%.

Поэтому разработка оптимальных технологий обогащения цеолитового сырья, учитывающих содержание основных цеолитовых минералов, особенности минерального, химического составов, текстурно-структурные характеристики, морфологию, влияние технологических свойств является актуальным направлением.

Анализ свойств минералов и их способности к обогащению показывает целесообразность комбинированного сочетания методов обогащения, индивидуального подхода к выделению исследуемых минералого-технологических типов цеолитов. На основе основных разделительных признаков, влияющих на технологические показатели обогащения, составлены шкалы обогатимости цеолитовых туфов избирательным дроблением, а также гравитационными, магнитными, электрическими методами [2].

Избирательное измельчение основано на различиях минералов в механической прочности, которые при переходе в измельченное состояние отличаются спектром крупности. Технологические возможности данного способа обогащения к цеолитам более предпочтительны ввиду существенно больших прочностных различий между кварцем и полевыми шпатами. Благоприятными факторами избирательности измельчения выступают также сравнительно низкие значения истираемости и хрупкости цеолитов. Учитывая абразивные свойства кварца и полевых шпатов как минералов спутников цеолитов, можно полагать, что избирательность диспергирования будет проявляться в большинстве измельчающих аппаратов. Так, например, роторное дробление приводит к повышению концентрации клиноптилолита в тонких фракциях помола, а кварц и полевые шпаты остаются в более крупных фракциях.

Дальнейшее повышение концентрации цеолитов может быть достигнуто применением более сложных методов сепарации, гравитационных, магнитных, электрических, флотационных и других [3].

Обогащение цеолитсодержащего сырья РТ проводилось в электромассклассификаторе типа СМГ – ЭМК – 005 – 1. Он представляет класс аппаратов, где реализован способ активации и улучшения качественных характеристик материала, основанный на использовании совокупности электрофизических и инерционных характеристик частиц. На данном аппарате в результате ударно – истирающего действия происходит измельчение и структурные изменения сырья. Электромассклассификатор (ЭМК) обеспечивает получение однородных порошковых материалов с размерами частиц в диапазоне от 0,1 до 500 мкм.

ЭМК состоит (рис. 1) из металлического каркаса (3), камеры активации (5), блока шкивов (2), связанных с электродвигателем, загрузочного бункера (1), патрубка для отсева крупной фракции (6), опорной станины (7), платформы передвижной (10), ротора (4), съемного стакана (9), бункера мелкой фракции (8).

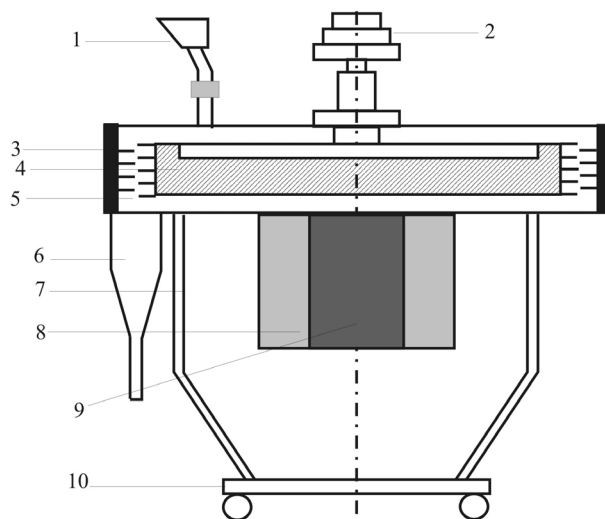


Рис. 1. Общий вид электромассклассификатора

Перед запуском ЭМК в работу крышку с закрепленным на ней ротором закрывают и зажимают винтами. Включают электродвигатель, и через загрузочный бункер сырье подают в камеру активации. Обработка порошковых сыпучих компонентов производится в сухом виде (влажность не более 7%) в замкнутом объеме. Мелкодисперсные частицы оседают в бункере (фр.2), а крупнодисперсная фракция выводится через патрубок и собирается в матерчатую или металлическую тару (фр.1). Вставка стакана в бункер позволяет разделить мелкодисперсные частицы на две фракции, отличающиеся по размеру. После окончания работы крышку поднимают и вынимают стакан с тонкодисперсной фракцией (фр.3).

В результате переработки на ЭМК изменяется дисперсность частиц цеолитсодержащего сырья, что является в какой-то мере показателем степени его активации. По данным, полученным на лазерном седиментографе «Analysette - 22», размер частиц заметно уменьшается. Во 2-й фракции ЦГП количество частиц менее 2 мкм увеличивается на 8%, менее 10 мкм – на 31%. В пробе «ЦГП-1фр.» дисперсность частиц практически не отличается от исходной пробы. Аналогичные зависимости наблюдаются и для цеолитсодержащих кремнистых пород. Количество частиц в пробе «ЦКП-2фр.» размером менее 2 мкм увеличивается на 12%, менее 10 мкм – на 36%. В более крупной фракции (проба «ЦКП-1фр.») дисперсность частиц остается на уровне природного сырья.

При обработке сырья возрастает его пластичность. Исходная цеолитсодержащая глина имеет число пластичности 35,4, проба «ЦГП – 1фр.» - 37,7, проба «ЦГП – 2фр.» - 50,5. У цеолитсодержащей кремнистой породы после обработки оно увеличивается с 7,3 до 10,0 (проба «ЦГП – 1фр.») и 17,0 (проба «ЦГП – 2фр.»).

В табл. 2 представлены результаты исследований по влиянию электромассклассификации цеолитсодержащего сырья на физико-механические свойства керамических образцов.

Таблица 2

Физико-механические свойства керамических образцов

№ п/п	Шифр пробы	Прочность при сжатии, МПа	Средняя плотность, г/см ³	Водопоглощение, %
1	ЦГП	50,7	2,03	2,6
2	ЦГП – 1фр.	64,7	2,26	1,1
3	ЦГП – 2фр.	100,3	2,17	0,1
4	ЦСКП	18,3	1,17	28,9
5	ЦКП – 1фр.	29,2	1,21	28,3
6	ЦКП – 2фр.	35,2	1,23	28,8

Лабораторные образцы, приготовленные из сырья проб «ЦГП -2фр.» и «ЦКП – 2фр.» методом пластического формования и обожженные при температуре 1000⁰С, имеют прочность при сжатии в два раза выше по сравнению с образцами из исходного цеолитсодержащего сырья. Значения прочности образцов, отформованных из более крупной фракции (1фр.), увеличиваются в меньшей степени (~ на 30-60%). Следует отметить высокие показатели прочности керамики из цеолитсодержащих глин. Данные породы могут быть эффективной технологической добавкой в слабоспекающееся глинистое сырье. Причем, в зависимости от минералогической разновидности глинистого сырья, для получения керамических материалов с требуемыми характеристиками в него необходимо вводить определенное количество природного или переработанного на электромассклассификаторе цеолитсодержащего сырья.

Для изучения процессов, протекающих в сырье в результате электромагнитной классификации, применялись различные методы анализа, в том числе электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) и электронная микроскопия.

Спектры ЭПР исследуемых пород (рис. 2 и 3) записаны в стандартных условиях согласно методическим инструкциям. Линии ЭПР принадлежат парамагнитным ионам Fe^{3+} , Mn^{2+} , органическим радикалам. Пробы отличаются концентрацией указанных парамагнитных центров (ПМЦ), спектры от ионов Fe^{3+} также не идентичны, что зависит от минерального состава конкретных проб. Результаты представлены в табл. 3.

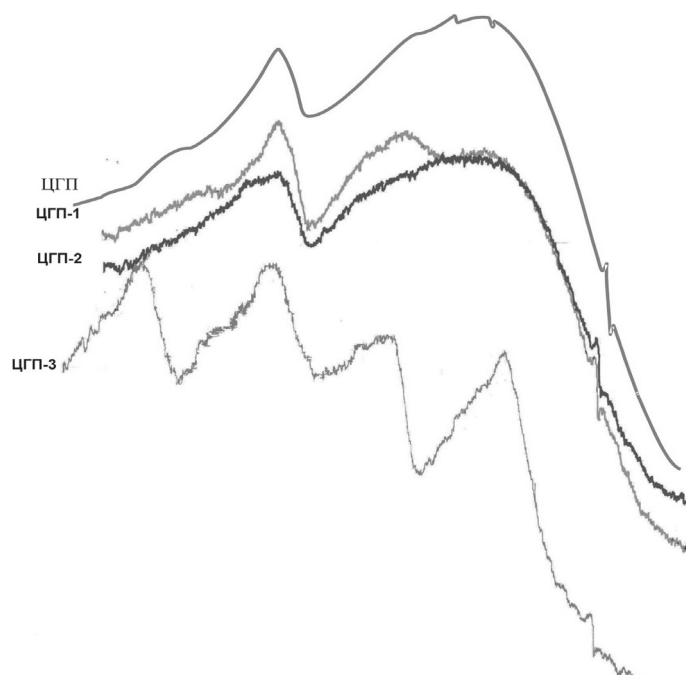


Рис. 2. Спектры ЭПР цеолитсодержащей глины (ЦГП – исходное сырье, ЦГП-1 – 1 фр. переработанного сырья, ЦГП-2 – 2 фр., ЦГП-3 – 3 фр.)

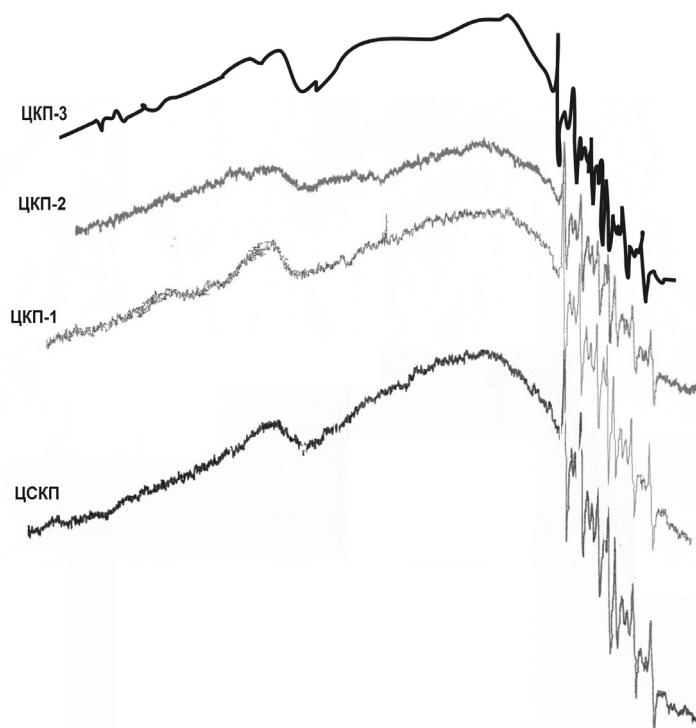


Рис. 3. Спектры ЭПР цеолитсодержащей кремнистой породы (ЦСКП – исходное сырье, ЦКП-1-1 фр. переработанного сырья, ЦКП-2-2 фр., ЦКП-3 – 3 фр.)

Положение линий спектра ЭПР определяется значением фактора спектроскопического расщепления, т.е. g-фактора. Для слоистых и каркасных алюмосиликатов (глинистые, кремнистые и цеолитовые породы) величина g-фактора для ионов Fe^{3+} находится в пределах 9,0-4,0. Широкие линии (до 1000 Гс) обязаны трехвалентному железу

в составе механических примесей – так называемому «кластерному или агрегатному железу» – это область значений g-фактора $\sim 2,0$. Изменение интенсивностей линий в результате механических и температурных воздействий может быть следствием процесса окисления двухвалентного железа. Наиболее характерна для структурного трехвалентного железа линия с $g = 4,2$. Из табл. 3 следует, что интенсивность линии Fe^{3+} для исследованных проб находится в пределах 38 – 115 условных единиц, что может служить своеобразной мерой содержания глинистого или кремнистого компонента в пробе. Минимальное содержание наблюдается в пробах цеолитсодержащих кремнистых пород ($g=38-45$ у.е.), максимальное – в пробах цеолитсодержащей глины (53-115 у.е.). Спектр пробы ЦСГ – 3фр. отличается от остальных наличием триплета линий (3 линии) в области $g=6,0-3,0$ и повышенным содержанием Fe^{3+} (значение g – фактора достигает 150 у.е.). Природа ПМЦ с триплетом линий требует уточнения.

Таблица 3

Результаты исследований цеолитсодержащего сырья методом ЭПР

Шифр пробы	g-фактор					Mn^{2+} , у.е.	Органические вещества, у.е.
	9,0	6,0	4,2 Fe^{3+} , у.е.	$>3,0$	2,0		
ЦСКП –исх.	3	-	40	-	140	77	85
ЦКП - 1фр.	5	20	40	-	125	68	82
ЦКП - 2фр.	-	22	38	35	150	77	82
ЦКП - 3фр.	10	20	45	50	131	65	77
ЦГП – исх.	5	15	53	21	159	-	30
ЦГП - 1фр.	-	31	78	70	266	-	49
ЦГП - 2фр.	-	38	85	76	313	-	47
ЦГП - 3фр.	115 триплет	115 триплет	150 триплет	380	-	-	53

Анализ полученных спектров показал, что в результате электромагнитной классификации происходят следующие изменения в составе и структуре исследуемых пород. При обработке цеолитсодержащих глин заметно увеличивается количество (с 159 у.е. до 266-380 у.е.) агрегатного («примесного») железа. Причем, наибольшее его содержание отмечено в тонкодисперсной 3-ей фракции. Подобная закономерность наблюдается для трехвалентного железа и органических веществ. После электромагнитной классификации их количество также повышается. Интенсивность линий спектров органических веществ возрастает с 30 до 47-53 у.е., трехвалентного железа (линия с $g=4,2$) – с 53 до 78-115 у.е. Ионы марганца в глинах не обнаружены. Следовательно, в процессе переработки глин в электромагнитном классификаторе протекают физико-химические процессы, сопровождающиеся окислением двухвалентного железа до трехвалентного. Происходит также пофракционное перераспределение минеральных составляющих. Например, содержание монтмориллонитового компонента в полученных трех фракциях различной дисперсности отличается от содержания в исходном сырье. Причем, при обработке цеолитсодержащих кремнистых пород это различие более заметно. В наиболее мелкой фракции обоих видов сырья количество монтмориллонита составляет 51% (увеличилось на 2-4%). Соответственно, изменилось соотношение между основными породообразующими минералами: монтмориллонитом, кальцитом, цеолитом и опал-кристобалитом.

При электромагнитной классификации цеолитсодержащих кремнистых пород окислительные процессы наблюдаются в значительно меньшей степени. Количество «агрегатного» железа увеличилось только во 2-й фракции (интенсивность линий спектра возросла всего на 10 у.е. - с 140 до 150), трехвалентного железа – в третьей фракции (соответственно с 40 до 50 у.е.). Наблюдается некоторое снижение содержания органических веществ (с 85 до 77-82 у.е.) и двухвалентного марганца (с 77 до 65 – 68 у.е.). В исследуемых породах ионы Mn^{2+} изоморфно замещают ионы Ca^{2+} в структуре кальцита.

Об активации цеолитсодержащего сырья в результате электромагнитной классификации свидетельствуют и данные, полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Исследования проводились на микроскопе - микроанализаторе марки ЭММА-4. Препараты готовились вытяжкой из водного раствора порошка, предварительно диспергированного в ультразвуковом диспергаторе УЗДН-2Н, нанесением капли на коллодиевую пленку-подложку и последующим напылением в вакуумной установке ВУП-4.

На рис. 4 и 5 представлены снимки исходных и обработанных в электромагнитном классификаторе образцов цеолитсодержащей глины и цеолитсодержащей кремнистой породы.

По данным ПЭМ исходная цеолитсодержащая глина состоит из следующих минералов: глинистой составляющей, опал-кристобалита, цеолита, слюды и кварца. Для нее характерна четкая форма полупрозрачных частиц (глинистого вещества) с загибами и заворотами по периметру, средний размер частиц составляет $\sim 1-2$ мкм.

В пробе «ЦГП-1фр.» глинистые минералы представлены темными (непрозрачными) образованиями неопределенной формы, размером более 0,3 мкм. Отдельные индивиды представляют собой чешуйки с загнутыми гранями, размером 0,2-0,6 мкм. Присутствуют брусковидный цеолит, аморфноподобная фаза ОКТ, осколочный кварц, редко – «ежистый» полевошпат, слюда.

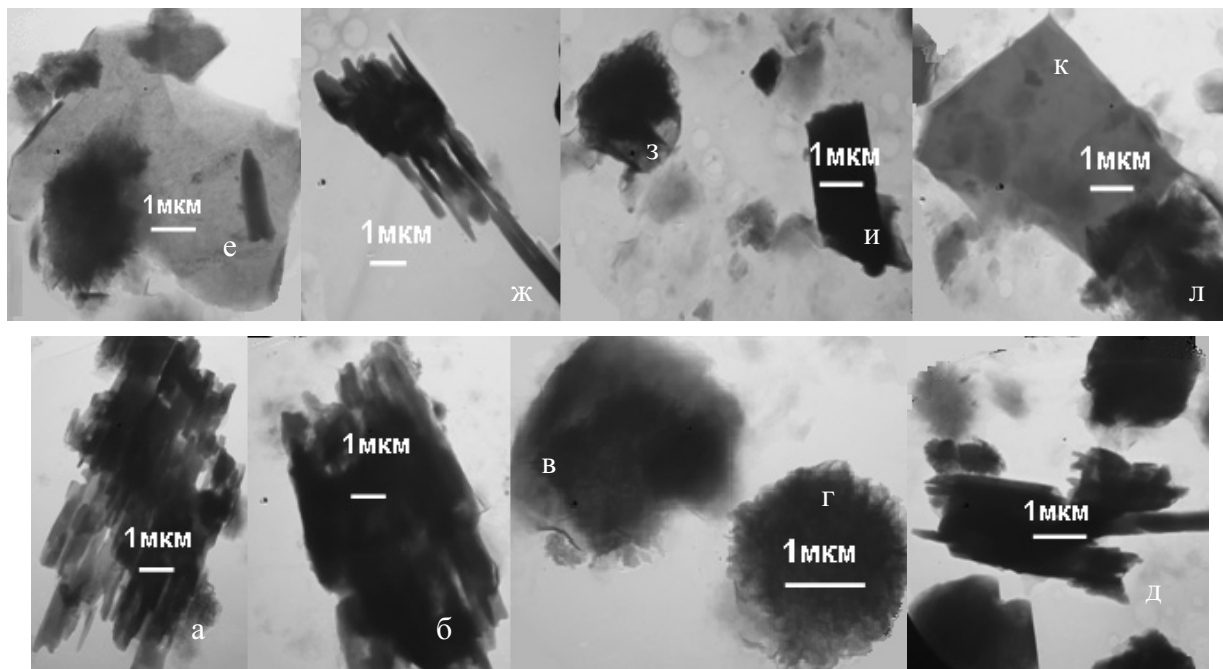


Рис. 4. Снимки исходной (*а, б* – комплексы сцементированных глинистым веществом брусков клиноптилолита, *в* – слюда, *г* – опал-кристобалит) и обработанной (фр. 1: *д* – по центру – сцементированные бруски клиноптилолита, вокруг глинистые минералы, *е* – глинистое вещество на фоне кристалла слюды; фр. 2: *ж, и* – бруски клиноптилолита, *з, л* – глинистый минерал, *к* – слюда) цеолитсодержащей глины

В тонкодисперсной фракции (проба «ЦГП-2фр.») имеются частицы различной конфигурации: пластинчато-брусковидные; изометричные, с закругленными контурами и в виде «ежа» с нечеткими границами, остроугольные. Толщина полупрозрачных частиц составляет менее 1 мкм, очень темных частиц – более 1 мкм (средний линейный размер составляет несколько микрометров). По габитусу частицы (кристаллы) относятся к минеральным типам: глинистому, цеолиту, ОКТ, кварцу (обломочному), слюде. Мелкие частицы кварца представлены размерами ~ 0,3-0,5 мкм. Отдельные агрегаты, сложенные из многих элементарных кристаллов, имеют размеры от 2 до 6 мкм. На снимке (рис. 4в) отчетливо видны следы деформации, пронизывающие пластинку слюды.

В цеолитсодержащей кремнистой породе присутствуют следующие минеральные фазы: ОКТ, глинистые, цеолит, кальцит, кварц, слюда. Своеобразные формирования из частиц в виде «протектора» и «раковин» аналогичны таковым в пробе «ЦСКП-1фр.» (кальцит в обоих пробах присутствует в заметном количестве). Композиция в виде «колеса» или «протектора» (рис. 5б) характерна для кокколитов – известковых микроскопических частиц (планктонных водорослей). В 1 фракции отмечено также наличие ОКТ-фазы, цеолита, глинистой составляющей, слюды, кварца.

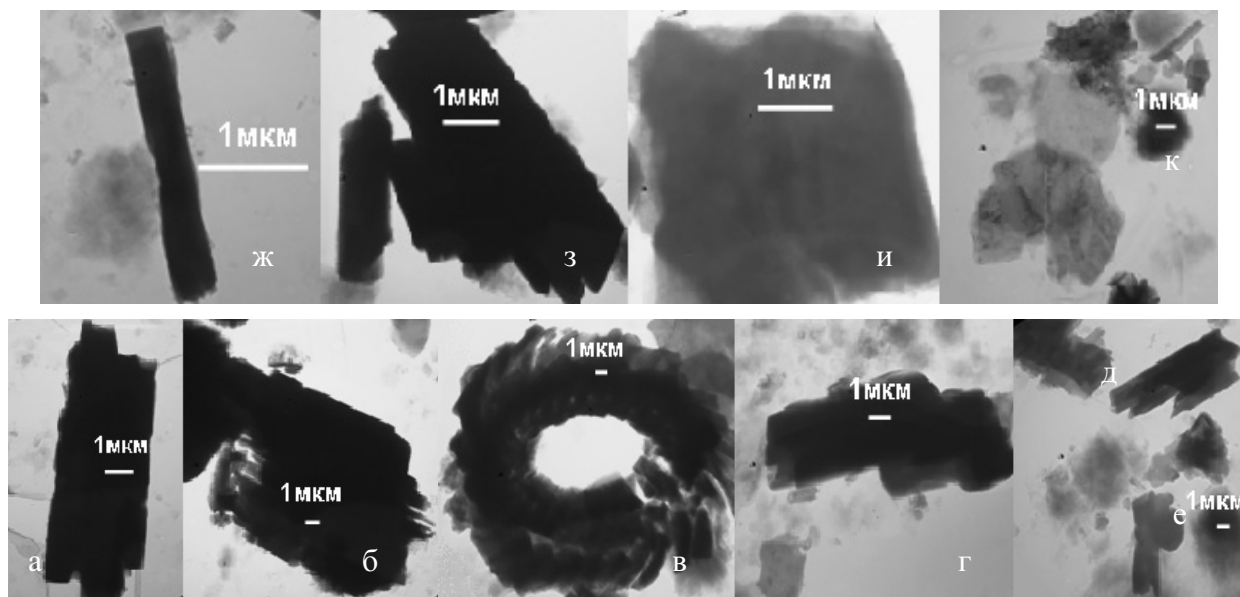


Рис. 5. Снимки исходной (*а, б* – бруски клиноптилолита) и обработанной (фр. 1: *в* – известковые остатки моллюсков (кокколитов), *г, д* – клиноптилолит, *е* – глинистые минералы; фр. 2: *ж* – отдельный и *з* – сцементированные бруски клиноптилолита, *и* – пластинки слюды, *к* – микроагрегат глинистого минерала среди частиц слюды) цеолитсодержащей кремнистой породы

В тонкодисперсной фракции ЦСКП полупрозрачные, ватообразные агрегаты размером до 5-6 мкм принадлежат ОКТ - минеральной фазе. Темные псевдоизометричные образования характерны для глинистой составляющей породы, темные, слегка расщепленные «бруски» размерами 1,2x5 и 1,2x12 мкм - для цеолита. Присутствуют отдельные прозрачные пластинки слюды размером 2-4 мкм. Чешуйки раковин (кальцита) образуют своеобразный узор. Самые мелкие угловатые частички отнесены к кристаллам кварца обломочного вида.

Таким образом, при обработке в ЭМК происходит измельчение, пофракционное перераспределение минеральных составляющих и избирательная активация минералов. Применение той или иной фракции активированного цеолитсодержащего сырья позволяет получать продукцию (например, керамические строительные материалы) с заданными свойствами. Причем, данное сырье может быть использовано в качестве основного сырья и как технологическая добавка в керамическую шихту. Прогнозировать свойства готовой продукции можно на стадии обработки сырья, используя зависимости физико-механических характеристик керамических материалов от значений показателей различных процессов, протекающих в породе при электромассклассификации. Таким показателем, например, для цеолитсодержащих глин, может быть количество трехвалентного железа. Для пород более сложного минерального состава, по-видимому, следует учитывать комплекс показателей (содержание Fe^{3+} , Mn^{2+} и др.). Дополнительные сведения могут быть получены при применении ПЭМ, что повысит вероятность прогноза качества керамической продукции.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Корнилов А.В.* Нетрадиционные виды нерудного сырья для производства строительной керамики // Строительные материалы. 2005. № 2. С.50-51.
2. *Хаткова А.Н.* Комплекс минералого-аналитических исследований для оценки качества цеолитсодержащих пород и разработки технологий их обогащения // Матер. Первой Всерос. конф. по промышленным минералам: «Неметаллические полезные ископаемые России: современное состояние сырьевой базы и актуальные проблемы научных исследований». М., 2004. С. 147 – 160.
3. *Юсупов Т.С., Кириллова Е.А., Пантюкова Л.П. и др.* Расширение сырьевой базы промышленных минералов на основе обогащения нерудного сырья // Матер. Первой Всерос. конф. по промышленным минералам: «Неметаллические полезные ископаемые России: современное состояние сырьевой базы и актуальные проблемы научных исследований». М., 2004. С. 161 – 167.

ПОЛУЧЕНИЕ КОНЦЕНТРАТОВ И МОНОМИНЕРАЛЬНЫХ ФРАКЦИЙ АНТРАКСОЛИТА ИЗ БИТУМОЛИТОВЫХ ПОРОД КАРЕЛИИ

Кевлич В.И., Филиппов М.М.

ИГ КарНЦ РАН, г. Петрозаводск

Введение

В Онежском синклинии на территории Республики Карелия среди вулканогенных, вулканогенно-осадочных и хемогенных пород широко распространены углеродсодержащие (шунгитоносные) породы. По генетическому типу органического вещества (ОВ) среди них выделены четыре группы: сапропелиты, сапробитумолиты, битумолиты и породы с переотложенным ОВ [11]. Благодаря уникальным свойствам, эти породы находят широкое применение в промышленности. Известны месторождения пород с высоким содержанием ОВ (шунгиты и максовиты): Максовское - 30,2 млн.т, Зажогинское – 4 млн.т, Калейское – 20 млн.т, Шуньгское – 2 млн.т. [7]. Разработаны технологии их применения в металлургии, строительстве, коммунальном хозяйстве, приборостроении, резинотехнической и лакокрасочной промышленности, они пригодны и как поделочный камень. К настоящему времени наименее исследованы битумолитовые породы, в которых шунгитовое вещество представлено высшими антраксолитами.

Высшие антраксолиты палеопротерозоя Карелии являются традиционным объектом исследования природных битумов, находящихся на предграфитовой стадии углефикации. Активно изучается их молекулярная и надмолекулярная структура (степень упорядоченности, дефекты, вакансии, другие структурные особенности), изотопный состав углерода, эволюция состава и свойств битумов при их углефикации. Антраксолиты привлекают исследователей своей «чистотой» (содержание углерода 94,92 - 98,35%), что существенно при изучении свойств шунгитового вещества (ШВ) пород; с другой стороны, они интересны сами по себе, поскольку форма их проявлений, соотношение с вмещающей средой позволяет выявить специфику миграции углеводородов и накопления природных битумов в палеопротерозойских отложениях.

По нашему мнению, современные тенденции развития практического применения шунгитоносных пород не в крупнотоннажном производстве, например, как заменителя кокса (не лучшего качества), а будут успешно реализовываться в новых технологиях получения конструкционных материалов,

нанокластеров углерода, специальных покрытий, медицинских препаратов и др. [1, 8, 9,], если будет решена проблема получения концентратов ШВ с низкой зольностью, выдержанных по составу и физико-химическим свойствам. Ранее [4] было высказано мнение о том, что для ее решения необходимо использовать не шунгиты и максовиты, а битумолитовые породы, в которых ОВ представлено антраксолитом. Среди битумолитовых пород выявлены: типичные коллекторы древних углеводородов, в которых антраксолит занимает поровое пространство (песчаники, туфопесчаники петрозаводской свиты калевийского надгоризонта), и не типичные - в которых антраксолит является, например, цементом брекчий (доломитов и лидитов заонежской свиты людиковийского надгоризонта), или жильным минералом (мономинеральные жилы, субпластовые или секущие на Шунгском месторождении) и полиминеральные жилы (кварц-кальцитовые Зажогинского и Максовского месторождений), наконец, седиментационные послойные включения антраксолитов Нигозерского месторождения, являющиеся следствием переотложения углеводородов в вулканогенно-осадочных породах, калевийского надгоризонта. Важно, что в битумолитовых в отличие от сапробитумолитовых пород антраксолит химически не связан с минеральным веществом, поэтому их разделение возможно уже в процессе механического дробления [3].

В статье обоснована принципиальная возможность обогащения двух типов битумолитовых пород: кварц-антраксолитовых жил Зажогинского месторождения и брекчий участка Тетюгино.

Общие сведения о кварц-антраксолитовых жилах Зажогинского месторождения и о брекчиях участка Тетюгино

Минералогический состав проб из кварц-антраксолитовых жил Зажогинского месторождения следующий: кварц, максовит, антраксолит, биотит и акцессорные минералы (пирит, халькопирит, сфалерит, циркон). Следует отметить, что исходные пробы могут существенно отличаться по содержанию антраксолита и максовита, а также породообразующими минералами. Вариации содержания антраксолита от 3,37 до 13,6%, максовита от 27,2 до 55,82%). Детальная минералогическая характеристика антраксолита и петрографическое описание максовита Зажогинского месторождения приведены в работе [4].

Брекчии известняков, доломитов и лидитов Тетюгинского участка впервые были выявлены при картировании в 1967 г., они также были встречены при бурении разведочных скважин в 1974 г. и 2007 г. (скв. № 12 международного проекта FAR-DEEP). Брекчии развиты в перекрывающих купольную залежь максовитов горизонтов.

Брекчированный известняк представляет собой остроугольные обломки с размерами от нескольких мм до 5 мм. Минеральный состав надкупольных брекчий - антраксолит, максовит, карбонат, кварц, пирит, гранат, амфибол, биотит, редко мусковит. В относительно крупных трещинах присутствуют обломки, смещенные от своего первоначального положения на некоторое расстояние и развернутые вокруг своей оси, что указывает на движения флюида под давлением. Антраксолитовый цемент брекчий, как правило, разбит трещинами синерезиса, которые заполнены кварцем. В керне скважины 12А обнаружен антраксолит двух генераций (рис. 1А): первая фаза представлена остроугольными черными, матовыми обломками; вторая фаза цементирует их и отличается золотисто-бурым цветом. Существенно, что и на макро-, и на микроуровне на краях обломков известняка видны области пропитки породы битумом, что подтверждает предположение о повышенном давлении флюида (рис. 1Б).

Антраксолит в брекчиях различается формой зерен, блеском и состоянием поверхности. На этом основании выделено три типа антраксолитов. Антраксолит А (рис. 2А, табл. 1.) присутствует в виде остроугольных пелитоморфных зерен и обломков матово-черного цвета, в которых визуальнo и под микроскопом наблюдаются точечные включения и примазки карбонатов, силикатов, слюд, отмечены также включения сульфидов. В целом, антраксолит визуальнo по сравнению с другими типами более рыхлый и пористый.

К антраксолитам группы Б (рис. 2-Б, табл. 1) отнесены обломки с раковистым и ступенчатым изломами, с черным цветом, металлическим блеском. На поверхности зерен видны следы последовательной конденсации углеводородов. В зернах антраксолита группы Б иногда присутствуют антраксолиты группы А и В, карбонаты и силикаты в виде тонкой вкрапленности, распределенные по зерну. Содержание углерода в антраксолите находится в пределах 99,67%.

К антраксолитам группы В (рис. 2-В, табл. 1) отнесены пелитоморфные, сферолитовые образования черного цвета с металлическим блеском. Они встречаются, в основном, в ассоциации с антраксолитом группы Б в виде мономинеральных сростков, которые также цементирует их. Обычно сферолиты мономинеральные, но в некоторых случаях они пустотелые, либо заполнены карбонатным веществом. На поверхности сферолитов иногда наблюдаются карбонатные примазки. В некоторых сферолитах (рис. 2-В) отмечается направленность включений от центра к периферии сферы. Содержание углерода в сферолитах 95,62% (табл. 1). В целом, в пробах надкупольных брекчий преобладает антраксолит группы Б.

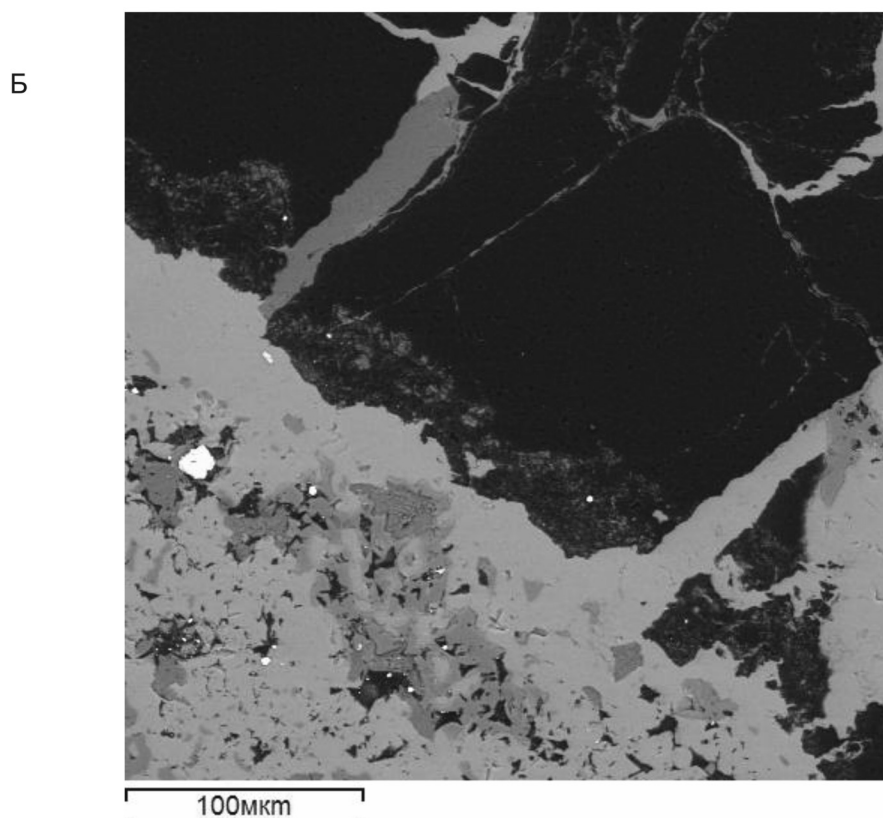
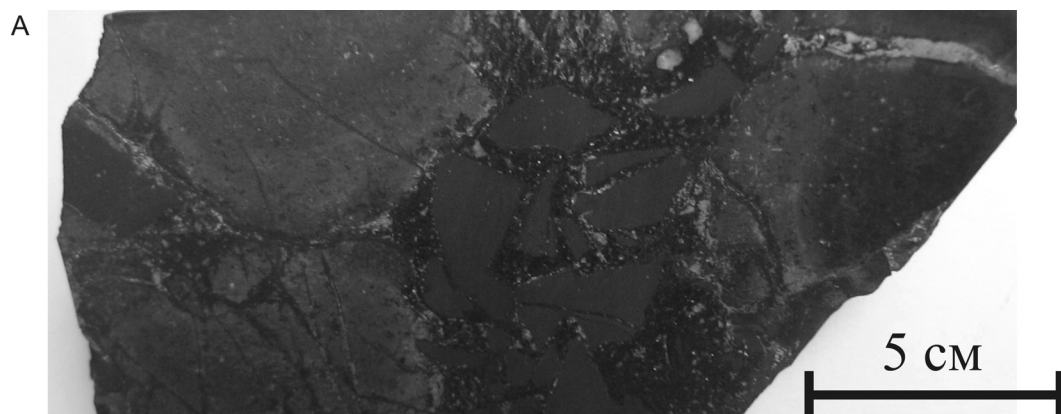


Рис. 1. А - брекчированный известняк. Цемент антраксолитовый, антраксолит двух генераций: первая фаза - остроугольные черные, матовые обломки; вторая - цвет золотисто-бурый, играет роль цемента. Керн скв. 12А. Б - на микроуровне по краям обломков известняка выявлены пограничные области пропитки породы битумом

Результаты рентгеноспектрального анализа антраксолита и максовита из битумолитовых пород Карелии

Элемент	Кварц-антраксолитовые жилы, м-е Зажогоино						Надкупольные брекчии известняков, участок Тетюгино					
	Антраксолит		Максовит из концентрата		Вмещающие жилы максовит		Антраксолит А		Антраксолит Б		Антраксолит В	
	Весовой, %	Атомный, %	Весовой, %	Атомный, %	Весовой, %	Атомный, %	Весовой, %	Атомный, %	Весовой, %	Атомный, %	Весовой, %	Атомный, %
C	94,09	95,59	61,8	71,63	45,42	56,51	86,73	90,84	99,67	99,88	95,62	96,83
O	5,64	4,3	25,25	21,97	35,94	33,57	9,44	7,42	нд	нд	3,96	3,01
Al	нд	нд	0,7	0,36	0,21	0,11	0,39	0,18	нд	нд	нд	нд
Mg	нд	нд	0,15	0,09	нд	нд	1,22	0,63	нд	нд	нд	нд
Si	нд	нд	11,73	5,81	18,44	9,81	1,67	0,75				
S	0,27	0,1					0,32	0,12	0,33	0,12	0,42	0,16
Fe							0,23	0,05				
K			0,37	0,13								
Итого	100		100		100		100		100		100	

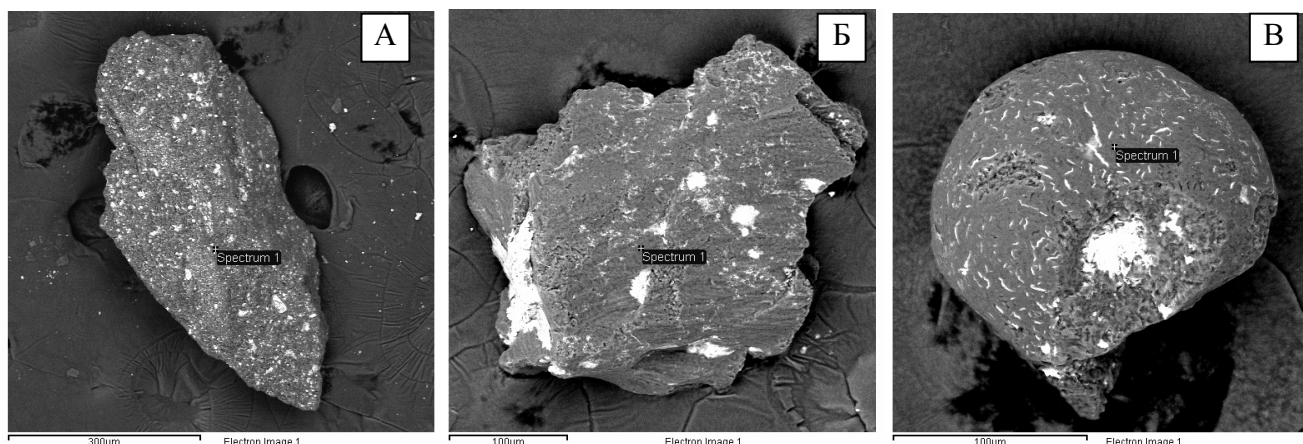


Рис. 2. Антраксолиты надкупольных брекчий типа А, Б, В

Таким образом, антраксолиты брекчий участка Тетюгино существенно отличается по морфологическим параметрам, составу, включениям и их распределению от антраксолита жил месторождения Зажогоино и в этой связи требует подробного изучения на предмет разработки технологии разделения минеральных составляющих и использования в промышленности.

Разделение минеральных комплексов битумолитовых пород

По данным работ [2, 6, 10], свойства природных минералов определяются составом, формой вхождения компонентов, структурой и типом химической связи, в т.ч. и для антраксолита, и отражают состояние объекта в настоящий момент и, вместе с тем, являются величиной интегральной и формируются на протяжении всей «жизни» минерала. Поэтому для обогащения существенны не только соотношения 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 и качества преобразований, изменением характера действующих сил, появлением новых форм и связей, отношений минеральной системы. Так, свойства вещества на атомно-молекулярном уровне в ряде случаев явно проявляются в свойствах монокристаллов, которые в свою очередь оказывают влияние на свойства минеральных агрегатов [5].

Исследования по обогащению кварц-антраксолитовых жил и надкупольных брекчий проводились в лабораторных условиях. Путем рудоразборки из образцов размером 150x200 мм и до 20x10 мм, отобранных из кварц-антраксолитовых жил месторождения Зажогоино, были составлены лабораторные минералого-технологические пробы. Магнитная восприимчивость кварц-антраксолитовых пород, измеренная на приборе ПИМВ-М, составляет от 1×10^{-5} до $2,3 - 3 \times 10^{-5}$, проводилось, в среднем, по 10 измерениям для каждой пробы размером кусков от 10 до 200

мм. Плотность кварц-антраксолитовых пород определялась методом гидростатического взвешивания в лаборатории, и она составляет $2,30 \text{ г/см}^3$ - $2,32 \text{ г/см}^3$. Содержание полезных компонентов по данным минералогического изучения в пробах существенно разнится.

Микроскопическое и визуальное изучение штучных образцов, шлифов и аншлифов, и данные испытаний дробления проб свидетельствуют, что раскрытие основного ценного минерала происходит уже при крупности дробления – 2 мм. При крупности дробления до 0,5мм содержание свободных зерен антраксолита составляет 82% и, до 99,1% в классе 0,05 мм и меньше, а повышенное содержание антраксолита приходится на классы крупности - 2+0,5 мм и 0,5+0,2 мм, то есть на основные технологические классы. Анализ раскрытия и содержания во фракциях свободных зерен антраксолита, сростков и выхода классов позволяет выделить преимущественное раскрытие выделенных сростаний первого и второго типа, и предсказать недораскрытие сростаний третьего типа. Это обусловлено их размером (точечные включения), структурными особенностями минеральных агрегатов, содержание которых незначительно и составляет не более 4-5% в богатых пробах, и раскрытие их нецелесообразно в связи с весьма значительными энергетическими затратами. Для битумолитовых пород установлено механическое разделение минеральных фаз [3], что является предпосылкой для обогащения их традиционными методами.

Испытания по обогащению проб предусматривали рудоподготовительный этап, гравитационное обогащение проб в тяжелых жидкостях, электрическую сепарацию и флотацию. Рудоподготовительный этап включал операции дробления, измельчения, усреднения и квартования проб. Дробление проб осуществлялись в лабораторной щековой дробилке ДГЩ 100х60 стадийно, в замкнутом цикле, с выводом готового класса – 0,5 мм в под ситовой продукт.

Наиболее четко осуществляется гравитационное разделение минеральных комплексов в тяжелых жидкостях, плотность которых имеет промежуточное значение между плотностями сепарируемых минералов. В этой связи с помощью метода тяжелых жидкостей проводилось измерение величин плотностей: антраксолита - $1,98$ - $2,08 \text{ г/см}^3$ в кварц-антраксолитовой породе, а у отдельных зерен до $2,28 \text{ г/см}^3$, в надкупольных брекчиях плотность антраксолита $1,91$ - $2,05 \text{ г/см}^3$, максовита $2,39$ – $2,4 \text{ г/см}^3$, а у отдельных зерен $2,21 \text{ г/см}^3$. Анализ и статистика поведения зерен антраксолита и максовита в процессе измерения позволили для основной и перечистных операций гравитационного обогащения выбрать плотность тяжелой жидкости $2,2$ - $2,25 \text{ г/см}^3$. Опыты по гравитационному обогащению проб предусматривали удаление тонких шламов (фракция менее 0,05 мм), выход которых по данным минералогического анализа находится в пределах 9-10%. При этом содержание антраксолита в пробах пород: в кварц антраксолитовой от 0,35 до 4,6%, в брекчиях 8-10%, существенно колеблется. Разделение проб осуществлялось в бромформе, путем отстаивания в воронках. Микроскопическое изучение полученного концентрата антраксолита (легкий продукт) выявило присутствие зерен максовита, характерной особенностью которых является не только повышенное содержание углерода, но и морфологическая схожесть с антраксолитом, и близость свойств, плотности. Поэтому для перечистных операций была выбрана плотность $2,2 \text{ г/см}^3$, которая позволяет удалить из концентрата зерна максовита (табл. 1) и повысить извлечение антраксолита для богатых проб до 90-95% и 75-80% для бедных проб. Необходимо отметить присутствие в концентрате зерен не только максовита, но и микровключений (рис. 2 - А, Б, В), что влияет на зольность и содержание углерода. Изменение плотности разделительной среды и количества перечисток в процессе обогащения приводит к улучшению концентрата, но одновременно и к потерям полезного компонента.

Известно, что антраксолит является хорошим проводником [10], поэтому испытания по обогащению предусматривали электрическую сепарацию для получения коллективного проводящего продукта (антраксолит + максовит + сульфиды). Перед сепарацией пробы, измельченные до крупности – 0,5 мм, проходили обесшламливание по зерну (50 мкм), высушивались и подвергались электрической сепарации на сепараторе ПС-1. Использовался следующий режим сепарации: расстояние между коронирующим и осадительным электродами 15-20 мм, между отклоняющим и осадительным – 15 мм, угол короны 550, угол осадительного электрода 450, напряжение между электродами 15 кВ, число оборотов барабана 80 об/мин, положение отсекаелей, первого - 200 и второго – 50 соответственно.

При этом в проводящий продукт переходит антраксолит, максовит, сульфиды, сростки и зерна с проводящими примазками и пленками. В полупроводящий - максовит, сростки кварца с максовитом, и частично зерна антраксолита. В непроводящий продукт переходит кварц и зерна кварца с примазками, точечными включениями и микросростками максовита и редко антраксолита. Пять перечистных операций промпродукта и одна проводящей фракции позволяют получить проводящий продукт, который состоит из антраксолита с содержанием 33,3-34,5% и извлечением 66,4 – 74,5%, максовита, сульфидов (пирит + сфалерит) сростков, и отдельных зерен кварца. Последующая стадия обогащения включает разделение проводящего продукта в тяжелых жидкостях с плотностью $2,2$ - $2,25 \text{ г/см}^3$, что позволяет получить в легкой фракции концентрат с содержанием антраксолита 90%, максовита 7% и сростков максовита и антраксолита 3%. Следует отметить, что максовит (табл. 1) в антраксолитовом концентрате имеет повышенное содержание углерода.

Таким образом, опыты по обогащению электрической сепарацией проб битумолитовых пород свидетельствуют о возможности получения концентрата антраксолита, что позволяет существенно сократить количество материала в последующей доводке гравитационными методами.

Флотационное обогащение антраксолита осуществлялось только для кварц-антраксолитовых жил Зажогинского месторождения по причине отсутствия достаточного количества материала брекчий. В соответствии с установленной степенью раскрытия антраксолита пробы для опытов измельчались до -0,16 мм,

проходили стадию обесшламливания по крупности 0,05мм и поступали на флотацию. Учитывая, что в пробах присутствует антракосолит, содержание углерода в котором от 94,01% и до 99,67%, и максовит, в углеродной матрице которого тонко вкраплен кварц, а также их природную гидрофобность, минеральный состав пород, флотационный режим предусматривает выбор флотационной крупности минеральных частиц, реагентов (собирателя, регулятора среды, подавителя, пенообразователя) и разработку флотационного режима. В качестве депрессора для подавления минералов, не содержащих углерод, испытывались жидкое стекло, карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ), фтористоводородная кислота, едкий натр и регулятор среды - кальцинированная сода. Для флотации максовита и антракосолита применялись собиратели и пенообразователи - омыленное таловое, машинное и сосновое масла, керосин. Коллективная флотация шунгитового вещества (ШВ = антракосолит + максовит) осуществлялась на крупности измельчения проб до - 0,16+ 0,05 мм. Флотация проводилась в щелочной среде, создаваемой едким натром (рН ~ 11-12) с депрессорами - жидким стеклом и КМЦ, и собирателем - флотомаслом (сосновое масло) с двумя перемешиваниями в той же среде и протекает наиболее успешно. Камерный продукт состоит, в основном, из кварца на 97-98%, пенный продукт представлен коллективным продуктом, состоящим из максовита и антракосолита. Опыты по флотации битумолитовых пород позволяют селективно выделить коллективный антракосолит-максовитовый концентрат и удалить из породы кварц, карбонаты, сульфиды, акцессорные минералы. При этом следует отметить флотоактивность антракосолита относительно максовита, который на этой крупности представляет собой агрегат, состоящий из углеродистой матрицы с тонкозернистыми вкраплениями кварца.

Существенное сокращение материала и уровень извлечения ШВ из проб для последующего гравитационного обогащения с целью получения антракосолитового концентрата представляется перспективным, что предопределяет необходимость дальнейших работ в области флотации.

Итак, собранные к настоящему времени данные технолого-минералогического изучения свидетельствуют, что механическое разделение антракосолита и основных породообразующих минералов битумолитовых пород возможно на крупности дробления, позволяющей использовать традиционные методы обогащения. При этом антракосолиты из битумолитовых пород Зажогинского месторождения и участка Тетюгино отличаются морфологией, составом, содержанием включений, технологическими свойствами. Брекчии являются более сложным объектом для получения концентратов с низкой зольностью (рис. 1 и 2). Показана принципиальная возможность их обогащения с применением комплекса гравитационных, электрических методов и флотации. По содержанию углерода, примесей и по молекулярной структуре концентраты антракосолита могут рассматриваться в качестве исходного сырья для использования в различных технологиях получения конструкционных материалов и фуллеренов [1].

ЛИТЕРАТУРА

1. Алешина В.И., Подгорный В.И., Стефанович Г.Б., Фофанов А.Д. Исследование распыления шунгитов с помощью дугового разряда // Ж ТФ. Петрозаводск: ПетрГУ. Т. 174. Вып. 9., 2004.
2. Барский Л.А. Основы минераллургии. Теория и технология разделения минералов. М., 1985. 384 с.
3. Кевлич В.И., Филиппов М.М., Медведев П.В. Особенности рудоподготовки подготовки битумолитовых пород месторождения Зажогинского // Минералогия, петрология и минералогия докембрийских комплексов Карелии: Материалы юбилейной сессии, посвященной 45 летию ИГ КарНЦ РАН и 35 летию Карельского отделения РМО. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2007. С.32-35
4. Кевлич В.И., Филиппов М.М. Высшие антракосолиты битумолитовых пород Зажогинского месторождения. // Значение исследований технологической минералогии в решении задач комплексного освоения минерального сырья: Матер. 2 Рос. семинара по технологической минералогии. Петрозаводск, 2007. С.145-150
5. 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. 1 Рос. семинара по технологической минералогии. Петрозаводск, 2006. С.7-17
6. Современные проблемы обогащения минерального сырья в России // Вестник ОГГГН РАН. Москва, 1998. №4(6). С. 39-61.
7. Филиппов М.М. Шунгитоносные породы Онежской структуры. Петрозаводск, 2002. 280 с.
8. Филиппов М.М., Кевлич В.И., Медведев П.В. Генетические типы шунгитоносных пород и проблема их обогащения // Органическая минералогия. Матер. 2 Российского совещания по органической минералогии. Петрозаводск, 2005. С.264-263.
9. Щитцов В.В. Роль технологической минералогии при оценке многоцелевого использования промышленных минералов Республики Карелия // Матер. 2 Рос. семинара по технологической минералогии. «Значение исследований технологической минералогии в решении задач комплексного освоения минерального сырья». Петрозаводск, 2007. С.16-27
10. Горлов В.И., Калинин Ю.К., Иванова И.Е. Разработка технологии и геологическое изучение шунгитовых пород как комплексного сырья. Петрозаводск. 1967. Фонды КарНЦ РАН. Отчет по теме № 30. 243 с.
11. Успенский В.А., Радченко О.А., Глебовская Е.А. Основы генетической классификации битумов. Л. 1964. 266 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ С РАЗЛИЧНЫМИ МИНЕРАЛЬНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ

Ильина В.П., Лебедева Г.А., Инина И.С.

ИГ КарНЦ РАН, г. Петрозаводск

На формирование структуры и свойства керамических материалов большое влияние оказывает процесс взаимодействия глинистого компонента и наполнителя при спекании керамики [1]. Поэтому при использовании новых видов наполнителей необходимо исследовать процессы фазовых превращений при разных температурах обжига керамической массы.

В данной работе для изучения фазовых превращений при обжиге керамической массы в качестве глинистого компонента использована кембрийская глина Чекаловского месторождения, которая применяется на Никольском заводе для изготовления керамической облицовочной плитки. Кембрийская глина характеризуется пелитовой и алевро-пелитовой структурой, слоистой и массивной текстурой. По минеральному составу она относится к типу полиминеральных, существенно, гидрослюдистых глин. Содержание глинистой фракции в ней ($< 0,005$ мм – 45,75 – 59,94%), в два раза больше по сравнению с карельскими глинами, что придает кембрийской глине высокую пластичность и улучшает свойства керамики. В качестве наполнителей использованы: шлам, магнитная фракция – отходы обогащения щелочных сиенитов Елеть-озеро; талько-хлоритовый сланец из вскрышных пород Костомукшского месторождения. Такие наполнители ранее не использовались в составах керамической плитки на Никольском заводе.

В результате проведенных ранее исследований [2] были разработаны керамические массы, изучены их свойства и 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). Применение таких отходов возможно после получения концентратов из щелочных сиенитов для производства керамо-гранитной плитки [3]. Использование талько-хлоритовых сланцев в качестве наполнителя в керамической массе способствует повышению прочности и снижению усадки плиток по сравнению с традиционным составом Никольского завода, при минимальном количестве компонентов в шихте [4].

В данной работе проведены сравнительные исследования фазовых превращений и свойств в ранее разработанных керамических массах в зависимости от минерального состава наполнителя и температуры термообработки.

Исследованы фазовые превращения керамики, содержащей 30% наполнителя и 70% глины Чекаловского месторождения. Ранее было установлено, что такое соотношение компонентов является оптимальным [2, 4]. Химические составы глины и наполнителей, приведены в таблице 1.

Таблица 1

Химический состав глины и наполнителей

Оксиды, масс %	Глина Чекаловская	Шлам, 0,1мм	Магнитная фракция	Талько-хлоритовый сланец
SiO ₂	62,70	54,03	46,15	54,00
TiO ₂	0,85	0,8	2,60	0,24
Al ₂ O ₃	15,45	18,63	12,33	4,32
Fe ₂ O ₃	3,24	2,67	7,00	0,45
FeO	2,70	4,24	12,12	6,25
MnO	0,03	0,2	0,63	0,041
MgO	2,50	1,38	2,50	28,42
CaO	0,97	3,37	6,71	0,36
Na ₂ O	0,21	6,50	4,12	0,02
K ₂ O	5,19	5,62	4,34	-
H ₂ O	1,11	0,10	0,27	0,05
П.п.п.	4,46	1,67	1,00	6,16
P ₂ O ₅	-	0,53	0,12	-

В результате изучения минерального состава использованных сырьевых материалов, по данным рентгенофазового анализа, установлено, что шлам и магнитная фракция состоят в основном из полевых шпатов, железистых силикатов (биотита, амфиболов), магнетита. При этом магнитная фракция содержит значительно больше магнетита, гематита, железистых силикатов, чем шлам. Это отражается на химическом составе сырья: большей железистости и пониженной кислотности магнитной фракции. Проба талько-хлоритового сланца состоит из амфибола, карбоната, талька, биотита, хлорита, магнетита. Глина содержит в основном гидрослюды, кварц, полевые шпаты, хлорит.

Структуру и фазовый состав керамики определяли с помощью электронного микроскопа VEGA 2 LSH с приставкой для микроанализа при увеличении, главным образом, в пределах 150–1200 раз, реже до 2000–4000 раз.

Для определения фазового состава применяли также рентгенофазовый анализ (РФА). Съемка велась на автоматическом дифрактометре ДРОН – 3М, на медном излучении с никелевым фильтром, в области углов 2θ 2-61°. Обработка экспериментальных данных проводилась пакетом прикладных программ (X Rays), разработанных в Институте стали и сплавов в г. Москве. Из пакета использовались две программы: «Outset» - для начальной обработки рентгенограмм и определения параметров аморфной фазы и «Phan» - для определения фазового состава.

Согласно данным электронной микроскопии керамика со шламом, полученная при 950°C, имеет неравномерно-зернистую структуру (рис. 1). Основную массу составляют мелкие зерна размером порядка нескольких микрон. Наиболее крупные зерна размером от 10 до 50 мкм представлены в основном полевыми шпатами, биотитом, кварцем. Более мелкие зерна с помощью микроанализа не идентифицируются. При 1100°C на электронных снимках присутствуют те же кристаллические фазы, что и при 950°C, но, кроме того, между зернами обнаруживаются участки аморфной фазы (рис. 1). Аморфная фаза имеет алюмосиликатный состав, неоднородна по содержанию оксидов в различных участках образца. При этом с повышением содержания железа снижается ее кислотность (табл. 2). В аморфное состояние переходят только тонкодисперсные фракции глины и шлама, а более крупные зерна остаются без изменения.

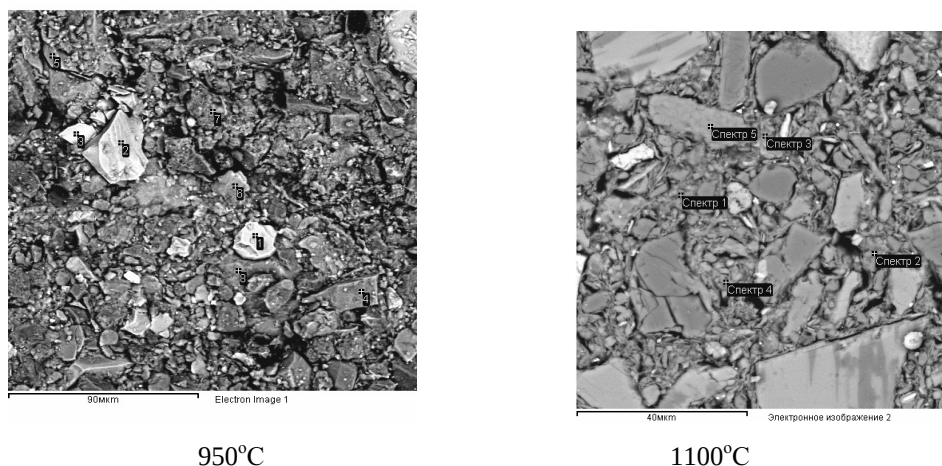


Рис. 1. Электронное изображение структуры керамики со шламом: при 950 °С спектры 1-3 – Fe –пироксены, 4 – кварц, 5,7,8 - полевого шпат, 6 – биотит; при 1100 °С спектры 1,3,4 – аморфная фаза, 2 – кварц, 5 – К- полевого шпат

Таблица 2

Химический состав аморфной фазы

№ п/п	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃
1	61,38	-	23,22	3,27	0,91	5,33	5,60
2	62,90	-	21,88	3,08	1,15	5,43	5,55
3	57,56	-	20,68	3,67	0,98	6,36	10,75
4	53,85	1,18	23,06	6,12	1,11	4,18	10,51

По данным рентгенофазового анализа при 950°C идентифицируются полевые шпаты, амфибол, кварц, слюды. При 1100°C линии амфибола отсутствуют, а интенсивность максимумов слюд и полевых шпатов снижается, что свидетельствует о частичном переходе их в аморфное состояние. Линии хлорита, входившего в исходный состав глины, на обеих рентгенограммах отсутствуют, так как в интервале температур до 950°C происходит его дегидратация и разрушение решетки (это подтверждается данными ДТА) [2].

За счет дегидратации хлорита и гидрослюд, входящих в состав глин, происходит спекание керамической массы при 950°C. При 1100°C, очевидно, происходит частичное плавление эвтектической смеси, состоящей из продуктов распада глинистых минералов и железистых силикатов, входящих в шлам.

Также как и керамика со шламом, образцы с магнитной фракцией, имеют неравномерно-зернистую структуру. По данным микроанализа при 950°C крупные включения (размером от 20 – 120 мкм) представлены пироксеном, амфиболом, биотитом, магнетитом, полевым шпатом. При 1100°C между зернами этих минералов обнаруживается аморфная фаза (рис. 2). Она имеет неоднородный алюмосиликатный состав (табл. 3).

Рентгенофазовый анализ керамики, полученной при 900°C, указывает на присутствие слюд, амфибола, кварца, полевого шпата. При 1100°C резко снижается интенсивность линий слюд, отсутствуют линии амфиболов.

Рентгенофазовый анализ по сравнению с электронной микроскопией фиксирует меньшее число кристаллических фаз, так как РФА отражает только основные фазы, количество которых преобладает в данном материале. Сочетание этих методов позволило более полно охарактеризовать минеральный состав исследованной керамики.

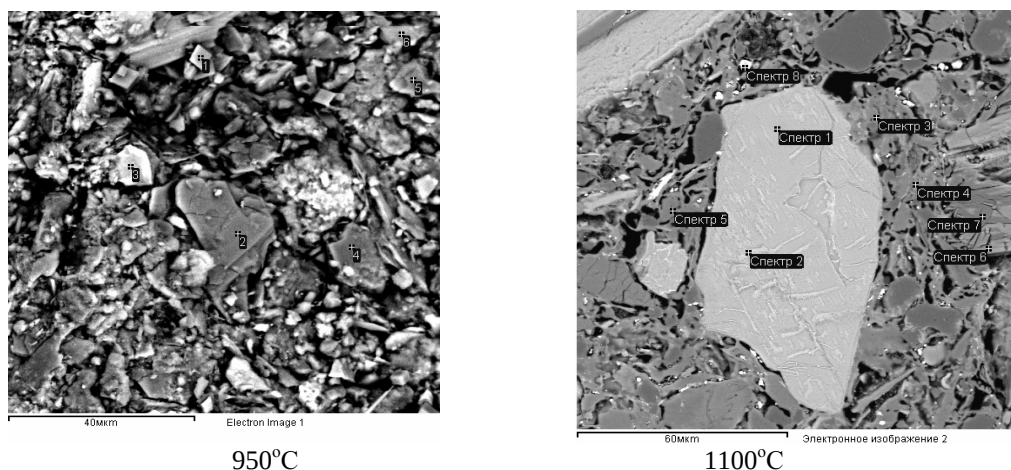


Рис. 2. Электронное изображение структуры керамики с магнитной фракцией: при 950°C спектр 1 – кальцит, 2,5 – пироксен, 3,6 – амфибол, 4 – полево шпат; при 1100°C спектры 1,2 – амфиболы, 3,4 – аморфная фаза, 5 – К – полево шпат, 6,7 – пироксены, 8 – магнетит

Таблица 3

Химические составы аморфной фазы

№ п/п	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
1	58,42	-	24,07	4,50	4,17	1,88	1,65	5,31
2	58,34	0,56	21,38	5,89	4,62	-	1,46	7,76
3	54,09	4,17	20,98	6,55	5,42	1,88	1,56	5,35
4	61,39	-	17,41	8,40	6,04	0,95	1,20	4,67
5	48,91	0,50	20,94	12,59	10,01	1,00	0,99	4,60
6	51,21	0,90	21,80	13,44	4,78	0,83	1,99	5,06

Снижение интенсивности пиков при 1100°C свидетельствует о частичном плавлении железистых минералов, образующих легкоплавкие эвтектики с другими компонентами керамической массы. Путем соответствующих расчетов рентгенограмм построена кривая, показывающая наличие аморфной фазы. На рисунке 3 (кривая 1) представлена дифрактограмма стеклообразной составляющей керамики при 1100°C.

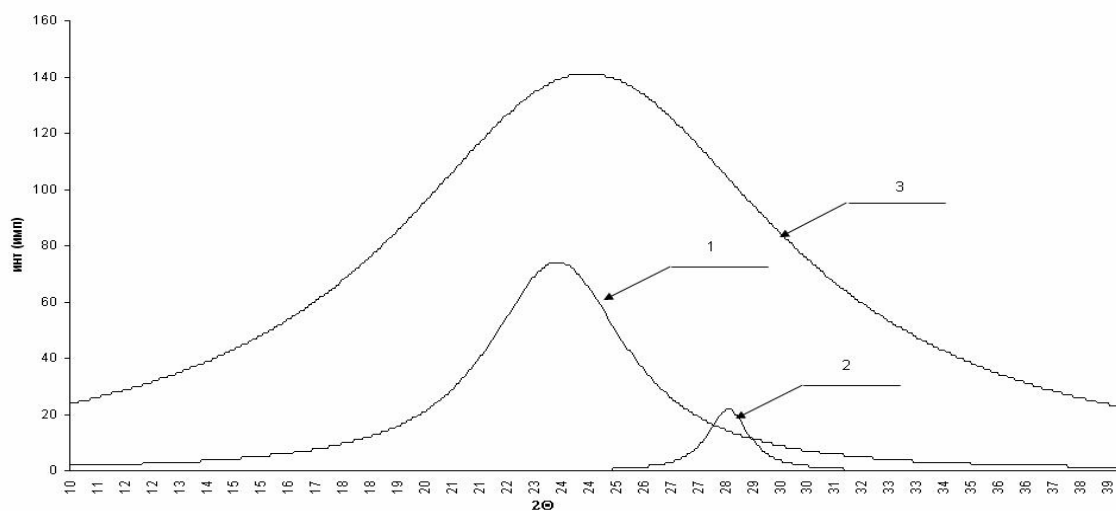


Рис. 3. Дифрактограммы аморфной фазы в керамике: 1 – плитка с магнитной фракцией при 1100 °С, 2 – плитка с талько-хлоритовым сланцем при 900°C, 3 – плитка со сланцем при 1100°C

Согласно данным электронной микроскопии и микроанализа в керамике с талько-хлоритовым сланцем, полученной при 950°C, крупные зерна размером 20–70 мкм представлены тальком, хлоритом (рис. 4-1), а также биотитом, амфиболом, полевым шпатом, кварцем. При 1100°C между крупными зернами отмечаются участки аморфной фазы (рис. 4-2,3). Участки аморфной фазы имеют неоднородный состав (табл. 4).

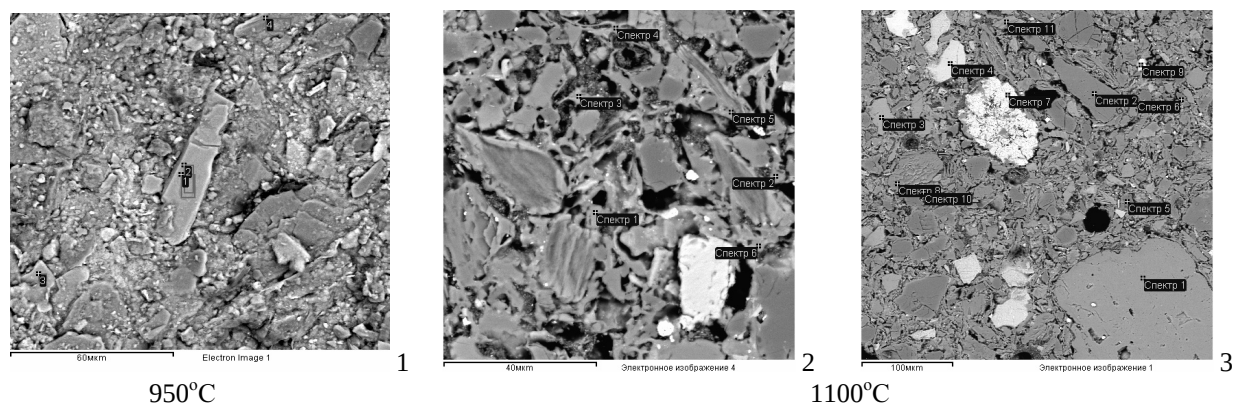


Рис. 4. Электронное изображение структуры керамики с талько-хлоритовым сланцем. При 950°С : (1) – спектры: 1-3 хлорит; 4 тальк. При 1100°С: (2) – спектры: 1-3 полевого шпат; 4 -6 аморфная фаза; (3) - 1,3 калиевый полевого шпат; 2 плагиоклаз; 4 апатит; 5-6 кварц; 7, магнетит; 8 клиноэнстатит; 9 ортит; 11 хлорит

Таблица 4

Химические составы аморфной фазы

№ п/п	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
1	65,36	0,44	16,89	8,06	0,55	2,89	1,91	3,84
2	70,11	0,55	13,04	7,46	0,77	3,75	1,46	2,85
3	67,51	0,61	15,97	5,04	-	5,19	1,37	3,41
4	60,31	1,61	16,92	5,21	-	11,41	1,30	3,24

По данным РФА керамика при 950°С содержит тальк, слюды, амфиболы, полевые шпаты, кварц. Отсутствуют линии хлорита, входившего в состав глины и талькового сланца. При 1100°С преобладающими минералами являются кварц и клиноэнстатит, линии которых отмечаются на рентгенограмме. Линии остальных минералов (талька, амфибола, полевых шпатов) отсутствуют. На основании этих данных процесс формирования керамики из массы, содержащей глину и талько-хлоритовый сланец, представляется следующим образом: при 900°С происходит дегидратация гидрослюд и распад решетки хлорита, участвующего в образовании аморфной фазы, при 1100°С происходит распад талька с образованием клиноэнстатита. Этот процесс затрагивает, главным образом, мелкие фракции шихты. На рисунке 3 (кривые 2, 3) представлена дифрактограмма гало, подтверждающая наличие аморфной фазы при 900 и 1100°С.

Проведено сравнение физико-механических свойств керамических плиток, содержащих отходы обогащения щелочных сиенитов и талько-хлоритовый сланец (табл. 5).

Таблица 5

Свойства керамики с различными наполнителями

Свойства	Наполнители		
	Магнитная фракция	Шлам	Талько-хлоритовый сланец
Усадка, % при, °С:			
100	3,07	6,30	4,78
950	5,00	6,40	4,80
1100	11,80	9,87	9,50
Водопоглощение, %, при °С:			
950	11,95	16,03	14,10
1100	2,35	13,67	5,36
Прочность при изгибе, МПа, при, °С:			
1050	29,05	23,63	37,15
1100	31,10	26,20	53,64
Объемный вес, г/см ³ , °С, при:			
950	2,45	2,65	2,58
1050	2,43	2,70	2,57
1100	2,49	2,67	2,49

У керамики со шламом при 950 и 1100°C наблюдается более высокое водопоглощение по сравнению с другими наполнителями. Это связано с ухудшением спекаемости керамики в результате большого содержания отошающих полевошпатовых компонентов в шламе и незначительного количества аморфной фазы. Из-за низкого содержания стеклофазы уменьшается механическая прочность керамики.

Использование в качестве наполнителя магнитной фракции, содержащей большее по сравнению со шламом количество железистых силикатов и магнетита, способствует повышению количества стеклофазы при 1100°C, улучшению спекаемости массы, о чем свидетельствует повышение усадки при этой температуре. Это приводит к увеличению механической прочности и снижению водопоглощения.

Наполнитель с высоким содержанием талька и хлорита способствует снижению усадки и водопоглощения по сравнению со шламом, а также значительному повышению механической прочности керамической плитки, как со шламом, так и с магнитной фракцией. Очевидно, это является следствием положительного влияния на процессы спекания и стеклообразования магнезиальных минералов: клиноэнстатита и продуктов распада хлорита.

Выводы

1. Исследования фазовых превращений при обжиге керамики при 950 и 1100°C с различными наполнителями показывают, что в процессе твердофазного спекания и стеклообразования участвуют тонкие фракции глины и наполнителей. Более крупные зерна минералов остаются практически мало измененными.

2. Наполнители, содержащие магнезиально-железистые силикаты (амфибол, пироксен, хлорит, биотит, тальк) способствуют более интенсивному процессу спекания за счет эвтектического плавления тонкодисперсных зерен минералов глины и наполнителя с образованием аморфной фазы, что позволяет улучшить механическую прочность и водопоглощение керамики по сравнению с существенно полевошпатовым сырьем (шламом)

ЛИТЕРАТУРА

1. Химическая технология керамики // Под ред. И.Я. Гузмана. М.: ООО РИФ «Стройматериалы», 2003. С. 134-135.
2. Ильина В.П., Лебедева Г.А., Озерова Г.П., Инина И.С. Влияние талько-хлоритовых сланцев на свойства керамической плитки // Стекло и керамика № 11. 2005. С.18-20.
3. Киселев В.А, Ноздря В.И. и др. Опыт обогащения нефелинсодержащих сиенитов в качестве сырья для изготовления керамо-гранитной плитки на сепараторах с постоянными магнитами // Проблемы рационального использования природного и техногенного сырья Баренцева региона в технологии строительных и технических материалов: матер. 2 Междун. Науч.-практич. Конф. Петрозаводск, 2005. С. 100-102.
4. Лебедева Г.А, Ильина В.П., Скамницкая Л.С. Технологические исследования щелочных сиенитов и отходов обогащения с целью комплексного использования // Значение исследований технологической минералогии в решении задач комплексного освоения минерального сырья: Мат. Второго Российского семинара по технологической минералогии. Петрозаводск, 2007. С. 151-156.

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ ТИТАНСОДЕРЖАЩИХ СТЕКОЛ МЕТОДАМИ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ И МИКРОАНАЛИЗА

Лебедева Г.А.

ИГ КарНЦ РАН, г. Петрозаводск

В Институте геологии КарНЦ РАН разработаны составы и режимы получения декоративных стекол, содержащих (мас.%): SiO₂ 35–55, TiO₂ 10–35, Al₂O₃ 2–20, Fe₂O₃+FeO 0,2–4, MgO 0,2–12, CaO 5–25, Na₂O 2–10, K₂O 0,3–4 [1]. В качестве сырья использованы кислые и щелочные горные породы, промышленные отходы, продукты обогащения полезных ископаемых.

Лабораторные исследования проведены при плавлении шихт в силитовых печах в тиглях объемом 250 – 500 мл, в окислительной атмосфере, изучено около 100 составов.

В полупромышленных условиях шихты плавил в печах, работающих на жидком моторном топливе, в кварцевых тиглях объемом 3-4 л.

Особенностью этих расплавов является способность к глушению при охлаждении ниже температуры ликвидуса. При отливке расплавов на металлическую плиту и последующем отжиге формируются непрозрачные либо полупрозрачные материалы с огненно-полированной поверхностью и узорчатый рисунок в синих, голубых, бежевых, коричневых, сиреневых и других тонах. Материалы рентгеноаморфны, не содержат кристаллических фаз, по физико-механическим свойствам близки к природному камню. Интересная цветовая гамма и комплекс свойств позволяют использовать разработанные глушеные стекла для изготовления сувениров, ювелирно-поделочных изделий, инкрустаций, плиток для отделки каминов, интерьеров.

Для выявления природы узорчатой окраски стекол проведено исследование их структуры с помощью электронного микроскопа VEGA II LSH с приставкой для микроанализа, при увеличении 80–210 раз.

Исследованы 2 образца стекол, отличающихся по окраске и химическому составу (табл.). Образец 1 представляет собой прозрачную матрицу коричневого цвета с рисунком в голубых, синих и бежевых тонах. Электронное изображение структуры стекла представляет собой светло-серое поле (матрица) с серыми и темно-серыми полосами (рис. 1).

Таблица

Химический состав различных участков стекол

Номер образца, участок стекла	Массовое содержание, в %								
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
Образец 1									
Валовый состав стекла	48,34	18,68	5,48	0,82	1,36	16,07	6,64	0,52	2,1
Матрица	49,32-49,89	19,51-20,66	2,09-2,41	0-0,96	1,17-1,5	16,91-17,67	6,24-6,43	0,38-0,59	2-2,19
Среднее (по 3-м анализам)	49,71	19,96	2,25	-	1,38	17,16	6,39	0,49	2,10
Серые полосы	47-56-48,46	18,38-18,98	5,53-6,82	0-0,88	1,25-1,69	15,96-16,29	6,12-6,38	0,42-0,6	1,43-2,26
Среднее(по 4-м анализам)	48	18,56	6,32	-	1,45	16,09	6,22	0,49	2
Темно-серые полосы	45,02-45,31	15,73-17,66	11,22-14,69	-	0,82-1,46	12,82-15,52	6,27-8,07	0,63-0,68	1,94-2,17
Среднее (по 2-м анализам)	45,16	16,69	12,95	-	1,28	14,17	7,17	0,65	2,05
Образец 2									
Валовый состав стекла	47,78	12,33	14,7	3,4	0,26	11,57	4,15	4,07	1,68
Матрица	49,57-50,21	11,7-12,1	13,11-13,72	2,99-3,32	0-0,71	10,84-11,37	4,17-4,55	4,08-4,13	1,45-1,8
Среднее (по 3-м анализам)	49,87	11,86	13,47	3,19	-	11,12	4,38	4,09	1,61
Полосы	47,13-48,63	10,42-11,58	16,18-18,2	2,88-3,09	0-0,52	10,38-10,76	4,47-4,94	3,98-4,11	1,46-1,84
Среднее(по 4-м анализам)	47,75	11,04	16,99	2,97	-	10,65	4,77	4,05	1,64

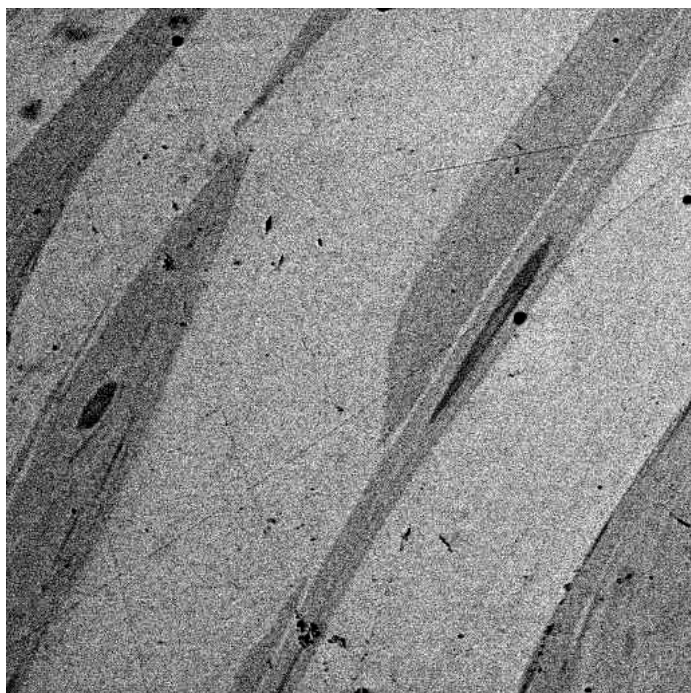


Рис. 1. Электронное изображение полосчатой структуры стекла 1. $\times 180$

Полосы различаются по химическому составу, главным образом, по содержанию Al_2O_3 (табл.). При валовом содержании глинозема в стекле – 5,48% его количество в матрице составляет 2,25%, в полосах варьирует от 6,32 до 12,95%. В меньшей степени, в пределах 1 – 3 %, меняется содержание SiO_2 , TiO_2 , CaO . Содержание других оксидов отличается незначительно (не более, чем на 0,5%).

Образец 2 состоит из непрозрачной заглушенной матрицы темно-синего цвета с голубыми полосами. Электронное изображение представляет собой серое поле с более темными полосами.

Также как в первом случае, составы матрицы и полос различаются, главным образом, по содержанию Al_2O_3 (в матрице - на 3,5% меньше), количество остальных оксидов изменяется менее значительно (SiO_2 на 2%, TiO_2 на 0,8%, CaO на 0,5%). Для обоих образцов отмечается прямая зависимость между содержанием в стеклах SiO_2 , TiO_2 , CaO и обратная – между Al_2O_3 и TiO_2 , Al_2O_3 и SiO_2 .

Полученные данные интерпретированы на основании представлений о координационном состоянии титана в структуре расплавов, стекол и ситаллов [2]. При рассмотрении каталитического действия титана в ситаллообразующих системах большинство авторов исходит из возможности различной координации титана по кислороду. Наиболее характерна для Ti^{4+} шестерная координация, но допускается, что при высоких температурах она может снижаться до четверной, обеспечивая совместимость титана с кремнекислородной основой. Изменение координационного числа титана при охлаждении расплавов и термообработке стекол рассматривается как движущая сила процессов ликвации при ситаллизации стекол.

Очевидно, в исследованных нами расплавах часть ионов Ti^{4+} в четверной координации, встраиваясь в кремнекислородный каркас, ограничивает вхождение в него ионов алюминия, так как образование алюмотитаносиликатных сеток или каркасов затруднено: в кристаллохимии силикатов таких структур не обнаружено. При этом часть ионов алюминия выделяется из сетки расплава с образованием жидких фаз, обогащенных глиноземом по сравнению с основной массой расплава. Это можно считать основной причиной стабильной ликвации изученных расплавов.

При резком охлаждении расплавов в результате отливки на металл ликвационная неоднородность фиксируется в виде полосчатой (узорчатой) окраски стекол. Наибольшая дифференциация состава полос наблюдается в малоглиноземистом стекле (обр. 1).

Данные электронной микроскопии с увеличением 20 – 40 тыс. показывают, что внутри образовавшихся макронеоднородностей при охлаждении расплава происходит микрорасплаивание с образованием капельной структуры (рис. 2). Наблюдаются участки с различным размером капель, а также слиянием их в более крупные агрегаты [3]. Такая структура стекол, характерная для метастабильной ликвации, обуславливает глушение стекол.

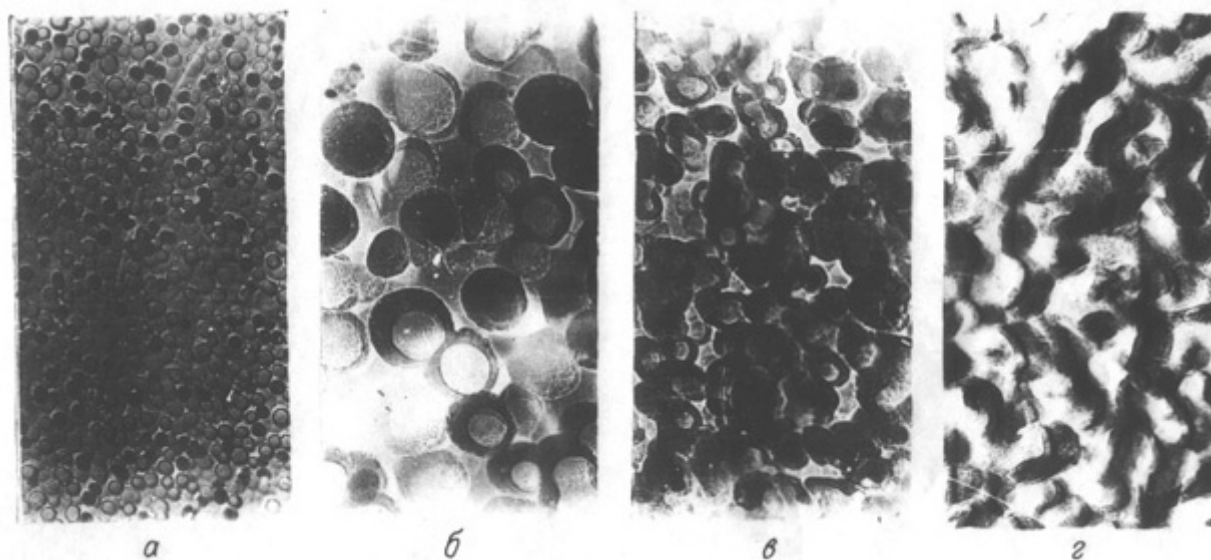


Рис. 2. Ликвационная структура стекол. Электронные фото 40000х: а, б – капли разного размера; в, г – частичное слияние капель

Причиной метастабильной ликвации, очевидно, является переход части титана от четверной к более свойственной ему шестерной координации при снижении температуры расплава (стекла) в процессе отливки и отжига. Вследствие структурной несовместимости комплексов $[\text{TiO}_6]$ с кремнекислородной основой Ti^{4+} выделяется из сетки стекла с образованием фаз, обогащенных TiO_2 .

Так как ликвация представляет собой процесс предкристаллизационного упорядочения, вывод о составе каплевидных фаз может быть сделан на основании данных по кристаллизации расплава в более равновесных условиях. С этой целью расплав состава 1 охлаждали от температуры ликвидуса до комнатной со средней скоростью 60 град/час. При этом наблюдалась частичная кристаллизация. Согласно данным рентгенофазового анализа кристаллические фазы представлены сфеном CaTiSiO_5 и перовскитом CaTiO_3 . На этом основании можно считать, что процесс метастабильной ликвации идет в направлении образования стеклофазы, обогащенной титаном и кальцием, и фазы преимущественно алюмосиликатного состава с низкой кристаллизационной способностью, из которой при данной скорости охлаждения расплавов кристаллические фазы не выделяются.

Необходимо отметить влияние Al_2O_3 на процесс метастабильной ликвации в изученных стеклах. Так, в стекле состава 1 матрица, содержащая 2,25% Al_2O_3 при быстром охлаждении (отливке на металл) застывает в виде прозрачного стекла без признаков глушения (ликвации), тогда как полосы с большим содержанием глинозема (6,32 – 12,95%) ликвируют. В то же время при вторичном нагреве данного стекла до 750–800° С оно глушится по всему объему с образованием непрозрачного материала светло-бежевого цвета.

Очевидно, для формирования ликвационной структуры в малоглиноземистом стекле необходимы более равновесные условия термообработки.

При исследовании широкого круга составов в данной системе было установлено, что с повышением содержания Al_2O_3 снижается нижний предел количества TiO_2 , при котором происходит глушение стекол в результате отливки расплавов на металл. При относительном содержании Al^{3+} менее 10% (атомных) в сумме ($\text{Al}+\text{Ti}+\text{Ca}+\text{Mg}$) глушенные стекла получить не удалось [4].

Таким образом, повышение содержания алюмосиликатной составляющей в стеклах исследованной системы способствует ускорению процессов фазового расслоения.

Различия цвета полос в стеклах можно объяснить различным размером ликвационных неоднородностей. Известно, что титан-содержащие стекла могут менять окраску в зависимости от размера титансодержащей фазы: от голубой (при высокой степени дисперсности) до кремовой при увеличении размера капель [5].

По-видимому, в нашем случае стекла с большим содержанием глинозема синих, голубых тонов (образец 2, голубые полосы в образце 1) имеют более дисперсную структуру по сравнению с малоглиноземистыми (бежевые полосы в образце 1).

Это позволяет считать, что зависимость размера ликвационных капель от химического состава стекол является причиной узорчатой окраски стекол, более контрастной в малоглиноземистом образце 1, состоящем из полос, значительно различающихся по содержанию Al_2O_3 .

Таким образом, применение электронной микроскопии с увеличением от 80 до 20000 раз в сочетании с электронным микроанализом позволило выявить природу узорчатой окраски титансодержащих алюмосиликатных декоративных стекол, обусловленную стабильной и метастабильной ликвацией, а также установить влияние на эти процессы химического состава стекол.

Проведенные исследования способствуют выбору составов для получения декоративных стеклоизделий определенной окраски на основе различных видов природного и техногенного сырья.

ЛИТЕРАТУРА

1. Патент 1753681, СОЗС 3/087, 4/02, 1992г. Авторы: Лебедева Г.А., Озерова Г.П.
2. *Ходаковская Р.Я.* Химия титансодержащих стекол и ситаллов. Химия. 1978. 258с.
3. *Лебедева Г.А., Озерова Г.П.* Декоративные стекломатериалы на основе техногенного сырья Карелии // Стекло и керамика. №8. 1996. С. 25–26.
4. *Лебедева Г.А.* Влияние химического состава стекол на процесс ликвации // Геолого-технологическая оценка промышленных минералов и пород Республики Карелия и отдельных регионов Европейского континента. Петрозаводск, 1997. С. 61–63.
5. *Эйтель В.* Физическая химия силикатов. М.: Изд. ИЛ., 1962. 1055 с.

ИЗМЕНЕНИЕ ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ ИЗВЕРЖЕННЫХ ГОРНЫХ ПОРОД В ПРОЦЕССЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПЕРЕДЕЛА ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ЩЕБНЯ.

Мясникова О.В., Шеков В.А.

ИГ КарНЦ РАН, г.Петрозаводск

В связи с ростом объемов строительства, наблюдающемся на всей территории России, в том числе в ее Европейской части, потребление щебня возрастает с каждым годом.

Дальнейшие планы по строительству новых и реконструкции старых дорог и сооружений подтверждают, что интерес к индустриальным горным породам, в частности к строительному камню высокой прочности, неуклонно растет. В 2007 году добыча нерудных строительных материалов в Республике Карелия составила 10507,9 тыс. м³, в т. ч. щебень и гравий из природного камня и песчано-гравийных материалов - 8584,5 тыс. м³ [1].

В процессе технологического передела горные породы подвергаются разнообразным физическим воздействиям, которые, в зависимости от их интенсивности, оставляют те или иные «следы». Однако влияние этого процесса на изменение физико-механических свойств продуктов дробления при производстве щебня исследовано слабо и в современной литературе практически не освещено.

Нами была предпринята попытка установить характер влияния различных этапов технологического передела на качество получаемого продукта.

Следовательно, одной из важных задач в процессе геолого-технологического изучения качества индустриальных горных пород для использования при производстве строительных материалов является изучение изменений их физико-механических свойств в процессе технологического передела и на этой основе прогнозирование долговечности изделий и конструкций. Основой этих свойств является минеральный состав горной породы и число дефектов, присутствующих в минералах. При этом изменение физико-механических свойств этих пород обуславливается, прежде всего, именно увеличением вышеуказанных дефектов.

При проведении геологоразведочных работ оценка качества горной породы производится на образцах, отобранных из массива. В процессе передела, горная масса, подвергнутая операциям по ее извлечению и переработке, характеризуется другими количественными параметрами.

Согласно современным представлениям теории разрушения горных пород, любой процесс разрушения – это процесс зарождения, развития и слияния трещин. Рост трещин начинается с дефектов, уже существующих в материале, как локализованное накопление хаотически расположенных начальных микроповреждений. При этом трещина в напряженном теле начнет развиваться в тот момент, когда телу это станет энергетически «выгодно», а именно: когда уменьшение энергии деформации всего тела, происшедшее в результате раскрытия трещины, превысит энергию образованной при этом раскрытии поверхности [2].

Ранее проведенными работами [3], было установлено, что в массиве горная порода уже имеет некоторое количество микродефектов. При производстве буровзрывных работ (БВР) происходит дальнейший их рост и зарождение новых. Рост трещин обусловлен появлением критических напряжений в окрестностях кончика трещины при приложении внешних нагрузок. При этом блоки или куски горной породы, образующиеся в результате действия взрывчатых веществ (ВВ), разупрочнены неодинаково, т.е. дробленый продукт - смесь материалов с различными прочностными свойствами.

Исследованиями было установлено, что в изверженных горных породах поры т.е. размеры микротрещин, принимаемые во внимание, варьируют от 5 микрон до 2-3 мм, т. е. те трещины, которые можно наблюдать с помощью оптического микроскопа, принимаемые за поры.

Изучена динамика микротрещинообразования и изменения при этом физико-механических свойств горных пород, на примере некоторых типов гранитов и установлены корреляционные зависимости между удельной микротрещиноватостью, наиболее полно характеризующей микроповрежденность горных пород, вне зависимости от структуры их трещиноватости, и эффективной пористостью, которая косвенно характеризует микронарушенность горных пород. Таким образом, эффективная пористость изученных типов горных пород вполне может быть охарактеризована ее водопоглощением, поскольку основным «хранилищем» поглощенной воды в этом случае являются микротрещины.

На основе вышеизложенного были проведены эксперименты по изучению физико-механических свойств ряда месторождений изверженных горных пород Карелии, как разведываемых, так и разрабатываемых для производства щебня. В качестве объектов исследования были выбраны месторождения гранитов и гнейсогранитов (таблица 1).

Предметом изучения был щебень фракций 5-10 мм, 10-20 мм и 20-40 мм. На рис. 1 показаны зависимости водопоглощения различных фракций щебня разных месторождений.

Анализируя показатели водопоглощения по фракциям на разных месторождениях можно наблюдать существенные различия значений. И это объясняется не столько вариациями в размерах минеральных зерен, из которых состоит порода, сколько наличием в них дефектов.

В процессе дезинтеграции горной породы происходит накопление новых микродефектов, что и подтверждается графиками рис. 1.

Ранее выполненные эксперименты показали, что водопоглощение образцов исходной горной породы для исследуемых месторождений варьирует от 0,17% до 23%.

Для моделирования процесса разрушения горной породы при дроблении принимаем кусок породы как однородный изотропный однофазный объем материала, подлежащего разделению по случайным поверхностям. При этом образуются частицы различной формы и размеров. Первая стадия, предшествующая разрушению характеризуется формированием зон напряжений под действием сил, не превышающих предела прочности на отрыв для данного куска горной породы. Она обусловлена наличием нарушений кристаллической решетки и других дефектов и сопровождается изменениями межмолекулярных, межатомных связей и ростом микротрещин.

Вторая стадия – образование новой поверхности, которая сопровождается разрушением и развитием магистральной трещины. Свежеобразованная поверхность не является равновесной (разрыв сплошности сопровождается формированием точечных дефектов и дислокаций) и содержит большое количество активных центров [4], которые непосредственно вступают в физико-химические реакции с внешней средой.

Таблица 1

Месторождения строительного камня

Наименование месторождения	Тип горной породы	Водопоглощение щебня, %			Дробимость щебня в водонасыщенном состоянии, % потерь по массе		
		5-10 мм	10-20 мм	20-40 мм	5-10 мм	10-20 мм	20-40 мм
1. Раменское	Гранит, гнейсогранит/среднезернистый	0,43	0,18	0,17	11,38	10,29	15,92
2. Кестеньга (54 км)	Гранит/-среднезернистый	1,53	1,34	0,72	16,15	13,38	20,15
3. Кокосалми	Гранит/среднезернистый	1,73	1,22	0,81	22,35	22,02	23,70
4. Братское	Гранит/, среднезернистый	0,56	0,26	0,18	10,84	8,78	11,03
5. Гютюлампи	Гранит, гнейсогранит/средне- крупнозернистый	0,87	0,71	0,55	12,83	13,04	16,25
6. Калалампи	Гранит/средне-крупнозернистый	0,56	0,27	0,17	9,16	7,56	9,31
7. Копаковское	Гранит, гнейсогранит/мелко-среднезернистый	0,31	0,28	0,23	8,36	7,08	11,00
8. Паперо	Гранит/среднезернистый	0,66	0,43	0,27	7,26	8,30	12,61
9. Петрогранит	Гранит/среднезернистый	0,57	0,41	0,38	10,25	11,22	16,94
10. Поросозеро	Гранит, гнейсогранит/средне- крупнозернистый	0,63	0,43	0,37	15,31	15,00	19,11
11. Суримяки	Гранит/среднезернистый	0,49	0,36	0,19	6,81	6,94	13,12
12. Уксунйоки	Гранит, гнейсогранит/средне- крупнозернистый	0,65	0,49	0,16	11,74	9,69	12,72

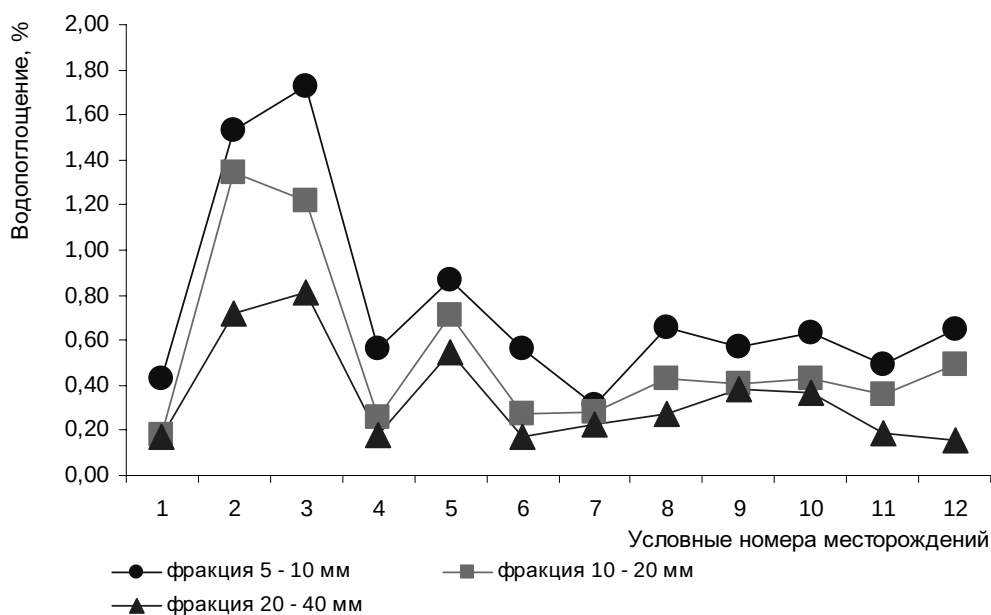


Рис. 1. Значение показателя водопоглощения щебня для различных месторождений гранита по фракциям

При водонасыщении щебня агрессивной внешней средой поверхностно-активным веществом (ПАВ) является вода, которая стремится проникнуть внутрь куска материала по имеющимся трещинам, устья которых выходят на поверхность твердого тела. При этом адсорбционный слой мигрирует вплоть до того места в клиновидном конце трещины, где размеры молекулы ПАВ препятствуют дальнейшему проникновению. Глубина проникновения воды при атмосферном давлении и комнатной температуре ограничивается, как правило, первыми мм. Поскольку количество трещин на поверхностях зерен с различной площадью неодинаково, следовательно, для оценки нарушенности зерна щебня нами предлагается ввести показатель удельного водопоглощения. По физическому смыслу этот показатель характеризует избыток поглощенной воды (ПАВ) поверхностным слоем, отнесенный к единице поверхности твердого тела (S – площадь поверхности зерна щебня) и обозначается $W_{уд.}$ г/мм².

$$W_{уд.} = \frac{W}{S} \quad (1)$$

При этом по мере увеличения дисперсности, поверхностная энергия возрастает, так как увеличивается число молекул, выводимых на поверхность. Следовательно, растет количество активных центров и микродефектов, взаимодействующих с водой, что приводит к увеличению удельного водопоглощения для более нарушенных дробленых зерен.

Геометрическая форма свежееобразованной поверхности для кубовидного щебня может быть описана в виде шара или поверхностями, приближающимися по форме к шару (рис. 2). Допустим, что весь объем горной породы состоит только из одинаковых по размеру шарообразных кусков диаметром D , соответствующих полному остатку на контрольном сите с отверстиями d , и рассмотрим форму вновь образованной поверхности при дроблении исходных кусков горной породы. При этом каждый шар может рассекаться таким образом, что площадь его сечения будет изменяться от площади большого круга до нуля. Вероятность рассечения каждого шара в любой точке его диаметра (d) одинакова. Следовательно, можно определить среднюю площадь сечения путем интегрирования площадей сечения от 0 до $d/2$.

$$s_{сз} = \frac{2}{d} \int_0^{\frac{d}{2}} \pi d^2 \partial d = \frac{2}{3} \pi d^2 \Big|_0^{\frac{d}{2}} = \frac{1}{6} \pi d^2 \quad (2)$$

При дроблении горных пород на щебень степень дисперсности зерен увеличивается по мере увеличения степени дезинтеграции материала, чем объясняются более высокие значения удельного водопоглощения мелкой фракции щебня для изверженных горных пород с одного месторождения. В табл. 2 приведены значения теоретического удельного водопоглощения (рассчитанного по выше приведенным формулам) и экспериментальные данные. Выявилась одна очевидная закономерность, за счет того, что зерна имеют неправильную форму, возникает погрешность – которая равна 2 для средних диаметров крупных фракций; и в др. случаях она имеет те же значения.

Таблица 2

Удельное водопоглощение щебня

Месторождение	Тип горной породы	Удельное водопоглощение $W_{уд.}$ г/мм ²					
		Фр. 5 – 10 мм, $d_{ср.}=7,5$ мм		Фр. 10 – 20 мм, $d_{ср.}=15,0$ мм		Фр. 20 – 40 мм, $d_{ср.}=30,0$ мм	
		Экспер.	Расчет	Экспер.	Расчет	Экспер.	Расчет
Копаковское 2	Гранит, гнейсогранит	$6,73 \times 10^{-4}$	-	$2,36 \times 10^{-4}$	-	$2,21 \times 10^{-4}$	-
Братский уч.3	Гранит	$3,58 \times 10^{-4}$	$4,00 \times 10^{-4}$	$1,81 \times 10^{-4}$	$3,71 \times 10^{-4}$	$1,39 \times 10^{-4}$	$2,63 \times 10^{-4}$

В процессе изучения поведения горной породы в технологических процессах прочностные свойства щебня оценивались по показателю дробимости, определяемому по степени разрушения зерен при сжатии пробы в цилиндре. Уровень влияния микроповреждений на дробимость, а, следовательно, и на качество щебня прослежен, где показана зависимость показателя дробимости от водопоглощения (микротрещиноватости) (рис. 3.).

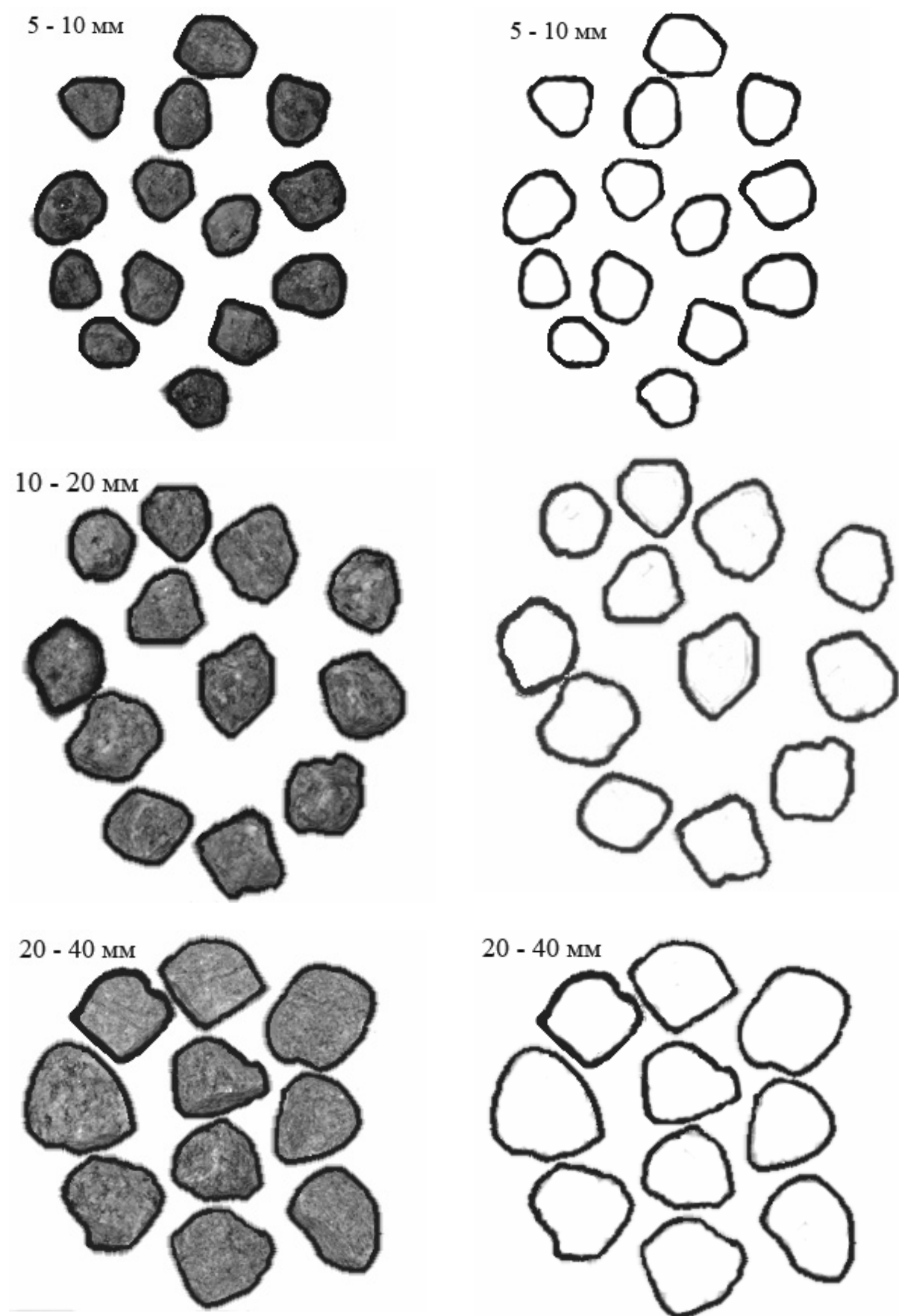


Рис. 2 Фотографии поверхности зерен щебня кубовидной формы по фракциям

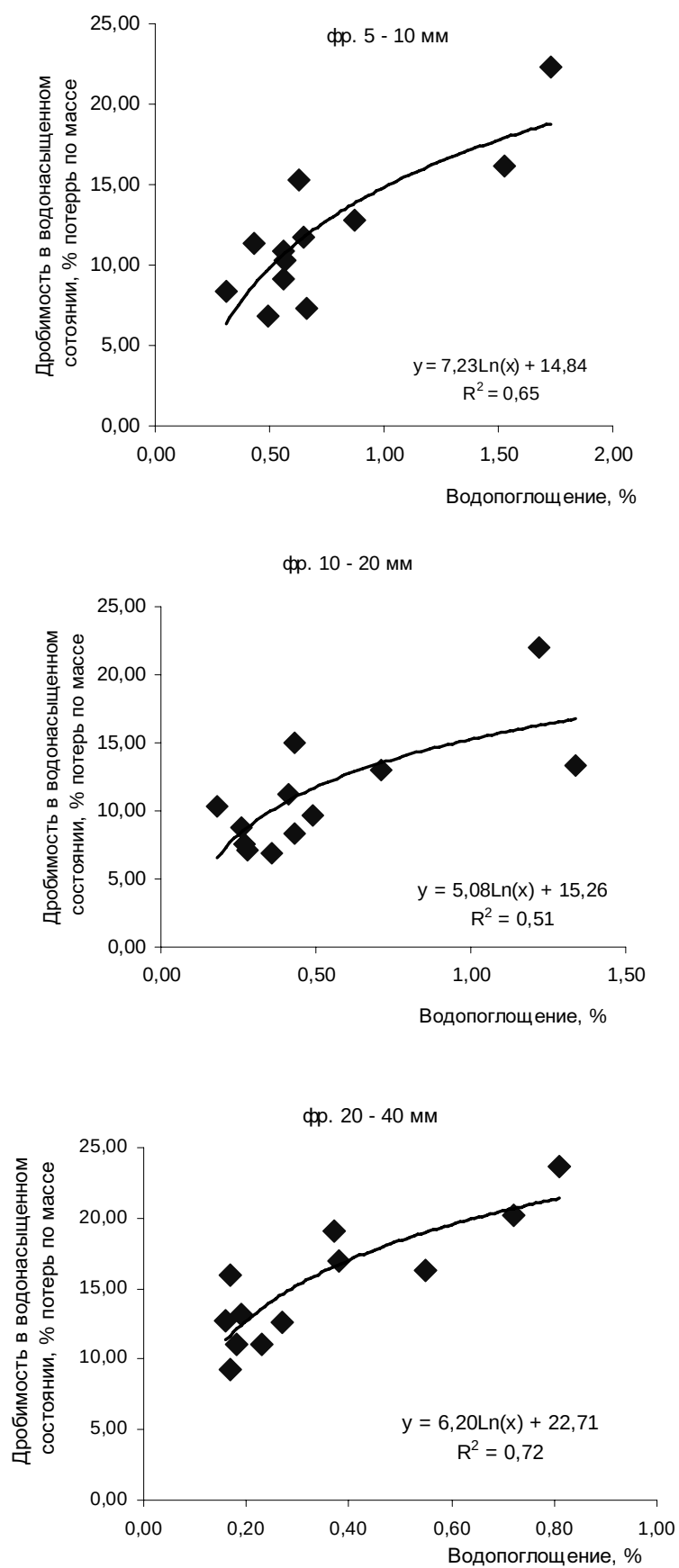


Рис. 3. Зависимость дробимости щебня от водопоглощения для различных месторождений гранита по фракциям (◆ - условное обозначение месторождения)

Результаты исследования свидетельствуют, что чем выше у горной породы значение водопоглощения (большее количество микрповреждений), тем выше потери при дробимости и, соответственно, ниже прочность щебня. Для общего случая изверженных горных пород зависимость дробимости от водопоглощения может быть записана в следующем виде:

$$Др = A \ln(W) + B \quad (3)$$

где Др – потери при дробимости щебня в цилиндре, %; W – водопоглощение щебня, %; A и B – коэффициенты уравнения, зависящие от свойств материала, Ln – натуральный логарифм.

Наличие воды в трещине в качестве поверхностно-активного вещества приводит к уменьшению сил притяжения между атомами, в связи с чем уменьшаются напряжения, необходимые для разрыва связей между атомами в вершине трещины. В этом случае критической длине трещины соответствуют значительно меньшие напряжения, и прочность пород уменьшается [2], что, соответственно, приводит к снижению долговечности таких материалов.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что:

- микротрещиноватость играет очень важную роль при формировании прочностных характеристик горных пород и в значительной степени определяет их долговечность;
- микрповреждения в щебне, наведенные при взрывном и механическом дроблении (разрушении горной породы) можно характеризовать показателями пористости и водопоглощения, которые, прежде всего, являются функцией микротрещиноватости породы;
- технологический передел горных пород при производстве строительных материалов (щебня) достаточно существенно меняет физико-механические характеристики материала по сравнению с их исходными (in situ) показателями.

ЛИТЕРАТУРА.

1. Республика Карелия в цифрах. Статистический сборник / Карелиястат. Петрозаводск, 2007. 346 с.
2. Ревнивцев В.И., Гапонов Г.В., Зарогатский Л.П. и др. Селективное разрушение минералов. М.: Недра, 1988. 286 с.
3. Мясникова О.В., Шеков В.А. Исследование динамики поведения микротрещиноватости наведенной взрывом в гранитах // В сб.: Геолого-технологические исследования промышленных минералов Фенноскандии. Петрозаводск, 2003. С. 82-85.
4. Молчанов В.И., Селезнева О.Г., Жирнов Е.Н. Активация минералов при измельчении. М.: Недра, 1988. С. 207.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ МИНЕРАЛОГИЯ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ РЕСПУБЛИКИ КОМИ

Котова О.Б.

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

Республика Коми (РК) расположена на крайнем северо-востоке европейской части России. Ее площадь составляет 416,8 тыс. кв. км. Численность постоянного населения около 980 тысяч человек. Средняя плотность – 2,9 человека на квадратный километр. Ресурсный потенциал региона представлен возобновляемыми (лес) и невозобновляемыми ресурсами (минерально-сырьевые), которые распределены таким образом, что первые определяют в основном развитие южных и центральных районов РК, а вторые – северных. По оценочным данным, стоимость ресурсного потенциала РК составляет порядка 6 трлн. \$ США, в том числе минерально-сырьевых ресурсов – 1,5 трлн. долл. (4% ресурсной базы России). Республика Коми, будучи субъектом Российской Федерации и перспективным поставщиком различных видов природных ресурсов (включая минеральное сырье), имеет большое значение в формировании минерально-сырьевого потенциала России.

Для Республики Коми, региона с преимущественно сырьевой ориентацией, стратегия и тактика освоения сырья в условиях рыночной экономики, особо ранимой экологии северных районов, труднодоступностью и невоспроизводимостью минерально-сырьевых ресурсов имеет важное значение на всех стадиях от поисков, добычи и утилизации. Методы и подходы современной технологической минералогии должны стать определяющими при решении указанных проблем.

Территория республики покрыта сетью месторождений горючих полезных ископаемых, титана, бокситов, золота, различных видов технического сырья, стройматериалов. Недостаточно эффективные поисковые технологии и научное обеспечение затягивает открытие алмазов, коренного золота, редких металлов. Разведанность территории на нефть составляет 51%, на газ – 41%.

Республика обладает уникальным опытом разработки и реализации добычных технологий, максимально приспособленных к конкретным географическим, геологическим, экономическим и экологическим условиям. Примером может служить шахтная добыча сверхвязкой нефти на Ярегском месторождении, термодобыча нефти в Усинском районе.

Наиболее крупномасштабной проблемой является углеобогащение, снижение зольности угля. Вместе с углем перевозится огромное количество примесей, большие потери при перевозках, увеличивается количество вредных примесей в атмосфере. Много проблем при добыче и транспортировке нефти [1, 2].

Создание современных производств возможно только при наличии высококвалифицированных кадров и, следовательно, системы их подготовки. Достаточно удовлетворительно поставлен вопрос в этом отношении для нефтяного комплекса (наличие технологических, научно-исследовательских и проектных структур, включая СеверНИПИгаз, ПечорНИПИнефть, Ухтинский индустриальный институт и др.).

Большое значение имеет обобщение международного опыта, координация исследований и разработка общей политики и тактики, проведение совещаний различного уровня, выполнение международных и региональных программ. Институт геологии Коми НЦ УрО РАН за полувековой период своей работы создал научную основу практически для всех уровней технологий, способных определять не только региональную геотехнологическую политику, но и России в целом. В многочисленных научных работах нашли отражение основные критерии поисковой и технологической минералогии различных видов минерального сырья, включая самоцветного, разработаны методы перспективной оценки, предпоискового прогнозирования и поисков месторождений различных типов минерального сырья. Ежегодно институт проводит 5-6 совещаний различного уровня и научной направленности, принимает активное участие в международных и отечественных научных мероприятиях.

В отчетном докладе Президента РАН Ю.С. Осипова (Москва, ноябрь 2001 г.) был высоко оценен вклад нашего института в раскрытие и освоение минеральных ресурсов. "Чтобы продемонстрировать практические работы Академии в интересах государства в целом, приведу в этом разделе следующие примеры. На основе многолетних комплексных исследований Института геологии УрО (Сыктывкар) и производственных геологических организаций создана крупномасштабная отрасль экономики Республики Коми – горнорудная. Начата добыча тиманских бокситов с поставкой их на алюминиевые заводы Урала и Запада, достигшая уже 1 млн. тонн." Перспективы освоения минерально-сырьевых и энергетических ресурсов европейского Северо-Востока рассматриваются на совместных заседаниях Отделений наук о Земле, экономики, физико-технических проблем энергетики Президиума УрО совместно с Правительством Республики Коми.

Сегодня технологическая минералогия минерального сырья РК выходит на новый уровень. Это обусловлено, во-первых, вовлечением в переработку бедных и труднообогатимых руд, к которым на территории РК относятся некоторые коренные руды золота, а также руды титана и др. Увеличивается интерес к нетрадиционным видам ПИ (комплексные руды с низким содержанием полезного компонента, тонкодисперсное

сырье, техногенные образования и др.). Во-вторых - успехи науки в различных дисциплинах, включая аналитический потенциал.

Среди важнейших достижений российской науки было отмечено создание нового научного направления – наноминералогии. В работах Сыктывкарской школы академика Н.П. Юшкина, как одних из пионерских в минералогии, рассмотрены особенности наносостояния минерального вещества, определены размерные границы, конституционная и структурно-морфологическая специфика наноструктур и наноявлений, предложены новые модели их морфогенеза. Знание особенностей наноминералогии и поведения ультрадисперсных систем на всех стадиях работы с полезным ископаемым (поиска, добычи, переработки) дает возможность определять механизмы воздействия на наноразмерные явления и создавать новые эффективные технологии [3].

В конце 1986 года в Институте геологии Коми НЦ УрО РАН была организована лаборатория технологии минерального сырья. Возглавил ее один из первых аспирантов Н.П.Юшкина кандидат геолого-минералогических наук Б.А. Осташенко. Был проведен обзор геолого-технических исследований основных видов минерального сырья европейского севера-востока, проведен анализ типов месторождений и технологических типов руд, состава и свойств минерального сырья и предложены возможные технологии на основе выявленных особенностей вещественного состава, физико-химических свойств и способов варьирования этими свойствами с целью повышения контрастности.

Под руководством Б.А. Осташенко разработана принципиальная технологическая схема улучшения качества и комплексного использования воркутинских углей, увязывающая брекетирующие с гравитационным обогащением их мелких фракций на винтовых шлюзах, разработаны технологии переработки высокопарафинистой нефти, производства серной кислоты, переработки титановых концентратов [5, 6, 7].

В области наноразмерной прикладной минералогии институт также занимает передовые позиции. Результаты нашли отражение в серии монографических работ, посвященных ультра- и микродисперсному состоянию вещества, освоению новых геотехнологий нанометрового диапазона, поскольку в современных условиях от геотехнологий требуется не только эффективное использование имеющегося минерально-сырьевого потенциала республики, но и умение оперировать нанопроцессами, знание методов модифицирования свойств и структуры наноразмерных объектов [3, 4].

В лаборатории физики и технологии минерального сырья ИГ Коми НЦ УрО РАН с 1985 года разрабатываются проблемы нанотехнологий по обогащению тонкодисперсных видов МС (нефти, угля, Ti руд, промышленных минералов, особо чистого кварца, извлечения алмазов и сверхтонкого Au, разнообразных отходов) [5, 6].

Следует отметить, что при формировании теоретических и экспериментальных основ современных геотехнологий большую роль играет не только научно-исследовательский потенциал, но и созданная в Институте геологии Коми НЦ УрО РАН приборно-аналитическая база, включая сформированные пять региональных центров коллективного пользования: микро- и наноминералогических; спектроскопических; изотопных; палеонтологических исследований; моделирование кристаллообразующих процессов, а также экспериментальные и технологические комплексы института.

Достаточно сильно изменились наши привычные представления о полезном ископаемом – в технологических схемах все большую роль играет размерный фактор, возрастают требования к уровню минералогической информации по выявлению минеральных фаз, характера их взаимоотношений, что невозможно без современной аналитической базы, возможности которой отражены в современных конференциях различного уровня и публикациях [8]. В первую очередь речь идет о диагностических минералогических методах. Успехи в области анализа дифракции рентгена, автоматического анализа изображений, поверхностных методов (например, TOF-SIMS), успехи в инфракрасном изображении значительно расширили наше понимание природы минеральных разновидностей и поверхностных свойств минералов. Количественные методы прикладной минералогии становятся ключевыми для технологий минерального сырья и определяют перспективы методов извлечения и формирования полезного компонента на электронном, атомарном и молекулярном уровнях. Наглядным примером является достаточно быстро развивающаяся композиционная картография минералов (в трехмерном изображении) *in situ*. Оптические микрографы (томографы) после компьютерной обработки результатов послойного сканирования дают пространственное изображение (скелет) необходимого компонента образца. Большое внимание уделяется перспективам синхротрона в минералогических исследованиях. Наблюдается тенденция получения изображения в область электронных явлений и рентгена. Почему? Излучение синхротрона обеспечивает большие возможности исследования структуры и свойств вещества во всех фазовых состояниях и широком диапазоне размеров, хорошо комбинируется с другими методами, дополняя информацию от нейтронного рассеяния, электронной микроскопией, ядерным магнитным резонансом и т. д.

Достижения в области исследования поверхностей минеральных систем также опираются на современную приборную базу, для решения возможностей которой активно используется комбинирование методов и методик, последнее мы продемонстрировали при исследовании минеральных систем в малой нанометровой области [9].

Разработана методика исследования приповерхностных слоев алюмосиликатных комплексов методом рентгеновской рефлектометрии для оценки с высокой точностью их физических и геометрических свойств, а также тонких пленок, наносимых различными способами на алюмосиликатные подложки, измерения диаметра пор и нанотрубок в малой нанометровой области с целью получения минерального сырья с новыми свойствами.

Продолжаются исследования адсорбционных процессов, которые широко распространены в природе и являются объектом пристального интереса, поскольку сорбционные свойства минералов (как и остальные физико-

химические свойства), являясь функцией их конституции и генезиса, отражают геологические процессы и техногенные преобразования.

В результате многолетних исследований системы газ-минерал в физических полях автором накоплен и обобщен значительный экспериментальный и теоретический материал в области физики и химии поверхности минералов.

Установлена возможность активации (модификации) поверхности тонкодисперсных минеральных систем за счет избирательного взаимодействия поверхностных центров с молекулами газовой фазы в физических полях. Показано влияние адсорбифизических полей на физико-химические параметры исследуемых систем, которое обусловлено связью адсорбированной фазы и объема на электронном, атомарном и молекулярном уровнях. Выявлены новые свойства минералов при модификации поверхности в процессе нарушения адсорбционно-десорбционного равновесия: адсорбоэлектрические, адсорбомагнитные, адсорбооптические, в том числе адсорболюминесцентные. Установлен механизм и природа поверхностного некомпенсированного заряда – базового параметра формирования энергетики наносистемы. В результате изучения поверхностных реакций взаимодействия молекул газовой фазы с тонкодисперсными минеральными системами обоснованы основные принципы и предложены адсорбифизические методы сепарации тонкодисперсного минерального сырья.

В продолжение этих исследований были синтезированы наноструктуры титановых минералов (на примере анатаза). Показано, что наноструктурная модификация минералов приводит не только к изменению кинетики поверхностных процессов, но и к возникновению новых процессов.

Получены спектры РСА наноструктурированного диоксида титана, синтезированного различными способами и изображение, полученное трансмиссионным электронным микроскопом. Исследована адсорбция CO_2 на синтезированных и исходных образцах. Наблюдается увеличение кислотных и основных центров, интенсивность адсорбции CO_2 на нано- TiO_2 увеличивается на порядок, кроме того наблюдается окисление CO . Полученные результаты важны для понимания роли поверхности в природных и техногенных процессах (технологических схемах) [10]. Предложена модель формирования полезного компонента на минеральных носителях и как основы нанотехнологий нетрадиционных видов минерального сырья в результате выявленных особенностей наноструктурной перестройки (образование тубулярных и ламинарных наноструктур), определяющих физико-химические свойства поверхностных минеральных образований, использование “памяти” минералов как алгоритм процессов в технологических схемах.

В нанотехнологиях нуждаются практически все виды полезных ископаемых: Au, Pt, Cu, сульфиды, глины и т.д. Наноразмерные технологии предполагают изучение и внедрение механизмов извлечения ценных компонентов на молекулярном, атомарном и электронном уровнях, когда существует возможность управлять процессами на стадии формирования полезных ископаемых.

В среднесрочные планы фундаментальных исследований по Приоритетным направлениям развития науки, технологий и техники в Российской Федерации в технических дисциплинах включены разработки технологий создания нанoeлектронных структур методом селективного удаления атомов. Аналогичные направления исследования в технологической минералогии стимулируют разработки принципиально новых технологий, в которых алгоритмы обогащительных процессов будут задаваться на атомарном уровне с выходом полезного продукта с определенными параметрами структуры. Это значительно расширит возможности полезного актива минерального сырья.

В настоящее время предложены способы формирования нанoeлектронных структур. Одним из способов модификации свойств и корректировки параметров структуры является селективное удаление атомов на примере анальцима. Анальцим является узкопористым цеолитом с величиной диаметра входного окна 0,26 нм, что позволяет ему сорбировать небольшие молекулы (например, водорода). Проведенные исследования показали возможность изменения размера пор за счет процессов дефектообразования и формирования нанoeлектронных структур методом селективного удаления атомов.

При наноструктурной модификации перспективными становятся биотехнологические методы извлечения полезных компонентов. Но и в этом направлении приходится проводить ревизию существующих представлений. Так теория катализа нашла широкое приложение в развиваемых биотехнологиях, однако при этом поменялись местами адсорбат и адсорбент. Адсорбция металлов поверхностями бактерий достаточно широко известна и может влиять на видообразование и мобильность металлов в окружающей среде. Перед учеными стоит проблема разработки модели биотехнологий в системе металл-бактерия. Представляется, что при формировании модели необходимо использовать конкуренцию молекул газовой фазы и микробных организмов при взаимодействии с минеральными поверхностями при захвате катионов и анионов в различных природных системах. Наноструктурная модификация позволит сделать этот процесс управляемым.

К новым источникам минерального сырья можно отнести “невидимое” (ультра-тонкодисперсное) золото, присутствующее в коренных рудах, а также в рудах черных и легирующих металлов (железа, марганца, титана), фосфоритах, бокситах, полиминеральные руды цветных металлов, как природного, так и техногенного генезиса, в которых минеральные фазы никеля, меди, кобальта, а также благородных металлов образуют микро-нанометровые выделения, угли и гематитовые руды, с которыми связаны промышленные содержания германия, присутствующего не только в адсорбированной форме, но и образующего собственные ультрадисперсные минеральные формы и многие другие полезные ископаемые. Многочисленные новые источники минерального сырья требуют освоения. Например, органические минералы. В этом плане наноструктурная модификация имеет большое значение, например, синтез алмазов (нефтей).

Возможность трансформации метана в алканы и алкены от образования C-C, C=C связей до полимеризации на минеральных поверхностях в зависимости от P,T-условий зафиксирована и исследована рядом ученых [11, 12]. Предложен механизм конверсии углеводородов. Исследования в системе органика-минерал стимулировали синтез алмазов и алмазоидов, позволили выявить механизм из природного образования. По данным японских ученых, молекулы адамантана (известного как алмазоиды) впервые были обнаружены в природной нефти в 1933 г. [13]. Выявление углеводородных включений в спутниках алмаза свидетельствует об участии углеводородов в процессах флюидной сульфуризации расплавов, ведущих к образованию алмаза и в образовании флюидных потоков, сопровождающих дифференциацию и кристаллизацию магм [14]. В Институте геологии также велись работы по трансформации и миграции углеродного сырья, например, образование твердого битума в процессе взаимодействия настурана и нефти [15], синтезу алмазов в системе органика-минерал при нормальных условиях [16], наноструктурированию алмазных и алмазоподобных систем [17] и т.д. Наличие многочисленных работ говорит об огромном интересе как к экспериментальным исследованиям по изучению переноса и конверсии органического вещества в различных средах в зависимости от P,T-условий, так и теоретических основ этого явления. Экспериментально установлена возможность трансформации углеводородного сырья в условиях плазмы. Действие плазмы заключается в эффективном отделении атомных структур углеводородного сырья с последующим быстрым рекомбинированием в наночастицы. Например, при воздействии лазерного излучения на нефтяное сырье Яреги наблюдалось изменение электронной плотности поверхности алмазной подложки. Проводимые работы этой составляющей общей проблемы трансформации углеводородного сырья могут стать основой для решения проблемы извлечения алмазов, покрытых нефтяной пленкой, которую можно не удалять (как это пытаются сделать), а наращивать грани кристаллов алмаза [18].

В заключении, хотелось бы отметить, что технологическая минералогия минерального сырья Республики Коми, как и прежде, формирует мост между фундаментальной наукой о веществе и индустрией, обеспечивающей поступательное движение республики. Основные задачи технологической наноминералогии были обозначены в пленарном докладе на Международной конференции "Плаксинские чтения" во Владивостоке: выявление нанообразований; изучение механизмов наноявлений; определение физико-химических свойств наноявлений и нанообразований; разработка методов направленного изменения наноструктур и их свойств [19].

ЛИТЕРАТУРА

1. Север: наука и перспективы инновационного развития // Отв. ред. В.Н. Лаженцев. Сыктывкар, 2006. 400 с. (Научный совет РАН по вопросам регионального развития; Коми научный центр УрО РАН).
2. Горнопромышленный комплекс Республики Коми // Горный журнал. № 3. 2007.
3. Наноминералогия. Ультра- и микродисперсное состояние минерального вещества. СПб.: Наука, 2005. 581 с.
4. Микро- и нанодисперсные структуры минерального вещества. Сыктывкар: Геопринт, 1999. 120 с.
5. Минерально-сырьевой потенциал Тимано-Североуральского региона и роль Российской академии наук в его укреплении и освоении // Н.П. Юшкин, И.Н.Бурцев, А.М.Пыстин, Н.А.Малышев, Б.А.Остащенко. Сыктывкар, 2001. 72 с. (Научные доклады / Коми научный центр УрО РАН; Вып. 440).
6. Остащенко Б.А., Коржаков В.В., Усков Н.Н., Котова О.Б. Технологические исследования в Республике Коми (современное состояние, перспектива) // Материалы XII геологической конференции. Сыктывкар, 1994. С. 25-27.
7. Гравитационное обогащение энергетических углей (аналитический обзор, эксперимент. исследования) // Бурцев И.Н., Шумилов И.Х. Сыктывкар, 1997. (Научные рекомендации народному хозяйству)
8. Geochemical et cosmochemical acta. Elsevier, 2008; Proceedings of Australasian Institute of Mining and Metallurgy. Brisbane, 2008.
9. Вахрушев А.В., Котова О.Б., Понарядов А.В. Рентгенодифракционный метод при исследовании наноразмерных систем // Северные территории России: проблемы и перспективы развития: Матер. Всероссийской конференции с международным участием. Архангельск, 2008. С. 222-223.
10. Vallyon J., Kotova O., Ponaryadov A. Formation Mechanism and Properties of Nanosize Phases on Mineral Surface. Journal of Materials and Corrosion. 2008. P. 75-77.
11. Котова О.Б., Кузьмин Г.Н., Басов Л.Л. Фотохимические превращения метана на некоторых оксидах // Материалы II Всесоюзной конференции по возобновляемым источникам энергии. Ереван, 1985. С. 85.
12. Takita Y. et al. Surface reaction of oxidation of alkenes by O⁻ in MgO // J. Phys. chem., 1980. Vol. 84, № 13. P. 42.
13. Echigo T. et al. Crystalline adamantane (C₁₆H₁₀) co-existed with native mercury from Itomuka mine, Hokkaido, Japan // Frontiers in Mineral Sciences 2007. Cambrige. UK. 2007. P. 55.
14. Гаранин В.К. Минералогия кимберлитов и родственных им пород алмазаноносных провинций России в связи с их генезисом и поисками. Автореферат доктор. Диссертации. Москва, 2006. 44 С.
15. Дымков Ю.М., Кунц А.Ф., Дойникова О.А. Образование твердого битума в процессе взаимодействия настурана и нефти при 300 °С // ДАН. 2003.
16. Остащенко Б.А., Каликов В.Н. Способ синтеза алмаза. АС. № 209080.
17. Петровский В.А. и др. Наноструктурирование алмазных и алмазоподобных систем. Сыктывкар: Геопринт, 2007, 36 с. (Отчетная серия № 2(51)).

18. Котова О. Б., Петраков А. П., Тропников Е. М. Органические минералы как новый тип минерального сырья: экспериментальное моделирование // Материалы Международного минералогического семинара. Сыктывкар: Геопринт, 2008. С. 172 – 173.

19. Ожогина Е.Г., Котова О.Б., Чантурия Е.Л. Роль технологической минералогии в прогнозной оценке качества минерального сырья и его глубокой и комплексной переработке // Прогрессивные технологии комплексной переработки минерального сырья. М. Издательский дом "Руды и металлы", 2008. С. 35-51.

20. Петраков А.П. Рентгеновские рефлектометрические исследования нефтяных дисперсных систем // Поверхность. 2003. № 12. С. 75-77.

УГЛЕВОДОРОДНОЕ СЫРЬЕ: НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

Тропников Е.М., Котова О.Б.

Институт геологии КомиНЦ УрО РАН, Сыктывкар

При столь интенсивном использовании георесурсов планеты современным обществом возникает необходимость в освоении новых источников минерального сырья. Получение искусственных многофункциональных материалов на минеральной основе стало экономически перспективной индустрией. Технологическая наноминералогия сегодня формирует мост между фундаментальной наукой о нановеществе и индустрией, обеспечивающей потребности человека. Основные задачи: выявление механизмов нанообразований, изучение физико-химических свойств и возможностей их изменения на всех стадиях изучения и освоения минерально-сырьевых объектов. Требуют освоения новые источники минерального сырья, например, органические минералы. В этом плане наноструктурная модификация имеет неограниченный потенциал.

Органические молекулы могут контролировать форму, размер, текстуру и даже кристаллическую структуру во время кристаллизации. Эксперименты по контролируемому росту минералов в содержащих органику средах (на примере углеводородов) в лабораторных условиях помогут понять природные процессы (минерализации, биоминерализации и т.д.). Процессы миграции углерода и трансформации углеродных фаз играют важную роль в различных геологических процессах от синтеза добиотических органических молекул до современных реакций выветривания, знание механизмов этих процессов необходимы при разработке имплантов и т.д.

Возможность трансформации метана в алканы и алкены от образования C-C, C=C связей до полимеризации на минеральных поверхностях в зависимости от P,T-условий зафиксирована и исследована рядом ученых [3, 7]. Предложен механизм конверсии углеводородов. Исследования в системе органика-минерал стимулировали синтез алмазов и алмазоидов, позволили выявить механизм их природного образования. По данным японских ученых, молекулы адамантана (известного как алмазоид) впервые были обнаружены в природной нефти в 1933 г. [8]. Выявление углеводородных включений в спутниках алмаза свидетельствует об участии углеводородов в процессах флюидной сульфуризации расплавов, ведущих к образованию алмаза и в образовании флюидных потоков, сопровождающих дифференциацию и кристаллизацию магм [1]. В Институте геологии УрО РАН также велись работы по трансформации и миграции углеродного сырья, например, образование твердого битума в процессе взаимодействия настурана и нефти [2], синтезу алмазов в системе органика-минерал при нормальных условиях [4], наноструктурированию алмазных и алмазоподобных систем [6] и т.д. Наличие многочисленных работ говорит об огромном интересе как к экспериментальным исследованиям по изучению переноса и конверсии органического вещества в различных средах в зависимости от P,T-условий, так и теоретических основ этого явления.

Известен способ синтеза микропорошков алмазов [Патент РФ № 2042614, МПК C01B31/06, 1995.08.27], включающий воздействие на неалмазные модификации углерода высоких давлений и температур, соответствующих области стабильности алмаза. Воздействие осуществляют обработкой поверхности образцов сфокусированным излучением импульсного лазера, работающего в режиме модулированной добротности с длительностью лазерного импульса $10^{-7} - 10^{-12}$ с и плотностью мощности излучения $10^7 - 10^{14}$ Вт/см². Недостатком данного метода является возникновение большого градиента температуры (из-за использования импульсов с данной длительностью импульса), вызывающем механические напряжения, следствием которых является образование дефектов, обычно, дислокаций.

В рамках проводимых нами исследований по изучению конвергенции углеводородного сырья проведены эксперименты по моделированию контролируемого роста алмаза из нефтяного сырья Яреги при воздействии импульсным лазерным излучением (длительность импульса 0,5 мс).

В отличие от вышеуказанного способа синтеза алмазов, применение миллисекундных лазерных импульсов сопровождается градиентом температуры $\sim 10^5$ град/с, что на несколько порядков меньше, чем у импульсов с длительностью $10^{-7} - 10^{-12}$ с. Таким образом, уменьшение градиента температуры сопровождается образованием более совершенной структуры кристаллов.

Структура исходного и облученного кристалла исследовалась с помощью четырехкружного рентгеновского дифрактометра Р4. Исследования параметров решетки, распределения электронной плотности, а также напряжений и размеров когерентно рассеивающих рентгеновские лучи блоков, указывают на то, что импульсное лазерное облучение оказывает существенное влияние на монокристаллы, а именно создает высокое давление в нефтяных дисперсных системах, вызывая тем самым изменение размера сложных структурных единиц, даже вне области облучения [5]. Полученные результаты можно трактовать как наращивание на поверхности монокристаллов слоев и отдельных образований с параметрами решетки, незначительно превышающих параметры исходного кристалла.

Параметры определялись по угловому положению отражения от 30 атомных плоскостей, поочередно выводимых в вертикальное положение. Распределение электронной плотности строилось на основе разложения в ряд Фурье. Напряжения и размеры блоков определялись по ширине рефлексов.

Таким образом, в результате эксперимента наблюдается наращивание на поверхности монокристаллических слоев алмаза. Проведенные эксперименты указывают на возможность кристаллизации молекул алмаза и (или) классов соединений, известных как алмазоиды в ярегских нефтях.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Гаранин В.К.* Минералогия кимберлитов и родственных им пород алмазоносных провинций России в связи с их генезисом и поисками. Автореферат докторской диссертации. Москва, 2006. 44 С.
2. *Дымков Ю.М., Кунц А.Ф., Дойникова О.А.* Образование твердого битума в процессе взаимодействия настурана и нефти при 300 °С // ДАН, Т. 387. № 1. 2002. С. 90-94.
3. *Котова О.Б., Кузьмин Г.Н., Басов Л.Л.* Фотохимические превращения метана на некоторых оксидах // Материалы II Всесоюзной конференции по возобновляемым источникам энергии, Ереван, 1985. – С. 85.
4. *Остащенко Б.А., Каликов В.Н.* Способ синтеза алмаза. АС, № 209080.
5. *Петраков А.П.* Рентгеновские рефлектометрические исследования нефтяных дисперсных систем // Поверхность. 2003. № 12. С. 75-77.
6. *Петровский В.А. и др.* Наноструктурирование алмазных и алмазоподобных систем. Сыктывкар: Геопринт, 2007. 36 С. (Отчетная серия № 2(51)).
7. *Takita Y. et al.* Surface reaction of oxidation of alkenes by O⁻ in MgO // J. Phys. Chem., 1980. Vol. 84, № 13. P. 42.
8. *Echigo T. et al.* Crystalline adamantane (C₁₆H₁₀) co-existed with native mercury from Itomuka mine, Hokkaido, Japan // Frontiers in Mineral Sciences 2007 – Cambridge, UK, 2007. P. 55.

СОВРЕМЕННЫЕ ТРЕБОВАНИЯ К БЛОЧНОМУ ТАЛЬК-КАРБОНАТНОМУ КАМНЮ

Шеков В.А.

ИГ КарНЦ РАН, г. Петрозаводск

В настоящей статье тальковый камень рассматривается с точки зрения применения его в строительстве, архитектуре, производстве печей и каминов, где он используется в виде пиленых, колотых или других размерных изделий.

Тальковый камень обладает набором противоречивых свойств, которые не свойственны другим типам горных пород, используемых для этих целей. Он обладает очень низкой твердостью, которая может быть охарактеризована как №1 по шкале Мооса, однако при этом показывает очень высокую долговечность в изделиях. Несмотря на достаточно низкие показатели декоративности тальковый камень пользуется довольно высоким спросом, а изделия из него имеют высокую цену.

Едва появившись на рынке в начале XX века, тальковый камень стал основой новой эпохи в архитектуре, обозначенной позднее как «Северный модерн». Здания, украшенные этим камнем, стоят без дополнительной реставрации уже более 100 лет, а необходимая реставрация заключается в чистке его поверхности от следов окисления карбонатов, которые входят в его состав.

Благодаря гидрофобности талька на разрушение талькового камня процессы выветривания (процесс замораживания-оттаивания) не очень сильно влияют. Обследованные объекты, декорированные тальковым камнем, показали очень хорошую степень сохранности облицовки. Изменился лишь немного цвет камня за счет окисления карбонатов. Однако простейшая абразивная чистка поверхности позволяет через 100 лет эксплуатации восстановить исходный цвет без замены самого камня, так как технология достаточно проста. Один из примеров показан на рис. 1.



Рис. 1. Здание в Санкт-Петербурге, облицованное тальковым камнем. Дом 26-28 на Каменноостровском проспекте (Построено 1911-1913 г.г., Арх. Л.Н.Бенуа, А.Н.Бенуа, Ю.Ю.Бенуа). Слева от водостока нереставрированный камень, справа – после реставрации

Тальковый камень давно нашел себе применение в различных областях человеческой деятельности. Наиболее древний артефакт датируется 7000 лет до нашей эры - это голова лося для ритуальных целей.

Промышленное производство талькового камня началось в Финляндии в 1899 году, главным образом, для архитектурных целей. С начала 1980 года, когда была создана компания Tulikivi Oy, этот камень приобретает широкую известность. Сегодня продукция из талькового камня составляет 50% от общего оборота каменной промышленности Финляндии (рис. 2).

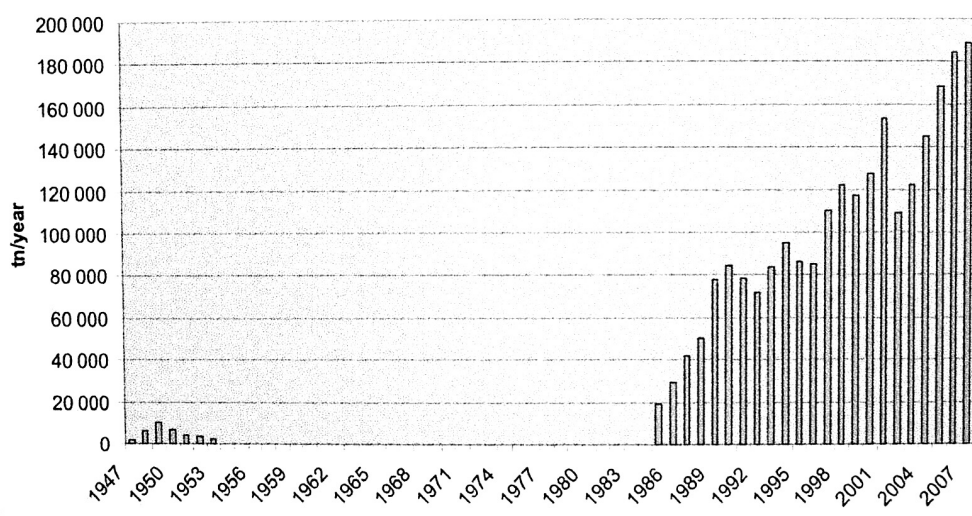


Рис. 2. Производство талькового камня в Финляндии

Современные требования к тальковому камню обусловлены направлениями его использования. Большая часть этого камня применяется при производстве теплоаккумулирующих печей и каминов, меньшая часть - в качестве облицовочного камня. Незначительная часть идет для других приложений таких, как скульптурные формы и пр. Высокая теплопроводность этой породы вкупе с хорошей обрабатываемостью оказались достаточными основаниями для получения экономически оправданных технологий производства продукции из нее.

Блочность месторождений талькового камня является наиболее важной особенностью при промышленном применении. Размер и форма блоков талькового камня зависят от экономики технологического процесса его обработки. Оптимальные размеры и форма блока определяют в дальнейшем требования к параметрам трещиноватости на месторождениях таких пород. Как правило, в Финляндии эти параметры формулируются конкретным производителем талькового камня. И компания, использующая этот камень, устанавливает для себя

внутренние требования к размеру блока, которые обеспечивают экономически оправданные технологии его обработки. В некоторых случаях мелкие блоки могут быть востребованы.

Основные требования к блочному тальковому камню в России предъявляются к форме и размеру блоков. Эти требования сформулированы в ГОСТ 9479-98 «Блоки из горных пород для производства облицовочных, архитектурно-строительных, мемориальных и других изделий». Поэтому разные предприятия используют для своих нужд различные блоки. На рис. 3 показаны товарные блоки на различных предприятиях.



Рис. 3. Форма и размер блоков на месторождениях Финляндии. Слева блоки месторождения Верикаллио (Кухмо, Финляндия), справа месторождения Каунискангас (Суомуссалми, Финляндия)

Однако, в отличие от горных пород других типов, которые используются для аналогичных целей, к тальковому камню в Финляндии предъявляются дополнительные требования, характеризующие, главным образом, их технологические и эксплуатационные свойства. К ним относятся следующие:

Содержания главных минералов в тальковом камне (в % от объема) должны находиться в диапазонах:

- тальк 30-60% от объема;
- карбонаты (магнезит/доломит 20-50 %)
- хлорит 0-30%;
- магнетит 0-20%.

Минералогические требования к аксессуарным минералам в составе талькового камня сводятся к регламентированию содержания отдельных их видов:

- серпентин (антигорит) < 5 % по объему;
- пирит < 1% от объема;
- халькопирит < 1% от объема;
- гематит < 1% от объема.

Помимо минералогических требований, в той же степени очень важными являются структурные и текстурные особенности. Именно эти особенности талькового камня определяют его обрабатываемость и долговечность. Текстура камня должна быть массивная, чтобы обеспечить несущие способности камня в изделии. Сланцеватость считается серьезным недостатком. Явно сланцеватые типы такого камня не могут быть использованы, потому что они будут легко разрушаться в процессе обработки камня, а также снижать его прочностные и эксплуатационные свойства.

Не могут присутствовать минералы группы асбеста, относимые к категории канцерогенных:

- тремолит (серия тремолит-актинолит-ферроактинолит, амфибол);
- актинолит (серия тремолит-актинолит-ферроактинолит, амфибол);
- антофиллит (амфибол-асбест);
- хризотил (серпентиновый асбест, известный как хризотил, или хризотил асбест, представляет собой основной силикат магния $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$);
- крокидолит (волоконистая асбестовидная разновидность рибекита–щелочного (натриево–железистого) амфибола $Na_2(Fe_{32}+Fe_{23})Si_8O_{22}(OH)_2$, известен также под названием голубого, или капского голубого асбеста благодаря его тускло голубой окраске);
- амозит (асбестовидная разновидность железистого моноклинного амфибола грюнерита; его состав близок к $Mg_2Fe_5Si_8O_{22}(OH)_2$).

Эти ограничения исходят из специфики образования ультраосновных пород и накладываются действующими в ЕС и других странах мира ограничениями на использование минералов группы асбеста. Евросоюзом 26 июля 1999 года принята Директива 1999/77/ЕС по запрету асбеста.

На третьей сессии 18 сентября 2004 года Временный комитет ООН (UNEP/FAO/PIC/INC.11/6) по рассмотрению химических веществ «рассмотрел поступившие из трех регионов ПОС три уведомления об окончательных регламентационных постановлениях, запрещающих или строго ограничивающих химические вещества - амозит, актинолит, антофиллит и тремолит (амфибольные виды асбеста), и поступившие из двух регионов ПОС два уведомления об окончательных регламентационных постановлениях, запрещающих или строго ограничивающих химическое вещество хризотил (серпентиновый вид асбеста)».

Это объясняется тем, что в некоторых странах, например в США, срока исковой давности по делам, касающимся причинения вреда жизни и здоровью, нет. В отдельных странах этот срок начинает истекать с момента выявления страхового события. Так, первые иски против строительных компаний, использовавших в работе вредный асбест, и страховых компаний были рассмотрены американскими судами США еще в середине 1970-х гг. И за три десятилетия только против компании Halliburton было подано 340 000 «асбестовых» исков. Страховщики уже выплатили по «асбестовым» искам более \$20 млрд. Именно в связи с этим финские компании считают наличие асбеста в тальковом камне недопустимым.

Учитывая глобализацию мировой экономики и намерение России стать членом ВТО, требования к тальковому камню и продукции из него, по крайней мере, предназначенной на экспорт, должны соответствовать мировым.

Таким образом, приведенный набор требований к минералогическому составу является результатом практического использования десятков месторождений талькового камня в Финляндии, производства и продажи продуктов, сделанных из него. Например, требования к содержанию асбеста важны, потому что они запрещены (почти во всех продуктах) в Европейском Союзе. Это означает, что финские компании не могут продавать продукты, содержащие любые формы асбеста. Другой пример, сульфиды не являются критичными для производства каминов и печей, однако они приводят к изменениям цвета, если тальковый камень используется во внешней облицовке.

Если же тальковый камень из вновь изученных месторождений содержит другие минералы, помимо указанных выше или имеет другой минеральный состав (например 70% талька, 30% хлорита), то его использование финскими компаниями рассматривается отдельно и камень должен быть, прежде всего, дополнительно изучен на пригодность для использования его в различных изделиях.

В настоящее время вполне разумно следовать именно этим требованиям, потому что за ними стоит огромный практический опыт использования талькового камня. И большинство месторождений такого типа, которые будут обнаружены в будущем, должны серьезно учитывать указанные выше ограничения.

Этот постулат подкрепляется и современными законами Российской Федерации. Так Закон «О техническом регулировании в РФ», в статье 12 Принципы стандартизации декларирует: «Стандартизация осуществляется в соответствии с принципами: добровольного применения стандартов; максимального учета при разработке стандартов законных интересов заинтересованных лиц; применения международного стандарта как основы разработки национального стандарта, за исключением случаев, если такое применение признано невозможным вследствие несоответствия требований международных стандартов климатическим и географическим особенностям Российской Федерации, техническим и (или) технологическим особенностям или по иным основаниям, либо Российская Федерация в соответствии с установленными процедурами выступала против принятия международного стандарта или отдельного его положения».

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ОТЕЧЕСТВЕННОЙ АРХЕОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ

Каздым А.А.

ФГУП «ВИМС», г.Москва

История применения минералогических методов в археологии – археологическая минералогия (археоминералогия), насчитывает всего несколько десятилетий. Н.П. Юшкин отмечает, что термин «археоминералогия» был введен в литературу Р. Митчеллом в 1985 году [48].

Долгое время различные предметы, найденные археологами, т.е. артефакты, изучались в археологии исключительно описательно (а часто это происходит и в настоящее время) и весьма поверхностно. Археологи определяли лишь внешний вид предмета, фрагмента, и гораздо реже его минеральный и химический состав. Исключение составляют археологи, изучающие палеолит, так как в данном случае детальное и скрупулёзное изучение каменного материала весьма необходимо, как чаще всего единственного артефакта, и, кроме того, изучается не только форма и назначение каменных изделий, но и возможность использования местных сырьевых ресурсов. Фактически археоминералогия занимается изучением минералов и горных пород, применяемых человеком в древности, а также различных искусственных веществ (строительных материалов, керамики, стекла, металла, шлаков, «зольников» и т.д.) способами и методами, применяемыми в прикладной минералогии.

На современном этапе развития науки археоминералогические исследования являются одним из направлений комплексных исследований в гуманитарно-естественных науках, по сути, археологическая

минералогия, с одной стороны, одно из направлений комплексных геолого-археологических исследований [26], а с другой стороны непосредственно минералогии [9].

Отмечая важность археоминералогических исследований, академик Н.П. Юшкин пишет, что «...Симбиоз минералогии и археологии имеет общенаучное значение. Давно назрела необходимость создания нового синтетического направления – археологической минералогии, предметом которой является изучение минералов и минеральных изделий и продуктов из археологических объектов и установление роли минералов в жизни и деятельности древних народов. В настоящее время археоминералогия заняла свое определенное место в сложной структуре естественных наук как компонент археогеологии, вошла в образовательную систему...» [48].

Н.П. Юшкин выделил следующие основные концепции археоминералогии:

- Изучение минералов, изделий из них, продуктов переработки минералов из археологических и исторических объектов;
- Установление роли минералов в жизни, деятельности и культуре отдельных народов, изучение истории освоения минералов;
- Исследование состава и свойств минералов из археологических и исторических памятников;
- Установление источников минерального сырья для археоиндустрий, а также использование археологических и исторических данных для современных поисков и разведки месторождений полезных ископаемых;
- Изучение и познание технологий использования и переработки минералов с древнейших времен доисторического времени;
- Раскрытие торгово-обменных минералогических связей древних народов, путей камней и изделий из камня;
- Использование современных минералогических методов для изучения археологических материалов;
- Создание археоминералогического банка данных;
- Создание музейных археоминералогических экспозиций.

В настоящее время в России проводятся весьма немногочисленные археоминералогические исследования, причем лидируют в этой области уральские минералоги и археологи, что связано, вероятно, с именами ученых-энтузиастов, которые и являются зачинателями истоков как уральской археоминералогии, так и археоминералогии России в целом.

Фактическим основоположником российской археоминералогии является трагически погибший уральский ученый из Института Минералогии УрО РАН А.Ф. Бушмакин. Около 10 лет назад, в 1999 году, он определил объекты изучения, методологию, основные задачи и перспективы археологической минералогии [6, 7, 8, 9, 10, 11, 22]. Можно также отметить работы по археоминералогии сотрудников Института Минералогии УрО РАН В.В. Зайкова, Е.В. Зайковой и А.М. Юминова [20, 21, 22].

А.Ф. Бушмакин отмечал, что «...Как часть минералогии это направление (археоминералогия, А.К.) имеет тот же предмет изучения, но обладает и своей спецификой: объектами в данном случае являются продукты природных химических реакций, каким-либо образом связанные с древним человеком и отражающие разные стороны его жизни...» [9]. Наиболее важными объектами археоминералогии являются горные породы и минералы, руды, флюсы и шлаки, цветные, полудрагоценные и драгоценные камни, керамики, минеральные краски, металлы и продукты их минерализации, биоминеральные образования в организме человека, а также антропогенно-измененные почвы и непосредственно культурный слой.

Таким образом, объектами археоминералогии являются [9]:

1. Минералы и их агрегаты, использовавшиеся в древнем обществе;
2. Вещества, возникшие естественным путем вследствие деятельности человека в древности;
3. Нормальные и патологические минеральные и органоминеральные образования в теле человека;
4. Минерализованные органические остатки.

А.А. Богдасаров и М.А. Богдасаров отмечали, что археологическая минералогия выявляет строго закономерные качественные изменения взаимоотношений человека и камня [13].

С.С. Потапов на основе идей и работ А.Ф. Бушмакина определил новое направление в археоминералогии - археобиоминералогия, направление, изучающее патологии в организме древнего человека [44]. Работы в области археобиоминералогии единичны, что связано в первую очередь с отсутствием оригинального материала [44, 45, 46].

Безусловно, что основной задачей археоминералогии является изучение минерального вещества, имеющего отношение к жизни человека и его хозяйственной деятельности в древности. Частными задачами археоминералогических исследований А.Ф. Бушмакин считал:

- определение использовавшегося материала, выявление его функций и роли в хозяйственной деятельности человека;
- установление источников минерального сырья;
- изучение минерального сырья и продуктов технологических процессов;
- изучение минеральных новообразований и процессов их изменения вследствие деятельности человека;
- изучение органоминеральных образований в организме человека в древности;
- изучение минерализованных остатков растений и животных, служивших человеку.

Можно выделить несколько основных направлений археологической минералогии:

- исследование каменных орудий;
- исследование шлаков плавильных производств;
- исследование минеральных красок;
- исследование искусственных алюмосиликатных материалов – керамики, глиняных изделий.

Основные работы, связанные с археоминералогическими исследованиями, посвящены каменной индустрии палеолита. Археологами и археоминералогами изучаются горные породы, применяющиеся для изготовления каменных орудий, специфика подготовки для обработки и самой обработки каменного материала, источники сырья и т.д. [1, 15].

Ряд работ, к сожалению немногочисленных, посвящен и изучению петрографии, минерального состава и физико-химических свойств древней керамики, реже строительных материалов, а также исследованию древних шлаков металлургических производств. Использование петрографического метода при изучении керамики позволяет установить местную или привозную керамику, ее минеральный состав (как глинистой составляющей («теста» - по археологической терминологии), так и минеральных и органических добавок), в ряде случаев приблизительную температуру обжига, некоторые технологические особенности (дробление минеральных добавок, просев, сортировка и т.д.). При исследовании керамики обращают основное внимание на ее состав – глинистую составляющую и искусственные добавки, как минеральные (песок, дресва, шамот, шлак, раковины), так и органические (зола растений, уголь, навоз, трава и злаки). Применение петрографического анализа позволяет выделять наиболее характерные для того или иного комплекса глиняные массы, их особенность, степень обработки, связывать определенные типы глиняной массы с конкретными видами изделий, выявлять степень подбора глазурей, состава ангоба, позволяет с определенной долей вероятности раскрыть технические возможности древних мастеров. Библиография по минералогии и петрографии древней керамики представлена в работах А.А. Каздыма [24, 28, 29, 32, 34, 36].

Следует отметить, что при оптико-минералогическом изучении керамики, широко применяемой археологами-керамистами, крайне трудно (а часто и невозможно) определить мелкие обломки горных пород и зерна отдельных минералов, и в данном случае только петрографический метод (изучение в прозрачных шлифах) способен дать необходимую информацию.

Единичные исследования посвящены изучению редких и специфических образований – «зольников» [2, 3, 24, 25, 27, 30, 33, 49, 50]. Автором были изучены «зольники» Павлинова городища (Курганская обл., Шадринский район) и Дьякова городища (Москва). «Зольники» Павлинова городища представляют собой слабосцементированные образования в культурном слое, мощностью до 20 см, состоящие из отдельностей неправильной формы, площадью до 1.5 кв. метров, серого и темно-серого цвета, пористые, с включениями углей, обожженной кости, мелких фрагментов керамики. По внешнему виду напоминают строительный известковый раствор или цемент. Исследования показали, что «зольники» состоят из карбоната кальция (микрокристаллического и пелитоморфного кальцита), мелких обломков обожженной и карбонатизированной кости и углей, также карбонатизированных. Образование зольников связано, вероятно, с бытовым или ритуальным складированием золы из очагов или костров в специальных ямах. С течением времени зола (поташ, K_2CO_3), подвергалась растворению и размыву, из нее удалялся калий, который замещался кальцием. В условиях недостаточного промывного режима, происходила аккумуляция кальцита (кальцит поступал из почвенных и грунтовых вод) [24, 25, 27, 30, 33, 49, 50].

Основные работы по изучению древних шлаков (опубликованные в основном в 30 – 50 гг. XX века) принадлежат археологам М.Е. Массону [39, 40, 41, 42, 43], Б.А. Аккерману [4], Н.В. Валукинскому [14] и др. В настоящее время в области исследования шлаков древних металлургических производств опять же лидируют уральские (в первую очередь челябинские) археологи. Следует отметить ряд работ челябинского археолога С.А. Григорьева, одного из крупнейших специалистов в области металлографии шлаков и изделий из металла [16, 17, 18, 19], И.А. Русанова, П.М. Орехова, М.П. Боровика. Отметим также ряд работ по изучению Каргалинского металлургического комплекса (Оренбургская обл.) под руководством сотрудника ИА РАН Е.Н. Черных [47].

Наиболее фундаментальные исследования в области археоминералогии были связаны с изучением «Страны Городов» (XVII-XV в.в. до н.э.), в частности были изучены металлургические комплексы (печи, места обработки руды) протогородов Аркаима и Синташты, в том числе и шлаки металлургических производств. Была также проведена реконструкция металлургических печей и воссоздана технология плавки меди.

Так, например, при изучении шлаков поселения Синташта (Брединский район Челябинской обл.) С.А. Григорьевым были детально изучены минералогические характеристики шлаков с применением оптической микроскопии, химического, рентгенографического и спектрального анализов [16]. Шлаки представляют собой «лепешки» диаметром 10–17 см, от темно-бурого до темно-серого цвета, в разломе отмечены две зоны – верхняя, более плотная, с металлическим блеском и нижняя, мелкопористая, в которой иногда присутствуют мелкие кристаллы. Кроме того отмечены и шлаки в виде небольших бесформенных комочков. Минералогический анализ установил, что можно выделить несколько групп шлаков по минеральному составу. В состав шлаков входят хромит (указывающий на принадлежность руды к ультраосновным породам), оливин (до 60-80%), магнетит, корольки меди, куприта, иногда встречается малахит, в некоторых группах кварц [16].

При изучении протогорода Аркаим достаточно детально был изучен и петрофонд, т.е. горные породы и минералы, применяемые древним населением. Выявлено 26 типов горных пород (изучено 204 изделия): песчаник, алевролит, аргиллит, известняк, силицит, фтанит, яшма, кварцито-песчаник и кварцито-метасоматитовые породы, эпидозит, риолит и дацит, трахит, андезит, базальт, габбро-диабаз, диабаз, габбро, микродиорит, гранодиорит,

микрогранит, гранит, серпентинит, нефрит, талькит, гнейс, сланец кристаллический [21]. Широкий спектр использования горных пород (и изготовленных из них изделий) свидетельствует о высоком уровне технологии населения древнего Аркаима.

В настоящее время в археологии, и тем более в археоминералогии все чаще применяют методы минералогических исследований, широко принятые в петрографии и минералогии, в том числе и использование спектрального, рентгенофазового, рентген-дифракционного, микронзондового анализа, а также исследование в прозрачных шлифах и методы электронной микроскопии. Изучение различных минеральных красок и новообразований на артефактах высокоточными методами [5, 35, 37, 38], долгое время применявшихся в основном в минералогии, дают возможность более полно изучить не только использование древним населением природных ресурсов, но и более детально изучить процессы аутигенеза минералов, часто связанные с процессами биоминералообразования.

Автором проводились исследования минерального состава естественных красок и минеральных новообразований на артефактах различных курганных и могильных комплексов, а также в культурном слое древних поселений. Отмечены своеобразные новообразования минералов на остатках кожаной одежды, кости, древках стрел, древесине и т.д.: брошантит ($\text{Cu}_4[\text{SO}_4][\text{OH}]_6$), бирюза ($\text{CuAl}_6[\text{PO}_4]_4[\text{OH}]_8 \times 5\text{H}_2\text{O}$), познякит ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \times \text{H}_2\text{O}$), атакамит ($\text{CuCl}_2\text{Cu}(\text{OH})_2$), малахит ($\text{Cu}_2[\text{CO}_3][\text{OH}]_2$), халькофиллит ($\text{Cu}_{18}\text{Al}_2[\text{OH}]_2[\text{SO}_4\text{AsO}_4]_{33}6\text{H}_2\text{O}$), халькопирит (CuFeS_2), ахоит ($\text{Cu}_6\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24}5.5\text{H}_2\text{O}$), девилин ($\text{Cu}_4\text{Ca}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_63\text{H}_2\text{O}$), бенторит ($\text{Ca}_6(\text{CrAl})_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}26\text{H}_2\text{O}$), эриохальцит ($\text{CuCl}_22\text{H}_2\text{O}$), кокомекатлит ($\text{Cu}_3\text{TeO}_4(\text{OH})_4$), гипс ($\text{CuSO}_42\text{H}_2\text{O}$), сидерит (FeCO_3), гетит (FeOOH), арсенопирит (FeAsS), куприт (Cu_2O). В большинстве случаев минералы представляют собой продукты окисления меди и железа, их генезис связан с окислением медных, бронзовых или железных предметов, разложением органического вещества (кости, кожи, древесины) [37, 38]. Были исследованы и минеральные краски, представляющие собой различные минералы и горные породы: ярозит ($\text{KFe}_3^{***}[\text{SO}_4]_2[\text{OH}]_6$), гетит (HFeO_2), реальгар (AsS), кальцит (CaCO_3), каолинит и т.д.

Основной проблемой современной отечественной археоминералогии является недостаток материала для изучения. В большинстве случаев археологи передают для изучения минералам весьма скромный процент артефактов, и кроме того существует не очень понятное нежелание ряда археологов сотрудничать с представителями геологических направлений. Да и минералогии часто не очень серьезно относятся к предложениям археологов принять участие в изучении артефактов, а минералогов, работающих более или менее постоянно в области археоминералогии можно по всей России пересчитать по пальцам. И что самое грустное – в последнее (последние несколько лет) время энтузиазм минералогов к сотрудничеству с археологами явно угас, и отмечается явное нежелание именно профессиональных минералогов работать в области археоминералогии. Тем не менее, отметим, что интерес к археоминералогии у археологов достаточно велик, но им не хватает знаний именно в области минералогии и геологии. Одной из задач, которая стоит перед минералогами и археологами – это координирование действий, совместная работа, совместные публикации и, безусловно, организация конференций и семинаров, посвященных именно археоминералогическим проблемам. На любом археологическом совещании или семинаре, среди нескольких десятков докладов, обязательно несколько будет посвящено (прямо или косвенно) проблемам археоминералогии, что свидетельствует о постоянном интересе к этой теме. Весьма важно знать, например, элементный состав золота или бронзы из захоронений, это позволяет установить торговые пути, месторождения, и даже помочь современным геологам в поисках и разведке месторождений, так одним из поисковых признаков является наличие следов древних горных выработок.

В 1988 году в Сыктывкаре впервые в России был проведен минералого-археологический семинар, а в 1999 году на Международном Минералогическом семинаре в Сыктывкаре на отдельной секции «Археологическая минералогия» было представлено 24 доклада, причем в основном не археологов, а минералогов. В 2005 году на Международном семинаре «Археоминералогия и ранняя история минералогии» было представлено 86 докладов, участвовало в семинаре (очно или заочно) 116 ученых из различных научных институтов, университетов, музеев, управлений по культуре и т.д. Отметим, что большая часть работ принадлежит все-таки минералам и геологам [1], и в настоящее время именно минералоги проявляют интерес к исследованию артефактов.

В Сыктывкаре ежегодно, начиная с 1997 года, проводится студенческая научная конференция «Геолого-археологические исследования в Тимано-Североуральском регионе». Часть докладов конференции (правда, пока немногочисленных) посвящена и археоминералогии [15]. На ежегодном семинаре «Минералогия техногенеза», проводимом в Институте минералогии УрО РАН под руководством С.С. Потапова, также освещаются определенные проблемы археоминералогии. Но как уже отмечалось, число археоминералогических работ и исследований пока невелико.

Стоит отметить и еще один факт. Изучение такого *классического археологического объекта* как **культурный слой** (особенно культурный слой урбанизированных территорий, часто достигающий мощности нескольких метров, а то и десятков метров) по не совсем понятным причинам изучается археологами исключительно с привлечением почвоведов и палеогеографов (геологи и тем более минералоги, приглашаются крайне редко). Почвоведом детально изучаются погребенные почвы (или их фрагменты), почвы, сформированные на культурном слое, а непосредственно к культурному слою осуществляется классический, но устаревший описательно-почвенный подход. Ни о какой минералогии речи даже и не идет, хотя нами неоднократно подчеркивалось, что один из **важнейших вопросов изучения культурного слоя – его минеральный и петрографический состав**. Работы по минералогии культурного слоя единичны, и принадлежат в основном автору данной статьи (сводка работ по данной теме представлена в монографии автора [31]).

Безусловно, есть и объективные причины, связанные с тем, что многие методы минералогии, могущие применяться в археоминералогических исследованиях, достаточно дорогостоящие, и, вследствие недостаточного финансирования проектов, невозможно полностью и детально изучить все артефакты, иногда приходится довольствоваться лишь небольшой выборкой, а в ряде случаев и далеко не самыми информативными методами.

Кроме того, мы считаем, что для студентов-археологов необходимо вводить специальный учебный курс по археоминералогии. На Западе такого рода курсы существуют, выпускаются учебники и учебные пособия по археоминералогии [48]. Для России, с её огромным археологическим наследством и многочисленными историческими объектами, археологи-минералоги, имеющие определенный набор знаний по геологии, минералогии и петрографии, просто необходимы, так как именно знание минералогии позволит избежать некоторых, часто грубых ошибок, как терминологических, так и фактических, при изучении артефактов (особенно при изучении минеральных красок и петрографического состава керамики).

Перспективы работы в области археоминералогии связаны и с более глубоким изучением не только минералов, каменного сырья, шлаков, применения горных пород в быту, производстве и строительстве, но и с возможностью реконструкции определенных технологических процессов древности, особенно медно-бронзовых производств. Археолог С.А. Григорьев отмечал, «...что пока удалось получить лишь наиболее общие представления о технологии архаичных способов производства меди и выявить проблемы, стоящие перед исследователем, занимающимся реконструкцией древней металлургии. Это позволит нам сформулировать задачи и основные принципы программы дальнейших экспериментальных работ в области реконструкции металлургических технологий...» [19].

ЛИТЕРАТУРА

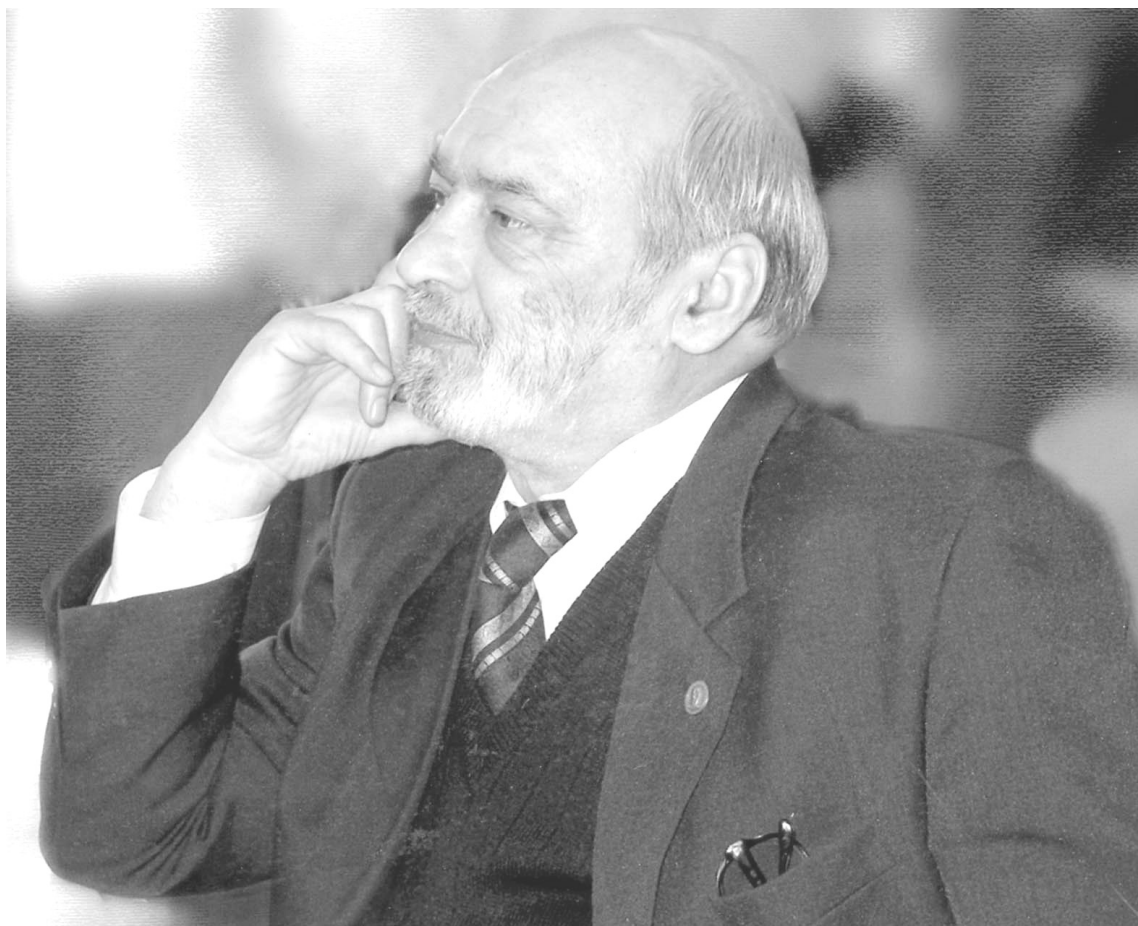
1. Археоминералогия и ранняя история минералогии. Материалы международного семинара. Сыктывкар, 2005. 194 с.
2. Александровский А.Л., Каздым А.А. Процессы минералообразования по данным исследования золы из культурного слоя Дьякова городища (г. Москва) //Шестые научные чтения памяти ильменского минералога В.О. Полякова. Под ред. С.С. Потапова. Миасс.: Имин УрО РАН, 2005. С. 72 - 76.
3. Александровский А.Л., Каздым А.А., Верба М.П. Пирогенное карбонатообразование в геосистемах //Материалы II Международной научно-практической конференции «Геоэкологические и биоэкологические проблемы Северного Причерноморья». Тирасполь, изд. ПГУ, 2005. С.106–108.
4. Аккерман Б.А. О калбинских разработках олова эпохи бронзы //Изв. АН КазССР, сер. археол., вып. 1, 1948. С. 40 – 46.
5. Астахов М.И., Лабынцева О.А., Каздым А.А. Рентгенофазовый анализ в археологии: подходы, перспективы, возможности //Материалы Международного семинара «Археология и ранняя история минералогии. Сыктывкар. Геопринт, 2005. С. 97 – 98.
6. Бушмакин А.Ф. Минерализация металлов как раздел минералогии техногенеза //Уральский минералогический сборник № 5. Миасс.: Имин УрО РАН, 1995. С.28-35.
7. Бушмакин А.Ф. О возможности определения состав древнего металла по продуктам минерализации //Минералогия техногенеза-2000. Под ред. С.С. Потапова. Миасс.: Имин УрО РАН, 2000. С.181 - 182
8. Бушмакин А.Ф. Украшения конской сбруи из комплекса «Курган с «усами» Солончанка I» //Курган с «усами» Солончанка I. Труды музея-заповедника «Аркаим». Челябинск. 1999. С. 85 – 89.
9. Бушмакин А.Ф. Археологическая минералогия – объекты и задачи // Материалы II Международного минералогического семинара «История и философия минералогии» Сыктывкар, 1999. С.97.
10. Бушмакин А.Ф. Минеральный состав корок на металлических предметах из поселения Аркаим //Археологический источник и моделирование древних технологий. Труды музея-заповедника Аркаим. Челябинск, 2000. С. 130–136.
11. Бушмакин А.Ф., Зайков В.В. Минералы и горные породы, использовавшиеся на Южном Урале в древности //XIV Уральское Археологическое Собрание. Тезисы докладов. Челябинск, 1999. С. 57-59.
12. Бушмакин А.Ф., Зайков В.В., Юминов А.М., Таиров А.Д. Состав золотых изделий из комплекса Курган с «усами» Солончанка I //Курган с «усами» Солончанка I. Труды музея-заповедника «Аркаим». Челябинск. 1999. С. 64-79.
13. Богдасаров А.А., Богдасаров М.А. Археологическая минералогия – объект изучения прошлого //Материалы II Международного минералогического семинара «История и философия минералогии» Сыктывкар. 1999. С. 100–101.
14. Валукинский Н.В. Древнее производство меди в районе Джезказгана // Изв. АН КазССР. Сер. археол. Вып. 1. 1948. С. 33–39
15. Геолого-археологические исследования в Тимано-Североуральском регионе. Сыктывкар, ИГ Коми НЦ УрО РАН, 1997 – 2007 г.г.
16. Григорьев С.А. Металлургические комплексы поселения Синташта //Материалы по археологии и этнографии Южного Урала. Труды музея-заповедника Аркаим. Челябинск, 1996. С. 106–116.
17. Григорьев С.А. Металлургическое производство эпохи бронзы в Башкирском Приуралье //Материалы Межд. научн. конф. «Международное (XVI Уральское) археологическое совещание». Пермь, 2003. С. 78-80.

18. Григорьев С.А. Металлургическое производство и культурные взаимодействия в эпоху бронзы в Урало-Иртышском междуречье // Этнические взаимодействия на Южном Урале. Челябинск, 2004. С. 48-50.
19. Григорьев С.А., Русанов А.И. Экспериментальная реконструкция древнего металлургического производства // Аркаим. Исследования, поиски, открытия. Челябинск, 1995. С. 147-158
20. Зайкова Е.В. Геохимические типы меди бронз в металлических изделиях поселения Синташта // Археологический источник и моделирование древних технологий. Труды музея-заповедника Аркаим. Челябинск, 2000. С. 104-111.
21. Зайков В.В., Зданович С.Я. Каменные изделия и минерально-сырьевая база каменной индустрии Аркаима // Археологический источник и моделирование древних технологий. Труды музея-заповедника Аркаим. Челябинск, 2000. С. 73-95.
22. Зайков В.В., Таиров А.Д., Юминов А.М., Бушмакин А.Ф., Чурин Е.И., Зданович Д.Г. Состав золота из курганов Южного Урала // Археологический источник и моделирование древних технологий. Труды музея-заповедника Аркаим. Челябинск, 2000. С. 137-149.
23. Каздым А.А. Минералогия в археологии - изучение искусственных (техногенных) материалов // Материалы IV международного симпозиума по истории минералогических музеев, минералогии, кристаллохимии и кристаллогенезису. СПб.: 2002. С. 67-68.
24. Каздым А.А. Минералогическое и петрографическое исследование керамики и зольников Павлинова городища // Тезисы докладов «Северного Археологического Конгресса». Ханты-Мансийск, 2002. С. 190-191.
25. Каздым А.А. Петрографическое исследование древних искусственных материалов // Тезисы докладов VI Международной конференции «Новые идеи в науке о Земле». М.: МГРИ – МГГУ, 2003. С. 219.
26. Каздым А.А. Археогенез – перспективное направление комплексных археологических исследований // Минералогия техногенеза - 2003. Под ред. С.С. Потапова. Миасс.: ИМин УрО РАН, 2003. С. 179-193.
27. Каздым А.А. Морфология, петрография и минералогия зольников Павлинова городища // Международное (XVI Уральское) археологическое совещание. Материалы международной научной конференции. Пермь, 2003. С. 247-248.
28. Каздым А.А. Минералогия и петрография древней керамики // Материалы XL научно-технической конференции «Современные инженерные технологии» преподавателей, сотрудников и аспирантов инженерного факультета, М., Изд. РУДН, 2004. С. 70-72.
29. Каздым А.А. Петрография древней керамики – реконструкция использования местных сырьевых ресурсов // Материалы Международного семинара «Археология и ранняя история минералогии». Сыктывкар. Геопринт, 2005. С. 8-9.
30. Каздым А.А. Минералогия «зольников» // Материалы Международного семинара «Археология и ранняя история минералогии. Сыктывкар. Геопринт, 2005. С. 11-12.
31. Каздым А.А. Техногенные отложения древних и современных урбанизированных территорий (палеоэкологический аспект). М., Наука. 2006. 158 с.
32. Каздым А.А. Методические указания по петрографическому исследованию древней керамики. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова. Исторический факультет, 2007. 51 с.
33. Каздым А.А., Корякова Л.Н., Ковригин А.А., Берсенева Н.А. Петрографическое и минералогическое исследование «зольников» Павлинова городища (V век до н.э., Курганская обл.) // Минералогия техногенеза - 2003, Под ред. С.С. Потапова. Миасс.: ИМин УрО РАН, 2003. С. 198-203.
34. Каздым А.А., Корякова Л.Н., Сергеев А.С., Стефанов В.И., Ковригин А.А., Корочкова О.А., Берсенева Н.А. Петрографическое исследование древней керамики (на примере керамики Павлинова городища и селища Барсова гора) // Международное (XVI Уральское) археологическое совещание. Материалы международной научной конференции. Пермь, 2003. С. 250-251.
35. Каздым А.А., Сергеев А.С. Исследование минералогического и элементного состава бронзы селища Барсова Гора (VII – IV век до н.э., Сургутское Приобье) // Минералогия техногенеза - 2003, Под ред. С.С. Потапова. Миасс.; ИМин УрО РАН, 2003. С. 194-197.
36. Каздым А.А., Нефедов В.А., Баловнева Г.А. Петрографическое исследование древней керамики - искусственного алюмосиликатного материала // Минералогия техногенеза - 2002. Под ред. С.С. Потапова. Миасс.: ИМин УрО РАН, 2002. С. 259 - 279.
37. Каздым А.А., Таиров А.Д. Рентгенографическое, минералогическое и петрографическое исследование состава минеральных красок и аутигенных минералов курганных комплексов «Победа» и «Кирса» // Минералогия техногенеза – 2003. Под ред. С.С. Потапова, Миасс, ИМин УрО РАН, 2003. С. 204-209.
38. Каздым А.А., Таиров А.Д. Минеральные краски из курганных захоронений // Материалы Международного семинара «Археология и ранняя история минералогии. Сыктывкар. Геопринт, 2005. С. 80-83.
39. Массон М.Е. Из загадок древней металлургии Афганистана // За недра Средней Азии, № 2, 1932.
40. Массон М.Е. Из истории горной промышленности Таджикистана (былая разработка полезных ископаемых) // Материалы Таджикско-Памирской экспедиции, вып. 20. Изд. АН СССР, Л. 1934.
41. Массон М.Е. К истории древней промышленности Карамазара // Труды Таджикской базы АН СССР. Т. 4. Геология и геохимия. М.-Л., Изд. АН СССР, 1935.
42. Массон М.Е. К истории добычи меди в Средней Азии // Тр. Таджикско-Памирской экспедиции, вып. 37. 1936.
43. Массон М.Е. К истории черной металлургии Узбекистана. Ташкент, 1947.

44. *Потапов С.С., Паришина Н.В., Потапов Д.С.* Археобиоминералогия //Археоминералогия и ранняя история минералогии. Материалы международного семинара. Сыктывкар, ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2005. С. 6–7.
45. *Скрипникова М.И., Каздым А.А. Вербя М.П., Кириленко Е.П., Бушмакин А.Ф. и др.* Исследование минеральных образований в костных остатках из поселений различного возраста //Минералогия и жизнь: биоминеральные гомологии. Сыктывкар. С.177-179.
46. *Скрипникова М.И., Водяницкий Ю.Н., Каздым А.А.* Результаты химического, магнитометрического и электронно-микроскопического исследования костей из культурных слоев поселений //Тезисы докладов XV Уральского Археологического Сопешания. Оренбург, 2001. С. 111.
47. *Черных Е.Н., Лебедева Е.Ю., Кузьминых С.В., Луньков В.Ю. и др.* Каргалы. Геолого-географические характеристики: История открьтий, эксплуатации и исследований: Археологические памятники //Составитель и научный редактор Черных Е.Н.. М.: Языки славянской культуры, 2002. 112 с.
48. *Юшкин Н.П.* Археоминералогия: становление и перспективы //Археоминералогия и ранняя история минералогии. Материалы международного семинара. Сыктывкар, ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2005. С. 5 - 6.
49. *Kazdym A.A.* Mineralogical and petrographic study of ceramics and ash-pits on the Pavlinovo fortified settlement //Abstracts of the Northern Archeological Congress, Khanty-Mansiisk, 2002. S. 190-191.
50. *Koryakova L., Daire M.-Y., Languette L., Gonzalez E., Marguerie D., Courtaud P., Kosintsev P., Kovrigin A., Rajev D., Berseneva N., Panteleeva S., Sharapova S., Hanks B., Kazdym A., Mikrukova O., Efimova E.* Iron Age Society and Environment: Multi-disciplinary research in the Iset River valley (Russia) //The geoarchaeology of river valleys. - Budapest: Archaeolingua, 2004. P. 185-214.

ТАЛАНТЛИВЫЙ ГЕОТЕХНОЛОГ И ИЗОБРЕТАТЕЛЬ
(ПАМЯТИ БОРИСА АНДРЕЕВИЧА ОСТАЩЕНКО)

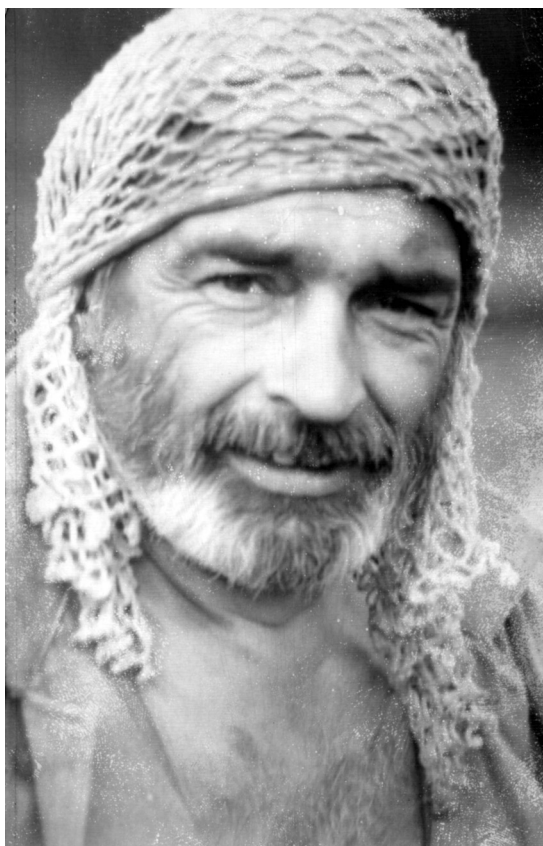
*Памяти Бориса Андреевича Остащенко
(1944-2008 гг.)*



Доктор геолого-минералогических наук Борис Андреевич Остащенко навсегда останется в нашей памяти не только как талантливый ученый в области минералогии, технологической минералогии и обогащения полезных ископаемых, внесший крупный вклад в изучение минерально-сырьевых ресурсов Европейского Северо-Востока, активный член РМО и комиссии технологической минералогии, умелый организатор и воспитатель, полевик, но и душа компании, надежный и верный друг.

Борис Андреевич родился 11 июня 1944 года в г. Ханты-Мансийске Тюменской области. В 1966 г. после окончания геолого-географического факультета Томского государственного университета поступил на работу в Зейскую геолого-съемочную экспедицию. 16 июня 1969 г. был принят на должность младшего научного сотрудника в Институт геологии Коми филиала АН СССР. С 1979 г. он старший научный сотрудник лаборатории генетической и экспериментальной минералогии. С 1985 г. Б.А. Остащенко возглавлял лабораторию технологии минерального сырья. За это время в лаборатории были написаны и защищены 10 кандидатских и три докторские диссертации.

В 1975 г. Борис Андреевич защищает кандидатскую диссертацию на тему: «Медно-никелевое оруденение базальтоидных интрузий Центрального Пай-Хоя и условия его формирования», а в 1999 г. – докторскую диссертацию на тему: «Направленное изменение технологических свойств минералов».



Коллеги и друзья всегда отмечали многогранность научной деятельности Бориса Андреевича и гармоничное сочетание фундаментальных исследований с прикладными разработками, внедряемыми в практику. Им проведено комплексное изучение медно-никелевой минерализации на Пай-Хое, установлена её природа и закономерности локализации, дан прогноз никеленосности всей этой территории. На протяжении многих лет он проводил целенаправленные исследования минералогии рудных формаций полуострова Канин, Северного и Среднего Тимана. В результате была выделена Тиманская цеолитовая провинция, открыты месторождения пренита, сделаны новые находки алмазов на Среднем Тимане и в Архангельской области.



В целом научные исследования ученого были направлены на установление минералого-технологических свойств труднообогатимых руд региона. Детальное изучение минералого-технологических особенностей рудных формаций обширной территории позволило ему сформировать новое для региона научное направление –

направленное изменение технологических свойств минералов с целью создания региональных, комплексных, безотходных, экологически чистых технологий обогащения.

Под руководством Б.А. Остащенко и его научного коллектива лаборатории разработана принципиальная схема обогащения титановых руд самого крупного в Российской Федерации Ярегского месторождения, установлена принципиальная возможность получения экологически чистым способом высокотитановых концентратов, сопоставимых по содержанию диоксида титана с концентратами, получаемыми химическим путем. В результате открытого эффекта изометризации пластинчатого золота впервые показано, что гравитационным способом можно увеличить извлечение мелкого золота на 20%. При этом научно обосновано и экспериментально доказано, что традиционные методы определения золота в месторождениях, представленных тонким и ультратонким классами, приводят к существенному занижению содержания золота. На основе этого на примере одного из проявлений Приполярного Урала в лаборатории разработана методика определения истинного содержания золота, позволяющая в несколько раз увеличить прогнозные запасы золота.

Инновационные исследования высокопарафинистых нефтей позволили разработать научные основы снижения температуры застывания нефти ультразвуковым и кавитационным способами. Впервые в мире установлена возможность существенного снижения температуры застывания высокопарафинистой нефти физическими методами.

Какой бы объект исследования не попадал ученому-изобретателю - оригинальность и решаемость проблемы была обеспечена. Оказывается, высокосернистые энергетические угли Печорского бассейна успешно обогащаются гравитационным способом с использованием ламинарной структуры потока воды. Использование новой методики позволило получить концентраты угля с содержанием серы на уровне мировых стандартов. Обогащенные таким способом угли становятся более чистым энергоносителем и могут успешно конкурировать на мировом рынке. Экспериментальные исследования по обогащению белых бокситов Южного Тимана показали, что имеется принципиальная возможность получить из высокосернистых бокситов - малосернистые, что позволяет существенно расширить ресурсный потенциал алюминиевого сырья Республики Коми.

Исследования Б.А. Остащенко в области природного низкотемпературного минералообразования высокобарических и высокотемпературных минералов, синтез алмазов в нормальных условиях существенно расширяют рамки традиционной минералогии.

Б.А. Остащенко лично и в соавторстве написано более 240 научных работ, в том числе 204 опубликовано, среди них 6 монографий, 17 брошюр и препринтов. Изобретательская деятельность отражена в 21 патенте и авторских свидетельствах.

Борис Андреевич успешно сочетал научную и научно-организационную деятельность, являлся членом Ученого совета и двух Диссертационных советов Института геологии Коми научного центра, Межведомственного координационного совета при Главе Республики Коми. С 2001 г. он являлся экспертом министерства промышленности, науки и технологии в области научно-технической сферы.



За свой талант и трудолюбие Борис Андреевич неоднократно награждался грамотами Института геологии, Коми филиала АН СССР, Коми научного центра, Уральского отделения РАН, Российской академии наук. Он награжден серебряной и двумя бронзовыми медалями ВДНХ и почетным знаком «Изобретатель СССР», награжден

медалью им. А.С. Попова Международной академии авторов научных открытий и изобретений, ему присвоено звание «Заслуженный изобретатель Республики Коми», он отмечен памятным нагрудным знаком «За заслуги в изучении недр Республики Коми» Министерства природных ресурсов Республики Коми. В 1994 г. Борис Андреевич стал лауреатом стипендии для выдающихся ученых. За большой вклад в развитие технологической минералогии и создание новых высокоэффективных схем обогащения полезных ископаемых Б.А. Осташенко награжден правительственной наградой – медалью ордена «За заслуги перед отечеством» II степени.

Академик РАН Н.П. Юшкин,
Проф. Б.И. Пирогов
д.г.-м.н. В.В. Щипцов,
д.г.-м.н. О.Б. Котова

АННОТАЦИИ

УДК 549.08

ОНТОГЕНИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ ОСНОВА ВЫЯВЛЕНИЯ И ОЦЕНКИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МИНЕРАЛОВ. ПИРОГОВ Б.И. // НОВЫЕ МЕТОДЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ ПРИ ОЦЕНКЕ РУД МЕТАЛЛОВ И ПРОМЫШЛЕННЫХ МИНЕРАЛОВ. ПЕТРОЗАВОДСК: КАРЕЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РАН, 2009. С. 7-16: ТАБЛ. 1., ИЛ.2., БИБЛИОГР.15 НАЗВ.

В статье рассматривается проблема использования онтогенического анализа по выявлению и оценке технологических свойств минералов на примерах различных видов полезных ископаемых.

The author discusses the application of ontogenetic analysis for revealing and appraisal of the technological properties of minerals. Various types of useful minerals are used as examples

УДК 552.1 + 552.2

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ МИНЕРАЛОГИЯ И МОДАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ГОРНЫХ ПОРОД ПОД МИКРОСКОПОМ. ВОЙТЕХОВСКИЙ Ю.Л. // НОВЫЕ МЕТОДЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ ПРИ ОЦЕНКЕ РУД МЕТАЛЛОВ И ПРОМЫШЛЕННЫХ МИНЕРАЛОВ. ПЕТРОЗАВОДСК: КАРЕЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РАН, 2009. С. 16-20: ИЛ.3., БИБЛИОГР.12 НАЗВ.

В статье дан краткий исторический обзор истоков модального анализа горных пород под микроскопом. Внимание акцентировано на том, что, несмотря на компьютеризацию метода, его математическое обоснование до сих пор не исчерпано. Показано, что ссылки некоторых авторов на принцип Кавальери являются некорректными и лишь затевают суть проблемы. Сделан вывод о том, что повышение точности метода требует развития стереологического анализа.

A brief historical review of the modal analysis of rocks under the microscope is given in the paper. It is emphasized that the mathematical background of the method is not exhausted up to now despite the fact that it is highly computerized. The references to the Cavalieri principle are shown to be incorrect and shade the problem. It is concluded that the higher precision of the method needs the stereological analysis to be developed.

УДК 549.470.22

СПОСОБЫ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ИНДУСТРИАЛЬНЫХ МИНЕРАЛОВ (НА ПРИМЕРЕ МИНЕРАЛЬНО-СЫРЬЕВОЙ БАЗЫ РЕСПУБЛИКИ КАРЕЛИЯ). ЩИПЦОВ В.В. // НОВЫЕ МЕТОДЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ ПРИ ОЦЕНКЕ РУД МЕТАЛЛОВ И ПРОМЫШЛЕННЫХ МИНЕРАЛОВ. ПЕТРОЗАВОДСК: КАРЕЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РАН, 2009. С. 20-28 : ТАБЛ. 1., ИЛ.2., БИБЛИОГР.15 НАЗВ.

Показано, что уже на ранних стадиях существует возможность оценить предварительную промышленную значимость индустриальных минералов. Рассматриваются несколько примеров - Тикшеозерско-Елетьозерский комплекс и анортозиты Котозерского интрузивного габбро-анортозитового комплекса (магматическая генетическая группа), гранат и тальковый камень (метаморфизованная и метаморфическая генетические группы). Сделан вывод, что использование свойств индустриальных минералов в зависимости от геологических факторов формирования эволюционной геолого-технологической системы докембрия Карелии имеет важное значение.

It is shown that the economic significance of industrial minerals can be tentatively evaluated even in early stages. Several examples, such as the Tikshozero-Yeletozero complex and anorthosites from the Kotozero intrusive gabbro-anorthosite complex (magmatic genetic group), garnet and soapstone (metamorphosed and metamorphic genetic groups), are discussed. The conclusion is drawn that the use of the properties of industrial minerals, depending on the geological factors that contributed to the formation of the Precambrian evolutionary geological-technological system of Karelia, is important.

УДК 549.08:622

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ МИНЕРАЛОГИЯ МАРГАНЦЕВЫХ РУД СИБИРИ. ОЖОГИНА Е.Г. // НОВЫЕ МЕТОДЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ ПРИ ОЦЕНКЕ РУД МЕТАЛЛОВ И ПРОМЫШЛЕННЫХ МИНЕРАЛОВ. ПЕТРОЗАВОДСК: КАРЕЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РАН, 2009. С. 28-32 : ТАБЛ. 3., БИБЛИОГР.3 НАЗВ.

Основная часть отечественных марганцевых руд сосредоточена в Сибири. Сложный состав и морфоструктурные особенности руд определяют их технологические свойства, что имеет важное значение при создании технологий их переработки.

The most part of domestic manganese ore resources is located in Siberia. The ores' complicated composition and morphometric features determine their technologic characteristics that is an important factor for developing of a technology for these manganese ores processing.

УДК 622.53:622.341.23

МИНЕРАЛОГО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ СПОСОБОВ КОМПЛЕКСНОЙ ХИМИКО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ТРУДНООБОГАТИМОГО МАРГАНЦЕВОГО СЫРЬЯ. СОКОЛОВА В.Н., МАРТЫНОВА Т.А., ЛОСЕВ Ю.Н., ШУВАЛОВА Ю.Н. // НОВЫЕ МЕТОДЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ ПРИ ОЦЕНКЕ РУД МЕТАЛЛОВ И ПРОМЫШЛЕННЫХ МИНЕРАЛОВ. ПЕТРОЗАВОДСК: КАРЕЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РАН, 2009. С. 32-40: ТАБЛ.4., ИЛ.6., БИБЛИОГР.4 НАЗВ.

Определены основные минералого-технологические характеристики труднообогатимого карбонатно-силикатного марганцевого сырья, позволяющие обосновать выбор эффективного метода его химико-металлургической переработки.

The basic mineralogical technological characteristics of hard concentrating carbonate-silicate manganic raw material allowing to substitute the choice of the effective method of its chemical metallurgical treatment are determined.

УДК 549.08

МОРФОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ РУД ЧЕРНЫХ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОТОМОГРАФИИ. ЯКУШИНА О.А., СЫЧЕВА Н.А., ОЖОГИНА Е.Г. // НОВЫЕ МЕТОДЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ ПРИ ОЦЕНКЕ РУД МЕТАЛЛОВ И ПРОМЫШЛЕННЫХ МИНЕРАЛОВ. ПЕТРОЗАВОДСК: КАРЕЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РАН, 2009. С. 40-45: ТАБЛ.3., ИЛ.46., БИБЛИОГР.12 НАЗВ.

Представлены результаты изучения морфометрических характеристик руд черных металлов ряда отечественных месторождений методом рентгеномографии (РТ). Показано, что метод может быть эффективно использован в комплексе с традиционными минералого-петрографическими методами для решения поисково-оценочных задач, поскольку уже на предварительном этапе дает информацию о сырье, на основании которой можно определить оптимальный комплекс задач и методов дальнейшего его изучения, существенно сократив тем самым время и затраты на минералогические исследования.

X-Ray Computed Tomography technique for investigation of morfometric parameters for of Fe, Mn-bearing ores of a number of Russian deposits of the Urals and the Siberian region are presented. Data obtained confirm efficiency of this method for geological objects as well as its application for working out the tasks applied mineralogy.

УДК 549.09:553.31

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРИ ПРОГНОЗНОЙ ОЦЕНКЕ КАЧЕСТВА СЫРЬЯ (НА ПРИМЕРЕ СКАРНОВО-МАГНЕТИТОВОГО РУДОПРОЯВЛЕНИЯ А4, ПРИПОЛЯРНЫЙ УРАЛ). ФАЙНШТЕЙН Г.Г., КУЗЬМИН В.И., КОМАРИЦКИЙ С.И., КОРЕПАНОВ В.Б. // НОВЫЕ МЕТОДЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ ПРИ ОЦЕНКЕ РУД МЕТАЛЛОВ И ПРОМЫШЛЕННЫХ МИНЕРАЛОВ ПЕТРОЗАВОДСК: КАРЕЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РАН, 2009. С. 45-52: ТАБЛ.2., ИЛ.6., БИБЛИОГР.10 НАЗВ.

Изложены результаты минералогических исследований скарново-магнетитовых руд рудопроявления А4 (Приполярный Урал). Полученные данные позволяют дать характеристику качества сырья на проводимой в настоящее время прогнозно-оценочной стадии исследования объекта.

Results of mineralogical researches tactite iron ores of mineral occurrence A4 (Subpolar Ural) are stated. The obtained data allows to give the characteristic of quality of raw materials in the early stage of the research of the object conducted currently.

УДК 549.09.553.31

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ПРИКЛАДНОЙ МИНЕРАЛОГИИ В ОЦЕНКЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СКАРНОВЫХ МАГНЕТИТОВЫХ РУД. СЫЧЕВА Н.А., АЗАРНОВА Л.А. // НОВЫЕ МЕТОДЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ ПРИ ОЦЕНКЕ РУД МЕТАЛЛОВ И ПРОМЫШЛЕННЫХ МИНЕРАЛОВ ПЕТРОЗАВОДСК: КАРЕЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РАН, 2009. С. 52-59: ТАБЛ.5., ИЛ.7., БИБЛИОГР.2 НАЗВ.

Скарновые магнетитовые руды являются одним из основных источников железа в России. Они характеризуются сложным вещественным составом, требующим детального и всестороннего изучения с применением современных методов технологической минералогии при исследовании их обогатимости. Проведение таких исследований для магнетитовых руд Тагарского и Юнь-Ягинского месторождений позволило выявить основные параметры их обогащения и оценить их влияние на эффективность технологических операций.

Magnetite skarn ores are one of the basic sources of iron in Russia. They are characterised by difficult composition. At research separation skarn ores demand detailed studying with application of modern methods of technological mineralogy. Research of magnetite ores of Tagarsky and Jun-Jaginsky deposits has allowed to estimate influence of material composition on efficiency of technological operations.

УДК 553.41.1+553.41293/9 (571.6)

СУЛЬФИДЫ AU И AG В РУДАХ ЭПИТЕРМАЛЬНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ. САВВА Н.Е., ПАЛЬЯНОВА Г.А. // НОВЫЕ МЕТОДЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ ПРИ ОЦЕНКЕ РУД МЕТАЛЛОВ И ПРОМЫШЛЕННЫХ МИНЕРАЛОВ. ПЕТРОЗАВОДСК: КАРЕЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РАН, 2009. С. 59-70: ТАБЛ.4., ИЛ.7., БИБЛИОГР.39 НАЗВ.

В рудах эпитеpмального месторождения Юный (Магаданская область) установлен золото-серебряный сульфид – ютенбогаардит, составляющий до 10% по отношению к другим формам нахождения золота. Рассмотрены условия образования, морфологические особенности и парагенезисы минерала. С учетом особенностей формирования месторождения и взаимодействия гидротермальных растворов с вмещающими риолитами создана термодинамическая модель гипогенного образования ютенбогаардита.

Ores from Yuny epithermal deposit (Magadan region) were found to contain gold-silver sulphide, yutenbogaardite, which accounts for up to 10% of other forms of gold. The conditions of formation, morphological characteristics and parageneses of the mineral are discussed. A thermodynamic model of the hypogene formation of yutenbogaardite was developed with regard for the generation pattern of the deposit and the interaction of hydrothermal solutions with host rhyolites.

УДК 549.283 (571.6)

ТОНКОДИСПЕРСНОЕ ЗОЛОТО В РУДАХ МЕСТОРОЖДЕНИЯ МАЛОМЫР И ВОЗМОЖНОСТЬ ЕГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ. ОЖОГИН Д.О., ДУБИНЧУК В.Т., ОРЛОВА Н.И., РУЖИЦКИЙ В.В., ВЛАСОВ Н.Г. // НОВЫЕ МЕТОДЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ ПРИ ОЦЕНКЕ РУД МЕТАЛЛОВ И ПРОМЫШЛЕННЫХ МИНЕРАЛОВ. ПЕТРОЗАВОДСК: КАРЕЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РАН, 2009. С. 70-78: ИЛ.13., БИБЛИОГР.2 НАЗВ.

Методами электронной микроскопии в рудообразующих пирите и кварце обнаружено самородное золото. Выдвинуты некоторые предположения о генезисе золота и возможности его извлечения.

Ore-forming pyrite and quartz are investigated by electron microscope methods and native gold is discovered. Some suppositions of genesis of gold and extraction potentiality are made.

УДК: 549.08

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ПРОВЕДЕНИЮ ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА КВАРЦЕВОГО СЫРЬЯ. РАКОВ Л.Т., ДУБИНЧУК В.Т. // НОВЫЕ МЕТОДЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ ПРИ ОЦЕНКЕ РУД МЕТАЛЛОВ И ПРОМЫШЛЕННЫХ МИНЕРАЛОВ. ПЕТРОЗАВОДСК: КАРЕЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РАН, 2009. С. 78-83: ТАБЛ.1., ИЛ.2., БИБЛИОГР.10 НАЗВ.

Показано, что оценка качества кварцевого сырья должна включать анализ всех форм присутствия примесей в кварце. Кроме того, необходимо оценивать подвижность рассеянных примесей в кварце и связывать результаты оценки с используемой технологией переработки данного вида сырья.

It's shown quality evaluating of quartz resources must include analysis of including different forms in quartz. It is necessary evaluate dissipated including activity and used technology of quartz resources refining.

УДК 622.7, 549.5, 553.62

ВЫБОР МЕТОДОВ ОБОГАЩЕНИЯ КВАРЦА НА ОСНОВЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ И ФОРМ НАХОЖДЕНИЯ В НЕМ ПРИМЕСЕЙ (НА ПРИМЕРЕ УЧАСТКОВ МЕЛОМАЙС И ФЕНЬКИНА-ЛАМПИ). СКАМНИЦКАЯ Л.С., ДАНИЛЕВСКАЯ Л.А. // НОВЫЕ МЕТОДЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ ПРИ ОЦЕНКЕ РУД МЕТАЛЛОВ И ПРОМЫШЛЕННЫХ МИНЕРАЛОВ. ПЕТРОЗАВОДСК: КАРЕЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РАН, 2009. С. 83-94: ТАБЛ.6., ИЛ.12., БИБЛИОГР.4 НАЗВ.

Приведены результаты минералого-технологических исследований кварцевого сырья двух объектов Карелии – жильного интенсивно минерализованного кварца участка Меломайс и жильного молочно-белого кварца месторождения Фенькина-Лампи, которые рассматриваются как нетрадиционные типы кварцевого сырья для получения высокочистых кварцевых концентратов. Детально рассмотрены типоморфные признаки кварца, влияющие на его обогатимость: виды, содержание и распределение минеральных примесей, структурно-текстуальные особенности породы, содержание и распределение флюидных включений.

The results of mineralogical and technological study of quartz as a raw material from two Karelian localities, such as veined highly mineralized quartz from the Melomais prospect and veined milky quartz from the Fenkina-Lampi prospect, considered nonconventional types of quartz for the production of highly pure quartz concentrates, are reported. The typomorphic characters of quartz that affect its dressability, e.g. the types, concentration and distribution of mineral impurities, the structural and textural characteristics of the rock and the concentration and distribution of fluid inclusions, are discussed in detail.

УДК 622.7

ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ АНОРТОЗИТОВ – СЫРЬЯ МНОГОЦЕЛЕВОГО НАЗНАЧЕНИЯ БУБНОВА Т.П., ГАРАНЖА А.В. // НОВЫЕ МЕТОДЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ ПРИ ОЦЕНКЕ РУД МЕТАЛЛОВ И ПРОМЫШЛЕННЫХ МИНЕРАЛОВ. ПЕТРОЗАВОДСК: КАРЕЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РАН, 2009. С. 94-100: ТАБЛ.8., ИЛ.3., БИБЛИОГР.3 НАЗВ.

Изучение состава анортозитов Котозерского проявления (Лоухский район Карелии) проведено с использованием пересчетов по нормативно-молекулярному методу Нигли и анализа образцов на сканирующем электронном микроскопе VEGA II LSH. Наблюдается широкая вариация составов плагиоклазов в пределах крайних членов изоморфного ряда. Основная масса - разности среднего состава, обладающие хорошей кислотостойкостью. Получены положительные результаты по использованию анортозитов в качестве наполнителя термореактивных полимеров, сорбента, пигментного наполнителя, сырья для производства минеральной ваты.

Study of composition of Kotozero area anorthosites (Louhsky district, Karelia) conducted using the recalculations by the normative- molecular method Nigli and analysis of samples on scanning electron microscope VEGA II LSH. There is a wide variation of plagioclase compositions in the extreme members of a number of isomorphous. The positive results on the use of anorthosites as a thermosetting polymers filler, sorbent, pigmented filler, material for the production of mineral wool.

УДК: 667.629.825:032.667:661.882

МИНЕРАЛЬНЫЕ ОТХОДЫ – СЫРЬЁ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПИГМЕНТОВ, НАПОЛНИТЕЛЕЙ, СОРБЕНТОВ. ГЕРАСИМОВА Л.Г., МАСЛОВА М.В., ХОХУЛЯ М.С. // НОВЫЕ МЕТОДЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ ПРИ ОЦЕНКЕ РУД МЕТАЛЛОВ И ПРОМЫШЛЕННЫХ МИНЕРАЛОВ. ПЕТРОЗАВОДСК: КАРЕЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РАН, 2009. С. 100-103: ТАБЛ.2., ИЛ.3.

Пигменты обладают отличными декоративными и техническими свойствами и широко используются в полиграфии, при производстве пластмасс, средств косметики, а также при получении декоративных лакокрасочных материалов.

Pigments with a nacreous effect possess fine decorative and technical properties utilized in several industries, including polygraphy and the production of plastics, cosmetics and ornamental paint –and-lacquer materials.

УДК 550.8.028:553.673

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ МИНЕРАЛОГИЯ ТАЛЬКОВЫХ РУД ЧЕМПАЛОВСКОГО ПРЯВЛЕНИЯ НА ЮЖНОМ УРАЛЕ. ЛУЗИН В.П. // НОВЫЕ МЕТОДЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ ПРИ ОЦЕНКЕ РУД МЕТАЛЛОВ И ПРОМЫШЛЕННЫХ МИНЕРАЛОВ. ПЕТРОЗАВОДСК: КАРЕЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РАН, 2009. С. 103-112: ТАБЛ.6., БИБЛИОГР.3 НАЗВ.

Проведено комплексное изучение тальковых руд. В их составе насчитывается свыше 20 минералов. На основе преобладающих минералов выделены талькитовый, талькомагнезитовый и тальк-кварц-монтмориллонитовый типы руд, отличающиеся не только по минеральному, но и по химическому составу и физическим свойствам. По степени выветривания минералов руды подразделены на окисленные (интенсивно окисленные, окисленные и слабо окисленные) и неокисленные (первичные). Определена возможность использования руд без обогащения и с его применением. Флотационная переработка обеспечивает выход тальковых концентратов от 16.10 до 41.99% с содержанием основного компонента 94.0-98.0%. Дополнительно получаемые продукты из попутных минералов (магнезита и др.) имеют практическое значение и повышают значимость недр месторождения.

Complex studies of talc ores were conducted. There are more than 20 minerals in their compounds. Basing on mineral prevalence some types of ores are allocated: talc, talc-magnesite and talc-quartz-montmorillonite ores, which are diversified not only by mineral compound, but also by chemical compound and physical properties. According to the grade of airing of minerals the ores are divided to oxidized (intensively oxidized, oxidized and low oxidized) and nonoxidized (primary) ores. The possibility of ore use with and without the enrichment was defined. Floatational conversion provides the output of talc concentrates from 16.10 till 41/99% with containing of the main component in 94.0-98.0%. Additional products, received from passing minerals (magnesite e.t.c.), have practical importance and increase the value of deposit depths.

549.6: [549-1+549.08:548]

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ НЕКОТОРЫХ РАЗНОВИДНОСТЕЙ СЛОИСТЫХ И ЛЕНТОЧНЫХ СИЛИКАТОВ НА НАНОУРОВНЕ, ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ. НАСЕДКИН В.В., ВАСИЛЬЕВ А.А., БОЕВА Н.М. // НОВЫЕ МЕТОДЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ ПРИ ОЦЕНКЕ РУД МЕТАЛЛОВ И ПРОМЫШЛЕННЫХ МИНЕРАЛОВ. ПЕТРОЗАВОДСК: КАРЕЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РАН, 2009. С. 112-118: ИЛ.6

Образцы палыгорскита и смектита были исследованы комплексом методов: просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения, термический анализ, рентгеновская дифрактометрия, ИК спектроскопия. Для

исследования были взяты образцы с различным совершенством тонкой структуры, определяемой на наноуровне. Установлено, что наиболее высокие технологические характеристики, в частности: реологические свойства и термостойкость, имеют разновидности изученных минералов с наименьшей концентрацией дефектов кристаллического строения.

Paligorskite and smectite samples have been studied by complex of methods: TEM of high solution, thermal analysis, X-ray diffraction, IR-spectroscopy. For investigation, mineral samples with different regularity of crystalline structure have been taken. Regularity of structure was determined on nano-level with using electron microscope of high solution. Most high technological qualities have mineral varieties with least concentration of structure defects.

УДК 553.41.618+66.02+691.4(470.41)

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ, ПРОТЕКАЮЩИЕ В ГЛИНИСТОМ СЫРЬЕ ПРИ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ. КОРНИЛОВ А.В., ЛЫГИНА Т.З., НАУМКИНА Н.И., ПЕРМЯКОВ Е.Н., ХАЙДАРОВ Ш.Х. // НОВЫЕ МЕТОДЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ ПРИ ОЦЕНКЕ РУД МЕТАЛЛОВ И ПРОМЫШЛЕННЫХ МИНЕРАЛОВ. ПЕТРОЗАВОДСК: КАРЕЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РАН, 2009. С. 118-121: ТАБЛ.1., ИЛ.3., БИБЛИОГР.4 НАЗВ.

Исследованы физико-химические процессы, протекающие в глинистом сырье в результате электрокинетического воздействия. Методом ИК-спектроскопии установлено, что в глине появляются химические связи, относящиеся к тетраэдрам $\text{AlO}_3(\text{OH})$ - (четверная координация катиона Al) и к октаэдрам $\text{AlO}_5(\text{OH})$ - (шестерная координация катиона Al). Структура и морфология каолинита и гидрослюда после обработки сырья не изменяются.

Physico-chemical processes have running in clay raw material in consequence of elektrokinetic influence are explored. It is installed by infrared spectroscopy, chemical bond referring on tetrahedrs $\text{AlO}_3(\text{OH})$ – (quadruple coordination of Al - cation) and on oktaedrs $\text{AlO}_5(\text{OH})$ (coordination of Al - cation)- are formed. Structure and morphology of kaolinite and hydromica does not change after raw material processing.

УДК 553.611.6.004.14+622.7+66.022.32+.666.186+678.5 (470.56)

ТЕХНОЛОГИЯ АКТИВАЦИИ БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН, ИХ МОДИФИКАЦИЯ И РЕЗУЛЬТАТЫ ПРИМЕНЕНИЯ ОРГАНОБЕНТОНИТОВ В КАЧЕСТВЕ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ТЕРМОСТАБИЛИЗАТОРОВ ЭЛАСТОМЕРОВ. ТРОФИМОВА Ф.А., ДЕМИДОВА М.И., ЛЫГИНА Т.З., ГУБАЙДУЛЛИНА А.М., ТРОФИМОВ Л.В. // НОВЫЕ МЕТОДЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ ПРИ ОЦЕНКЕ РУД МЕТАЛЛОВ И ПРОМЫШЛЕННЫХ МИНЕРАЛОВ. ПЕТРОЗАВОДСК: КАРЕЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РАН, 2009. С. 121-126: ТАБЛ.1., ИЛ.5., БИБЛИОГР.4 НАЗВ.

В статье показана возможность получения из российского бентонитового сырья органобентонитов хорошего качества и использования их в качестве наполнителей в силиконовых резинах. Исследованы органобентониты и экспериментальные образцы резиновой продукции методами Фурье - ИК спектроскопии и термического анализа (ТГ, ДСК). На экспериментальных образцах продукции показано, что, органобентонит, как наполнитель, является хорошим сшивающим агентом эластомера, повышая при этом его прочностные и эластичные свойства. Кроме того, показано, что присутствие органобентонита в составе силиконовых резин повышает их термостойкость и термостабильность, что является решением важной, актуальной задачи.

In this article shows the possibility of receiving the advanced organobentonite from Russian low-grade bentonite clays. We demonstrate the possibility of using organobentonites as excipient in silicone rubbers. On the experimental model of rubbers explained, that organobentonite, as excipient, is a good coupling agent of elastomers and it raises their strength and flexible characteristics. Beside that, shows that the presence of organobentonite in silicone rubbers raises their spalling behavior and thermostability.

УДК 553.611.4.002.2+666.7+553.64 (571.12)

ЗНАЧЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ В ВЫБОРЕ НАПРАВЛЕНИЙ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ГЛИНИСТЫХ ПОРОД ВСКРЫШИ СОФРОНОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ФОСФОРИТОВ. ЛУЗИН В.П., МЕЖУЕВ С.В., ЛУЗИНА Л.П., ПЕРМЯКОВ Е.Н., ЛУКИН А.А. // НОВЫЕ МЕТОДЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ ПРИ ОЦЕНКЕ РУД МЕТАЛЛОВ И ПРОМЫШЛЕННЫХ МИНЕРАЛОВ. ПЕТРОЗАВОДСК: КАРЕЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РАН, 2009. С. 126-130: ТАБЛ.1., БИБЛИОГР.5 НАЗВ.

Проведено комплексное изучение глинистых пород из вскрыши Софроновского месторождения фосфоритов. Минеральный состав характеризуется присутствием кварца, гидрослюд, каолинита, гидроксидов железа и др. По минеральному и гранулометрическому составу они относятся к гидрослюдистым глинам с высоким содержанием $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{FeO}$ (27.32-27.68%). На основе косвенных определений технологических свойств по основным пороодообразующим минералам и прямых технологических испытаний установлена возможность применения глин для производства керамических материалов и пигментов различного назначения. Использование глинистых пород вскрыши для производства различных строительных изделий и материалов (керамических кирпичей и плиток, сухих цветных смесей для строительных растворов, масляных, клеевых и силикатных красок) имеет практическое значение и повышает значимость освоения месторождения.

The complex studying of clay materials of stripping of the deposit of phosphorites Sofronovskoe was spent. The mineral composition is characterized by presence of quartz, hydromicas, kaolinite, iron hydroxides and etc. By mineral and granulometric composition they are concerned to hydromicaceous clays with high concentration $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$ (27.32-27.68 %). The possibility of application clays for manufacture of ceramic materials and pigments of various purpose was established on the basis of indirect definitions of technological properties on fundamental rock-forming minerals and direct technological tests. Use of clay materials of stripping for manufacture of various building products and materials (ceramic bricks and tiles, dry color mixes for building solutions, oil paints, glutinous and silicate paints) has practical value and it raises the importance of development of the deposit.

УДК 553.41.6¹8+66.02+691.4(470.41)

СТРУКТУРНО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ В РЕЗУЛЬТАТЕ ЭЛЕКТРОМАССКЛАССИФИКАЦИИ. КОРНИЛОВ А.В., ГРЕВЦЕВ В.А., ПЕРМЯКОВ Е.Н., НИКОЛАЕВ К.Г. // НОВЫЕ МЕТОДЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ ПРИ ОЦЕНКЕ РУД МЕТАЛЛОВ И ПРОМЫШЛЕННЫХ МИНЕРАЛОВ. ПЕТРОЗАВОДСК: КАРЕЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РАН, 2009. С. 130-136: ТАБЛ.3., ИЛ.5., БИБЛИОГР.3 НАЗВ.

Установлено, что при обработке цеолитсодержащего сырья (цеолитсодержащих глин и цеолитсодержащих кремнистых пород Республики Татарстан) в электромассклассификаторе происходит его измельчение, пофракционное перераспределение минеральных составляющих и избирательная активация минералов. Протекающие при этом физико-химические процессы сопровождаются окислением двухвалентного железа до трехвалентного. Применение определенной фракции активированного сырья позволяет получать продукцию (например, керамические строительные материалы) с заданными свойствами.

It is installed, zeolitecontaining raw material (zeolitecontaining clay, and zeolitecontaining silica of Tatarstan Republic) is reduced after it was processed on electricmassclassificator, also its mineral components are distributed on size classes, and activated electorol. Physico-chemical processes, have running on this processing, are accompanied by iron oxidation from 2 to 3 valence. Using raw material of determined size classes allows to create the production (for example, ceramic building materials) having necessary characteristics.

УДК 552.12: 553.9

ПОЛУЧЕНИЕ КОНЦЕНТРАТОВ И МОНОМИНЕРАЛЬНЫХ ФРАКЦИЙ АНТРАКСОЛИТА ИЗ БИТУМОЛИТОВЫХ ПОРОД КАРЕЛИИ. КЕВЛИЧ В.И., ФИЛИППОВ М.М. // НОВЫЕ МЕТОДЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ ПРИ ОЦЕНКЕ РУД МЕТАЛЛОВ И ПРОМЫШЛЕННЫХ МИНЕРАЛОВ. ПЕТРОЗАВОДСК: КАРЕЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РАН, 2009. С. 136-142: ИЛ.6., БИБЛИОГР.16 НАЗВ.

В статье приводятся данные технолого-минералогического изучения битумолитовых пород месторождения Зажогоино и участка Тетюгино, что позволяет рекомендовать их как объект обогащения с применением традиционных методов для получения концентратов с высоким содержанием углерода и низкой зольностью с целью использования в новых технологиях получения кластеров, конструкционных материалов, медицинских препаратов и фуллеренов.

Data obtained by the technological-mineralogical study of bitumolitic rocks from the Zazhogino deposit and the Tetyugino prospect are reported. The rocks are recommended for dressing by conventional methods to produce low-ash concentrates that can be used in new technologies for production of clusters, construction materials, medical preparations and fullerenes.

УДК 666.32/.36+62-431

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ С РАЗЛИЧНЫМИ МИНЕРАЛЬНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ. ИЛЬИНА В.П., ЛЕБЕДЕВА Г.А., ИНИНА И.С. // НОВЫЕ МЕТОДЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ ПРИ ОЦЕНКЕ РУД МЕТАЛЛОВ И ПРОМЫШЛЕННЫХ МИНЕРАЛОВ. ПЕТРОЗАВОДСК: КАРЕЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РАН, 2009. С. : ТАБЛ.5., ИЛ.4., БИБЛИОГР.4 НАЗВ.

Проведены сравнительные исследования фазовых превращений и свойств в керамических массах в зависимости от минерального состава наполнителя и температуры термообработки. Керамические массы состоят из кембрийской глины и наполнителей: магнитная фракция, шлам – отходы обогащения щелочных сиенитов Елетьозеро и талько-хлоритовые сланцы из вскрышных пород Костомукшского месторождения. Исследования керамики показали, что при 950 и 1100°C наполнители, содержащие магнезиально-железистые силикаты (амфибол, пироксен, хлорит, биотит, тальк), способствуют более интенсивному процессу спекания за счет эвтектического плавления тонкодисперсных зерен минералов глины и наполнителя с образованием аморфной фазы, что позволяет улучшить механическую прочность и водопоглощение керамики по сравнению с существенно полевошпатовым сырьем (шламом).

Comparative study of phase transitions and properties in ceramic masses, depending on the mineral composition of a filler and thermal treatment temperature, was conducted. The ceramic masses consist of Cambrian clay and fillers: a magnetic fraction and slurry – Yeletozero alkaline syenite dressing waste and talc-chlorite schist from Kostomuksha deposit overburden. The study of the ceramics has shown that at 950 and 1100°C fillers that contain Mg-Fe silicates

(amphibole, pyroxene, chlorite, biotite and talc) intensify caking by eutectic melting of finely dispersed clay mineral and filler grains to form an amorphous phase, which makes it possible to improve the mechanical strength and water absorption of ceramics in comparison with a largely feldspathic raw material (slurry).

УДК 666.263:666.127

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ ТИТАНСОДЕРЖАЩИХ СТЕКОЛ МЕТОДАМИ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ И МИКРОАНАЛИЗА. ЛЕБЕДЕВА Г.А. // НОВЫЕ МЕТОДЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ ПРИ ОЦЕНКЕ РУД МЕТАЛЛОВ И ПРОМЫШЛЕННЫХ МИНЕРАЛОВ. ПЕТРОЗАВОДСК: КАРЕЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РАН, 2009. С. 146-149: ТАБЛ.1., ИЛ.2., БИБЛИОГР.5 НАЗВ.

Методами электронной микроскопии различного разрешения, электронного микроанализа, рентгенографии исследованы структуры титаносодержащих алюмосиликатных декоративных стекол. Установлено, что причиной формирования узорчатой окраски является стабильная и метастабильная ликвация расплавов и стекол, приводящая к образованию макрослоев и микрофаз различного состава. Показано влияние химического состава стекол на процессы ликвации в исследованной системе.

The structures of titaniferous alumino-silicate ornamental glasses were studied by different-resolution electron microscopy, electron microanalysis and X-raying methods. The formation of ornamental colour was found to be caused by stable and metastable liquation of melts and glasses that gives rise to compositionally different macrolayers and microphases. The chemical composition of glasses is shown to affect liquation processes in the system studied.

УДК 622.352.1:553.08 (470.22)

ИЗМЕНЕНИЕ ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ ИЗВЕРЖЕННЫХ ГОРНЫХ ПОРОД В ПРОЦЕССЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПЕРЕДЕЛА ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ЩЕБНЯ. МЯСНИКОВА О.В., ШЕКОВ В.А. // НОВЫЕ МЕТОДЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ ПРИ ОЦЕНКЕ РУД МЕТАЛЛОВ И ПРОМЫШЛЕННЫХ МИНЕРАЛОВ. ПЕТРОЗАВОДСК: КАРЕЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РАН, 2009. С. 149-156: ИЛ.4., БИБЛИОГР.2 НАЗВ.

На основе современных представлений теории разрушения горных пород предложен метод оценки микроповреждений горной породы и щебня по показателю эффективной пористости и водопоглощения. Установлена тесная связь снижения долговечности и развития микротрещин на поверхности камня. Показано, что наряду с минеральным составом, размером и формой дробленого зерна, одним из важных факторов, влияющих на прочность щебня и определяющих его долговечность, является микротрещиноватость горной породы. Доказано, что технологический передел горных пород при производстве строительных материалов (щебня) достаточно существенно меняет физико-механические характеристики материала по сравнению с их исходными показателями.

A method for evaluation of microdamages in rock and aggregate from the index of effective porosity and water absorption, based on the modern concepts of the rock destruction theory, is proposed. A reduction in stone durability was found to be closely related to the formation of microfractures on the rock surface. It has been shown that, together with the mineral composition, size and shape of a crushed grain, one of the essential factors that affect the strength of aggregate and are responsible for its durability is the microfracturing of rock. It has been proved that technological conversion of rocks in production of construction materials (aggregate) substantially changes the physico-mechanical characteristics of material in comparison with their initial indices.

УДК 549.67

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ МИНЕРАЛОГИЯ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ РЕСПУБЛИКИ КОМИ. КОТОВА О.Б. // НОВЫЕ МЕТОДЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ ПРИ ОЦЕНКЕ РУД МЕТАЛЛОВ И ПРОМЫШЛЕННЫХ МИНЕРАЛОВ. ПЕТРОЗАВОДСК: КАРЕЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РАН, 2009. С. 156-160: БИБЛИОГР.20 НАЗВ.

Показано, что технологическая минералогия полезных ископаемых необходима при формировании стратегии и тактики освоения минерального сырьевого потенциала Республики Коми как основа оценки их комплексности.

It is shown that the technological mineralogy of useful minerals is required for the development of the Komi Republic's mineral raw materials exploitation strategy and tactics as the basis for evaluation of their complex pattern

УДК 549.67 (470.13)

УГЛЕВОДОРОДНОЕ СЫРЬЕ: НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ. ТРОПНИКОВ Е.М., КОТОВА О.Б. // НОВЫЕ МЕТОДЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ ПРИ ОЦЕНКЕ РУД МЕТАЛЛОВ И ПРОМЫШЛЕННЫХ МИНЕРАЛОВ. ПЕТРОЗАВОДСК: КАРЕЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РАН, 2009. С. 160-161: БИБЛИОГР.8 НАЗВ.

Статья посвящена изучению механизмов переноса и конверсии органического вещества на примере углеводородного сырья. Приведены результаты экспериментов по синтезу алмазов из нефтяного сырья Яреги (Республика Коми) под воздействием импульсного лазерного излучения.

The aim of the paper is to research machinery of mass organic transfer and conversion by the example of hydrocarbon raw materials. The experiment results of diamond synthesis from oil of the Yarega region (Komi Republic) by pulsed laser light influence are stated.

УДК 549.08:622

СОВРЕМЕННЫЕ ТРЕБОВАНИЯ К БЛОЧНОМУ ТАЛЬК-КАРБОНАТНОМУ КАМНЮ. ШЕКОВ В.А. // НОВЫЕ МЕТОДЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ ПРИ ОЦЕНКЕ РУД МЕТАЛЛОВ И ПРОМЫШЛЕННЫХ МИНЕРАЛОВ. ПЕТРОЗАВОДСК: КАРЕЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РАН, 2009. С. 161-164: ИЛ.5., БИБЛИОГР.1 НАЗВ.

На основе современных представлений о свойствах и опыте применения тальк-карбонатных пород в строительстве и изготовлении печей и каминов, с учетом принятых нормативных требований к отдельным минералам, которые действуют в мире и Европейском Союзе, сформулирован ряд требований к ним, которые могут быть применены к такого рода полезным ископаемым на территории Российской Федерации.

Рассмотрены требования к составу талькового камня, требования к содержанию вредных примесей, а также к размеру и форме блоков.

On the basis of modern views on properties and experience of application of talc-carbonate stone in building and making of stoves and fire-places, taking into account the accepted normative requirements to the separate minerals which operate in the world and European Union, the row of requirements is formulated to them, which can be applied to the such minerals on territory of Russian Federation.

Requirement to composition of soapstone, requirement to maintenance of harmful admixtures, and also to the size and form of blocks are considered.

УДК 549.08

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ОТЕЧЕСТВЕННОЙ АРХЕОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ. КАЗДЫМ А.А. // НОВЫЕ МЕТОДЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ ПРИ ОЦЕНКЕ РУД МЕТАЛЛОВ И ПРОМЫШЛЕННЫХ МИНЕРАЛОВ. ПЕТРОЗАВОДСК: КАРЕЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РАН, 2009. С. 164-171: БИБЛИОГР.50 НАЗВ.

В статье рассматривается проблема становления и оформления нового научного направления – археоминералогии. Объектами изучения археоминералогии являются горные породы и минералы, руды, флюсы и шлаки, цветные, полудрагоценные и драгоценные камни, керамика, минеральные краски, металлы и продукты их минерализации, биоминеральные образования в организме человека, а также антропогенно-измененные почвы и непосредственно культурный слой.

In clause the problem of becoming and registration of a new scientific direction is considered archeomineralogy. Objects of studying archeomineralogy are rocks and minerals, ores, fluxes and slags, color, semiprecious and jewels, ceramics, mineral paints, metals and products of their mineralization, biomineral formations in an organism of the person, and also antropogenic-changed ground and directly cultural layer.

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	5
<i>Пирогов Б.И.</i> Онтогенетический анализ полезных ископаемых – основа выявления и оценки технологических свойств минералов	7
<i>Войтеховский Ю.Л.</i> Технологическая минералогия и модальный анализ горных пород под микроскопом	16
<i>Щипцов В.В.</i> Способы прогнозирования технологических свойств индустриальных минералов (на примере минерально-сырьевой базы Республики Карелия).....	20
<i>Ожогина Е.Г.</i> Технологическая минералогия марганцевых руд Сибири.....	28
<i>Соколова В.Н., Мартынова Т.А., Лосев Ю.Н., Шувалова Ю.Н.</i> Минералого-технологическое обоснование способов комплексной химико-металлургической переработки труднообогатимого марганцевого сырья....	32
<i>Якушина О.А., Сычева Н.А., Ожогина Е.Г.</i> Морфоструктурный анализ руд черных металлов методом рентгенотомографии.....	40
<i>Файнштейн Г.Г., Кузьмин В.И., Комарицкий С.И., Корепанов В.Б.</i> Минералогические исследования при прогнозной оценке качества сырья (на примере скарново-магнетитового рудопоявления А-4, Приполярный Урал).....	45
<i>Сычева Н.А., Азарнова Л.А.</i> Современные методы прикладной минералогии в оценке технологических свойств скарновых магнетитовых руд.....	52
<i>Савва Н.Е., Пальянова Г.А.</i> Сульфиды Au, Ag в рудах эпитеpmальных месторождений.....	59
<i>Ожогин Д.О., Дубинчук В.Т., Орлова Н.И., Ружицкий В.В., Власов Н.Г.</i> Тонкодисперсное золото в рудах месторождения Маломыр и возможность его извлечения.....	70
<i>Раков Л.Т., Дубинчук В.Т.</i> Новые подходы к проведению оценки качества кварцевого сырья.....	78
<i>Скамницкая Л.С., Данилевская Л.А.</i> Выбор методов обогащения кварца на основе закономерностей распределения и форм нахождения в нем примесей (на примере участков Меломайс и Фенькина-Лампи)...	83
<i>Бубнова Т.П., Гаранжа А.В.</i> Особенности технологической минералогии анортозитов – сырья многоцелевого назначения.....	94
<i>Герасимова Л.Г., Маслова М.В., Хохуля М.С.</i> Минеральные отходы – сырьё для получения пигментов, наполнителей, сорбентов.....	100
<i>Лузин В.П.</i> Технологическая минералогия тальковых руд Чепаловского проявления на Южном Урале.....	103
<i>Наседкин В.В., Васильев А.Л., Боева Н.М.</i> Результаты исследования некоторых разновидностей слоистых и ленточных силикатов на наноуровне, возможности применения полученных результатов для решения технологических проблем.....	112
<i>Корнилов А.В., Лыгина Т.З., Наумкина Н.И., Пермьяков Е.Н., Хайдаров Ш.Х.</i> Физико-химические процессы, протекающие в глинистом сырье при электрокинетическом воздействии.....	118
<i>Трофимова Ф.А., Демидова М.И., Лыгина Т.З., Губайдуллина А.М., Трофимов Л.В.</i> Технология активации бентонитовых глин, их модификация и результаты применения органо-бентонитов в качестве перспективных термостабилизаторов эластомеров.....	121
<i>Лузин В.П., Межуев С.В., Лузина Л.П., Пермьяков Е.Н., Лукин А.А.</i> Значение технологической минералогии в выборе направлений использования глинистых пород вскрыши Софроневского месторождения фосфоритов.....	126
<i>Корнилов А.В., Гревцев В.А., Пермьяков Е.Н., Николаев К.Г.</i> Структурно-минералогические изменения цеолитсодержащего сырья в результате электро-масс-классификации.....	130
<i>Кевлич В.И., Филиппов М.М.</i> Получение концентратов и мономинеральных фракций антраксолита из битумолитовых пород Карелии.....	136

<i>Ильина В.П., Лебедева Г.А., Инина И.С.</i> Исследование фазовых превращений при формировании керамических материалов с различными минеральными наполнителями.....	142
<i>Лебедева Г.А.</i> Исследование химической неоднородности титансодержащих стекол методами электронной микроскопии и микроанализа.....	146
<i>Мясникова О.В., Шеков В.А.</i> Изменение прочностных свойств изверженных горных пород в процессе технологического передела при производстве щебня.....	149
ИНФОРМАЦИОННЫЕ СООБЩЕНИЯ	
<i>Котова О.Б.</i> Технологическая минералогия минерального сырья Республики Коми.....	156
<i>Тропников Е.М., Котова О.Б.</i> Углеводородное сырье: новые технологии.....	160
<i>Шеков В.А.</i> Современные требования к блочному тальк-карбонатному камню.....	161
<i>Каздым А.А.</i> Современные проблемы отечественной археологической минералогии.....	164
Талантливый геотехнолог и изобретатель (памяти Бориса Андреевича Остащенко).....	171
АННОТАЦИИ	175

CONTENTS

INTRODUCTION.....	5
<i>Pirogov B.I.</i> Ontogenetic analysis of useful minerals: the basis for revealing and evaluation of the technological properties of minerals.....	7
<i>Voytehovskiy J.L.</i> Technological mineralogy and modal analysis of rocks under the microscope.....	16
<i>Shchiptsov V.V.</i> Methods for prediction of the technological properties of industrial minerals (examples from the Republic of Karelia's mineral raw materials base).....	20
<i>Ozhogina E.G.</i> The applied mineralogy of manganese ores of Siberia.....	28
<i>Sokolova V.N., Martinova T.A., Losev J.N., Shuvalova J.N.</i> Mineralogical technological substantiation methods of complex chemical metallurgical processing of hard concentrating manganic raw material	32
<i>Yakushina O.A., Sycheva N.A., Ozhogina E.G.</i> Morfometric investigation of Fe- and Mn-bearing ores.....	40
<i>Fainshtein G.G., Kuzmin V.I., Komaritski S.I., Korepanov V.B.</i> Mineralogical researches at the estimation of quality of raw materials (on the example of tactite iron ores of mineral occurrence A4, Subpolar Ural).....	45
<i>Sicheva N.A., Azarnova L.A.</i> Modern methods of applied mineralogy in the estimation of technological properties of magnetite skarn ores	52
<i>Savva N.E., Paljanova G.A.</i> Au and Ag sulphides in ores from epithermal deposits	59
<i>Ozhogin D.O., Dubinchuk V.T., Orlova N.I., Ruzhitski V.V., Vlasov N.G.</i> The Malomir deposit disperse gold and its extraction potentiality	70
<i>Rakov L.T., Dubinchuk V.T.</i> New methods of approach to quality evaluating of quartz resources.....	78
<i>Skamnitskaya L.S., Danilevskaya L.A.</i> Choice of methods of quartz processing according to impurity distribution and occurrence forms (by the example of Melomais and Fenkina-Lampi occurrences).....	83
<i>Bubnova T.P., Garanja A.V.</i> Characteristics of the anortozit technological mineralogy - raw multi-purpose	94
<i>Gerasimova L.G., Maslpa M.V., Hohula M.S.</i> Mineral waste: a raw material for pigment, filler and sorbent production	100
<i>Lusin V.P.</i> The technological mineralogy of Champulovsk talk ores deposit in South Ural	103
<i>Nasedkin V.V., Vasiliev A.L., Boeva N.M.</i> Results of investigation of some foliated and banded silicates on nanolevel, possibility of using of results for decision of technological problems.....	112
<i>Kornilov A.V., Ligina T.Z., Naumkina N.I., Permakov E.N., Haidarov Sh.H.</i> Physico-chemical processes have running in clay raw material in consequence of elektrokinetic influence	118
<i>Trofimova F.A., Demidova N.I., Ligina T.Z., Gubaidulina A.M., Trofimov L.V.</i> The technology of bentonite clays activation, their modification and the results of organobentonite adaptation as available thermoregulator of elastomers	121
<i>Luzin V.P., Mezhev S.V., Luzina L.P., Permiakov E.N., Lukin A.A.</i> The importance of technology mineralogy in a choice of directions of using the clay materials from stripping of the deposit of phosphorites sofronovskoe	126
<i>Kornilov A.V., Grevtsev V.A., Permakov E.N., Nikolaev K.G.</i> Structured-mineral changes of zeolitecontaining raw material after electricmassclassification	130
<i>Kevlich V.I., Filippov M.M.</i> Production of concentrates and monomineral fractions of anthraxolite from Karelian bitumolitic rocks	136
<i>Ilyina V.P., Lebedeva G.A., Inina I.S.</i> Study of phase transformations upon formation of ceramic materials with	

different mineral fillers	142
<i>Lebedeva G.A.</i> . Electron microscopy and microanalytical study of the chemical heterogeneity of titaniferous glasses	146
<i>Myasnikova O.V., Shekov V.A.</i> Changes in the strength properties of igneous rocks upon technological conversion during aggregate production	149
INFORMATIONAL ANNOUNCEMENTS	
<i>Kotova O.B.</i> Technological mineralogy of the Komi Republic's mineral products	156
<i>Tropnikov E.M., Kotova O.B.</i> Hydrocarbon raw materials: new technologies	160
<i>Shekov V.A.</i> Modern requirements for talc-carbonate dimension stone	161
<i>Kazdim A.A.</i> Modern problems in Russian archaeological mineralogy.....	164
A talented geotechnologist and inventor (in commemoration of Boris Andereyevich Ostashchenko).....	171
ANNOTATIONS.....	175

НОВЫЕ МЕТОДЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ ПРИ ОЦЕНКЕ РУД МЕТАЛЛОВ И ПРОМЫШЛЕННЫХ МИНЕРАЛОВ

Под редакцией д.г.-м.н. В.В.Щитцова

*Печатается по решению Ученого совета
Института геологии
Карельского научного центра РАН*

Издано в авторской редакции

Сдано в печать 06.05.09 г. Формат 60x84¹/₈. Times. Печать офсетная.
Уч.-изд. л. 20,0. Усл. печ. л. 21,9. Тираж 200 экз. Изд. № 21.
Заказ № 792 .

Карельский научный центр РАН
Редакционно-издательский отдел
пр. А. Невского, 50