

Алуни Закарпатья

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ УССР
ИНСТИТУТ МИНЕРАЛЬНЫХ РЕСУРСОВ

553, 422

АЛУНИТЫ
ЗАКАРПАТЬЯ

954



ИЗДАТЕЛЬСТВО «Н Е Д Р А»
МОСКВА 1971



Алуниты Закарпатья. Коллектив авторов. М., Изд-во «Недра», 1971, 176 стр.

В книге изложены результаты исследований алунитовых руд месторождений Закарпатья — комплексного сырья для производства глиноzemа, серной кислоты и удобрений. Даются сведения по их геологии, вещественному составу, генезису и технологии обогащения руд.

В первой части книги главное внимание уделяется вопросам геологии алунитопроявлений Береговского района, представляющих практический интерес.

На основании данных вещественного состава пород, структурных и геохимических исследований установлены морфология и закономерности локализации алунитовых залежей и особенности распределения в них алунита. Выявлен четкий геологический контроль оруднения со стороны до- и внутрирудной тектоники. Месторождения могут быть отнесены к генетическому типу приповерхностных поствулканических гидротермальных внеклерновых месторождений.

По результатам изучения вещественного состава и обогатимости алунитовых руд составлена их геолого-технологическая классификация.

Во второй части книги изложены результаты изучения флотируемости минералов, слагающих алунитовые руды Закарпатья, их физико-химических свойств и технологий обогащения.

Минералы в порядке ухудшения флотационных свойств образуют следующий ряд: алунит, каолинит, кварц, опал и халцедон. Наибольшее количество олеата натрия адсорбируется на алуните, наименьшее — на каолините. Водородные и гидроксильные ионы являются потенциалоопределяющими для исследуемого комплекса минералов.

Приведен обзор разработанных технологических схем обогащения различных типов алунитовых руд Закарпатья, при осуществлении которых на укрупненной установке непрерывного действия получены концентраты, пригодные для последующей химико-металлургической переработки.

Таблиц 46, иллюстраций 62, библиография 127 названий.

Авторы:

Ю. А. ЛЕИЕ, М. А. КЛИТЧЕНКО, А. К. АВГИТОВ,
Э. П. ТИХОНЕНКОВ, Г. А. ЛЮБАРСКАЯ, П. И. АНДРЕЕВ,
Ю. А. БЫКОВ, Л. М. ЛЮШНЯ

Введение

Производство алюминия возникло по сравнению с производством других металлов недавно. Для алюминиевой промышленности Советского Союза характерны высокие темпы развития, подобных которым не знает ни одна капиталистическая страна.

Как известно, основной алюминиевой рудой являются бокситы, запасы которых ограничены, поэтому отечественная алюминиевая промышленность всецело расширяет сырьевую базу. Для получения глинозема должны быть использованы не только бокситы, но и другие виды глиноземсодержащего сырья: нефелины, кианиты, глины, каолиниты, алуниты и пр.

Алунитовые породы беднее бокситов по содержанию глинозема, но содержат другие ценные компоненты: щелочи, серу. Поэтому при комплексном использовании этих пород возможно получение важных для народного хозяйства продуктов: серной кислоты и удобрительных туков, что обеспечит высокую экономичность их переработки.

В СССР известно более 30 месторождений алунитизированных пород.

Промышленное использование алунитовых руд в Советском Союзе еще не организовано. В чем же причина задержки в использовании алунитовых руд?

Как известно, непосредственно металлургической переработке могут подвергаться руды, содержащие алунита не менее 50%. Между тем большинство алунитовых месторождений Советского Союза содержат алунита 30—40% и без предварительного обогащения перерабатываться не могут.

Достаточно крупные месторождения алунитовых руд в Закарпатье содержат алунита около 30%, а значительная часть месторождений также содержит и вредные для химико-технологической переработки минералы (опал, халцедон, каолинит, галлуазит и др.) и поэтому задача разработки технологии обогащения, обеспечивающей получение концентратов, пригодных для экономически эффективного производства из них глинозема, серной кислоты и сульфата калия, является весьма важной народнохозяйственной задачей.

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

ГЕОЛОГИЯ И ВЕЩЕСТВЕННЫЙ СОСТАВ АЛУНИТОВЫХ РУД

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ ПО ГЕОЛОГИИ БЕРЕГОВСКОГО РУДНОГО РАЙОНА

Береговский рудный район расположен в юго-западной части Береговского района Закарпатской области, в непосредственной близости от границы с Венгерской Народной Республикой.

В геологическом отношении он приурочен к комплексу нижнесарматских вулканогенных отложений, получивших широкое развитие в зоне сочленения Закарпатского внутреннего прогиба с Венгерским срединным массивом. Эта зона прослеживается на значительном расстоянии и представляет собой серию горст-антиклинальных поднятий, простирающихся параллельно Карпатскому горному сооружению (Богданов, 1949; Вялов, 1960; Славин, 1947, 1958; Субботин, 1955; Мерлич, 1957, 1958, 1960; Сасин, 1965 и др.). Она возникла в неогене в ходе орогенного цикла Карпатской геосинклинали и характеризуется этажным строением, резким преобладанием в разрезе верхнего структурного этажа вулканокластических пород и наличием низко-среднетемпературного оруднения, связанного с неогеновым вулканизмом. Геоморфологически эта зона выражена цепью возвышающихся над Закарпатской низменностью вулканических холмогорий, из которых на территории Береговского района располагаются Береговское и Косино-Беганьское холмогорья. В систему последнего и входит рассматриваемое Беганьское рудное поле, в контурах которого, наряду с алунитовым, известны также баритовое и полиметаллическое рудопроявления.

Вопросы стратиграфического деления отложений района детально разработаны О. С. Вяловым, Г. Н. Гришкевич, И. В. Венглинским, М. И. Петрашкевич, В. П. Шереметой и др.

Нижний структурный этаж, вскрытый пока единичными скважинами на глубине 800—1000 м, представлен метаморфизованными осадочными и основными магматическими образованиями (Лазаренко и др., 1963), условно относимыми к мезозою. Согласно геофизическим данным (Субботин, 1955, Вялов, 1965), этот структурный этаж в силу блокового строения зоны сочленения прослеживается на различных глубинах, но в целом достаточно резко погружается в направлении прогиба.

Верхний, неогеновый, структурный этаж в пределах зоны сложен преимущественно образованиями миоцена и в меньшей мере — плиоцена и четвертичного периода. Досарматские отложения (бурдигалгельвет, гельвет — нижний тортон) имеют невыдержанную мощность, меняющейся по простираннию зоны состав и характеризуются наличием, наряду с терригенными отложениями, пачек вулканогенных пород (кислые туфы, андезиты). Нижнесарматский подъярус включает в себя доробратовскую и луковскую свиты. Первой из них свойственно преобладание пирокластолитов кислого состава, толща которых разделяется здесь двумя невыдержаными по мощности пачками терригенных осадков. К верхам этой свиты приурочен экструзивно-эффузивный комплекс кислых вулканитов. Отложения луковской свиты в пределах Береговского рудного района и особенно в зонах поднятий не получили широкого развития. Еще меньшую роль играют здесь среднесарматские и более молодые (паннонские, левантинские и четвертичные) существенно терригенные отложения.

Четвертичные образования представлены различными типами рыхлых континентальных отложений, мощность которых, как и миоценовых, возрастает к центру Чоп-Мукачевской впадины.

В магматической деятельности района выделяются два цикла, соответствующие двум фазам развития Карпатской геосинклинали (Соболев и др., 1958; Костюк, 1961), продукты которых размещаются в соответствующих структурных этажах. Мезозойский вулканализм отвечает слабодифференцированному магматическому очагу, продукты которого представлены породами диабазового ряда (Лазаренко и др., 1963).

Верхнетретичный цикл вулканической деятельности изучен достаточно подробно и внутри него в пределах Закарпатья выделяется от 3 до 5 фаз (В. С. Соболев, Е. Ф. Малеев, Б. В. Мерлич, Е. К. Лазаренко и др.). В Береговском рудном районе достоверно установлены продукты тортон-сарматской фазы, представленные породами андезито-липаритового ряда; ограниченное развитие здесь получили андезито-базальты и туфы нижнепаннонской фазы, распространенные преимущественно в пределах Выгорлат-Гутинского хребта.

Структурные особенности Береговского района определяются его приуроченностью к зоне сочленения и наличием в основании сильнодислоцированного, разбитого на блоки фундамента (мезозойского структурного этажа), что предопределило широкое развитие здесь вулканической деятельности в неогене. Результатом последней, помимо накопления мощных толщ пирокластов, явилось также возникновение вулканокупольных и трещинных структур, что наряду с унаследованными разрывными нарушениями создало достаточно густую и довольно сложную сеть разрывов. Разнонаправленные движения по этим разрывам привели в итоге к тому, что в целом спокойно (практически горизонтально) залегающие породы верхнего структурного этажа оказались осложненными структурами типа складок поперечного изгиба, а интенсивная вулканическая деятельность привела к формированию вулканических куполов с характерными для них структурами.

Сведения о металлогении нижнего (мезозойского) структурного этажа весьма ограничены (Лазаренко и др., 1963; Лазаренко, 1966). Имеются указания на присутствие здесь карбонатно-сульфидных прожилков, природа которых не установлена.

Оруденение верхнего структурного этажа, генетически связанное с неогенным циклом вулканизма, представлено низко-среднетемпературными золото- и барит-полиметаллическими рудопроявлениями, формирование которых проходило в близповерхностных условиях (Лазаренко и др., 1963; Лазаренко, 1961, 1966; Фишkin, 1953, 1958; Мерлич, 1958, 1963, 1965). С поступлением газо-гидротермальной деятельностью верхненеогенового цикла связано также обра-зование высокоглиноземистых алюнитовых и каолиновых месторождений и прояв-лений, которые пространственно и генетически тяготеют к участкам гидро-термального полиметаллического оруденения.

ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ БЕГАНЬСКОГО РУДНОГО ПОЛЯ

Беганьское рудное поле, включающее барит-полиметаллическое и алюнитовое оруденение, расположено в пределах южной приподнятой части среднего (Залужского) блока Чопской зоны (Вялов, 1965). Площадь рудного поля охватывает юго-восточную часть Косино-Беганьского холмогорья, включая возвышающиеся над плоской равниной горы Беганскую и Дедовскую и прилегающие к ним участки (рис. 1).

Детальное изучение этого в основном закрытого района стало возможно лишь в последние годы благодаря широко поставленным здесь геологоразведочным работам.

Стратиграфия

В стратиграфическом разрезе Беганьского рудного поля принимают участие породы мезозоя (?) и широко развитые в Чопской зоне отложения неогена и плейстоцена. Сводный стратиграфический разрез рудного поля, составленный по

данным многочисленных разведочных скважин, представлен в следующем виде (рис. 2).

В основании разреза вскрыта толща метаморфизованных осадков (филиловидные сланцы, перекристаллизованные известняки и мергеля) и основных магматитов (диабазы, диабазовые порфириты), которая по аналогии со смежными районами Карпат относится к мезозою (?). Вскрытая в районе рудного поля мощность этих пород превышает 150 м.

Средний миоцен (тортон). На породах фундамента с резким угловым и стратиграфическим несогласием залегает толща вулканогенно-осадочных пород (аргиллиты, алевролиты, песчаники с прослойями туффитов и пирокластов), ко-

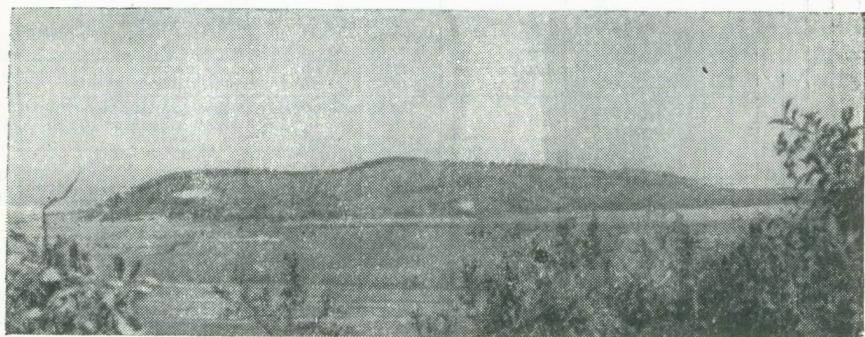


Рис. 1. Юго-западный склон горы Беганьской

торая на основании фауны птеропод (*Spirialis valvatina* K e u s s; *S. cf. koeneni* Kitte; *S. cf. subtarchanensis* Zhizh; *S. cf. nucleatus* Zhizh — определения Г. Н. Гришкевич) датируется верхним тортоном и может быть сопоставлена с отложениями солотвинской свиты (Венглинский, 1958; Зайцева, Венглинский, 1966). Мощность толщи около 300 м.

Верхний миоцен. Сарматский ярус. Нижнесарматский подъярус включает две свиты: доробратовскую и луковскую. Первая составляет основу разреза рудного поля и сложена (снизу вверх):

1. Нижним горизонтом туфов, сложенных пирокластолитами андезитового состава псефитовой структуры с редкими маломощными прослойями алеврито-пелитовых тонкослоистых туффитов. Мощность этого горизонта достигает 200 м.

2. Средней осадочной толщей, представленной двумя пачками алевролитов и песчаников, разделенных прослойем туффитов и туфов. Общая мощность этого горизонта до 30 м.

3. Средним горизонтом кислых пирокластолитов, который начинается горизонт агломератовыми и гравийными туфами, переходящими кверху в пепловые разности. Последние в верхней части разреза, переслаиваясь с глинистыми породами, постепенно переходят в вышележащий горизонт.

4. Верхней осадочной толщей, которая представлена переслаиванием тонкослоистых серых алевролитов, слаболитифицированных глин и песчаников с прослойями вулканомиктовых песчаников и алевролитов. Толща является стратиграфическим аналогом верхней осадочной толщи Береговского месторождения. В пределах Беганьского рудного поля, как и на Береговском холмогорье, она характеризуется резко невыдержанной мощностью, а ее верхняя поверхность носит следы размыва. Комплекс ископаемой фауны, обнаруженной в этих отложениях, аналогичен описанному (Зайцева, Венглинский, 1966) для отложений доробратовской свиты в Чоп-Мукачевской впадине. Мощность толщи в пределах Беганьского рудного поля меняется от нуля до 90 м.

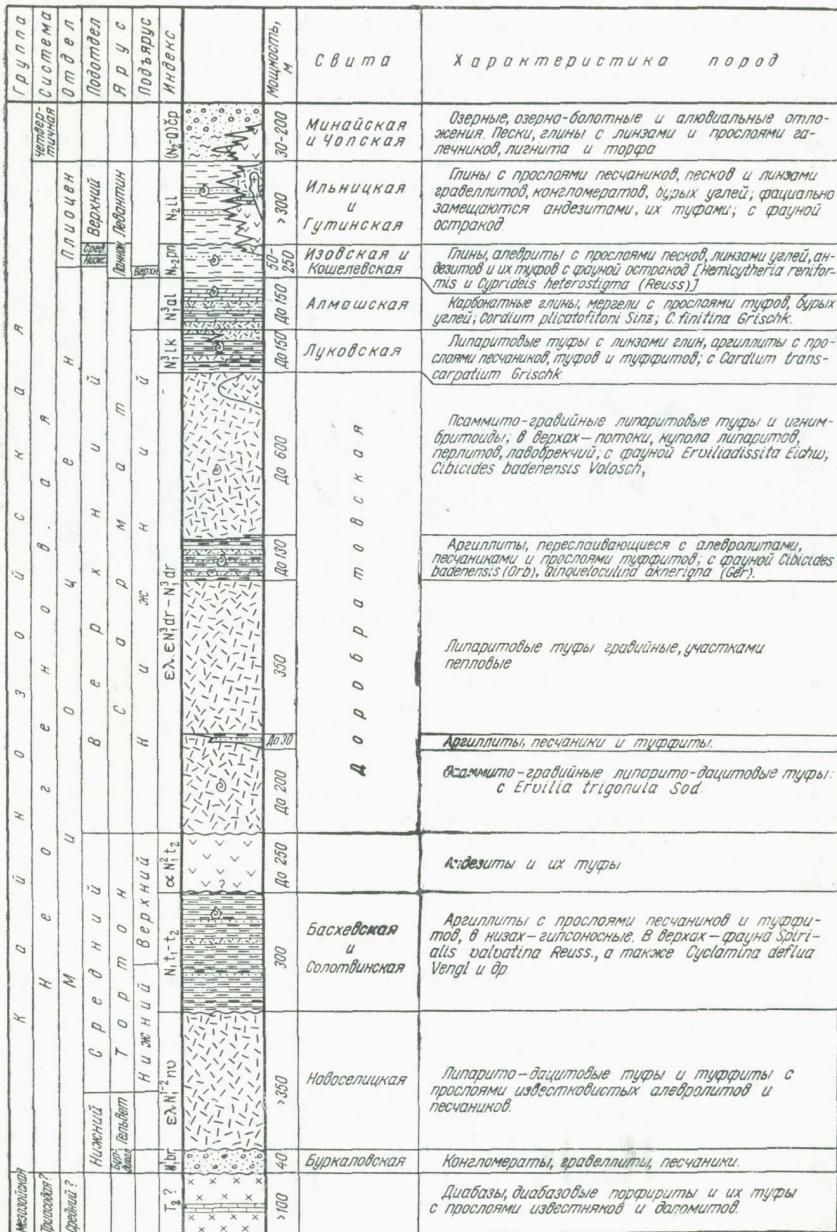


Рис. 2. Стратиграфическая схема отложений Береговского района. Составил М. А. Кличенко по материалам И. В. Венглинского, Л. Г. Данилович и Закарпатской геологоразведочной экспедиции

5. Верхним горизонтом липаритовых туфов. Состав пирокластов здесь весьма непостоянный и крайне невыдержаный по площади. Преобладают гравийные разности, вплоть до агломератовых. Верхний горизонт вулканокластических пород Бегани параллелизуется с туфогенными породами верхних частей разреза Береговского холмогорья. Находки фауны в этих отложениях подтверждают их нижнесарматский (доробратовский) возраст. Мощность горизонта в пределах рудного поля достигает 300 м.

В северной части рудного поля, внутри описанного горизонта, отмечена маломощная (до 10 м) выклинивающаяся к югу и западу пачка песчано-глинистых пород, площадь распространения которых ограничивается с востока разрывными нарушениями.

6. Экструзивно-эфузивным комплексом плагиолипаритов Косинского холмогорья и липаритовыми туфоловами (игнимбритами), вскрытыми рядом скважин на северо-восточном фланге рудного поля, которые, видимо, следует считать верхами доробратовской свиты. Последние перекрываются пепловыми туфами пизолитового строения, которыми (условно!) венчается разрез доробратовской свиты.

Луковская свита, представленная глинами, песчаниками, алевролитами и в меньшей мере туфами и туффитами, вскрыта только на флангах рудного поля и в разрезе алунитового месторождения не участвует.

Среднесарматские (алмашская свита) и плиоценовые (паннонский и левантинский ярусы) отложения, а также четвертчные образования (Чопская свита) развиты только на флангах рудного поля, где они последовательно налегая друг на друга и возрастают в мощности в направлении центра прогиба перекрывают оруденелые туфы нижнего сармата.

Таким образом, в пределах Беганьского рудного поля развиты образования верхней части среднего и нижней части верхнего миоцена, которые относятся к нерасчлененным отложениям тортонаского яруса и к доробратовской свите нижнего сармата. На флангах рудного поля на эродированной поверхности отложений доробратовской свиты спокойно залегают осадочные, иногда с примесью вулканогенного материала, образования луковской и алмашской свит, которые в направлении Чопской впадины в свою очередь перекрываются отложениями паннона и плиоцена.

Отложения четвертчного периода почти сплошным чехлом перекрывают все указанные выше образования. В участках положительного рельефа это — элювиально-делювиальные отложения, представленные красно-бурыми глинами с большим количеством дресвы и щебня окремненных туфов. Мощность этих отложений достигает 30 м. В равнинной части развиты континентальные озерно-болотные и речные отложения — глины, пески и галечники, которые объединяются в Чопскую свиту плеистоцена, мощность которой плавно увеличивается с удалением от возвышенностей.

Петрографическая и геохимическая характеристика пород

Из всех упомянутых выше образований интерес, с точки зрения алунитовой минерализации, представляют лишь отложения миоцена и прежде всего верхние горизонты доробратовской свиты, поскольку именно с ними и с процессами их преобразования связано алунитовое оруденение. Все вышеупомянутые породы, как было отмечено выше, развиты исключительно на флангах рудного поля и по отношению к алунитовой минерализации являются пострудными. Породы, подстилающие доробратовскую свиту, представлены осадочными образованиями мезозоя (?) и тортона, вскрытого единичными скважинами, и еще недостаточно изучены. Ниже приводится описание пород только доробратовской свиты.

Геохимическая характеристика пород проводилась на основании многочисленных спектральных и химических анализов путем их статистической обработки и преследовала цель установить первичноконституционное распределение

элементов в породах¹. Это дало возможность не только установить геохимические особенности последних, но и проследить поведение отдельных элементов в процессе гидротермального и гипергенного метаморфизма. Установление геохимических особенностей пород представлялось тем более целесообразным, что их петрохимические особенности не поддаются реконструкции в силу интенсивной гидротермальной переработки их и резко неоднородного строения и состава первичных пород.

Петрографическое описание пород и их геохимическая характеристика приведены с учетом степени вскрытия тех или иных горизонтов разреза, их роли в строении месторождения, локализации алунитового оруденения и возможности восстановления первичного облика пород по реликтам строения и состава, сохранившимся при гидротермальном метаморфизме.

Породы доробратовской свиты можно объединить в две основные генетические группы: 1) вулканогенные и 2) осадочные отложения. Подчиненное значение в районе имеют вулкано-терригенные образования, возникавшие в период угасания вулканической деятельности за счет размыва и переотложения вулканогенного материала, а также собственно излившиеся породы — липариты².

Вулканогенные породы

Нижнесарматские вулканогенные образования доробратовской свиты, на долю которых в районе Беганьского рудного поля приходится свыше 4/5 ее мощности, представлены продуктами эксплозивной вулканической деятельности и характеризуются исключительным преобладанием пирокластолитов, с резко подчиненным значением туфолов и игнимбритов.

В разрезе месторождения устанавливаются три горизонта вулканогенных образований, отвечающих трем периодам активизации вулкана, разделенных во времени различными по продолжительности отрезками относительного покоя, в которые происходило накопление терригенных осадков.

Рассматривая петрографические особенности пород и основные черты строения каждого из туфовых горизонтов в последовательности их естественного залегания (снизу вверх), мы основное внимание уделим верхнему горизонту, какrudовмещающему и наиболее полно вскрытыму.

Нижний горизонт туфов вскрыт лишь единичными скважинами в интервалах глубин 650—820 м. С подстилающими осадочными породами (солотвинская свита верхнего тортона) туфы имеют довольно резкий контакт, возможно свидетельствующий о перерыве в осадконакоплении.

Главными представителями пород, слагающих горизонт, являются пирокласты псаммито-псефитовой структуры; подчиненную роль играют туфы пели-

¹ Для геохимической характеристики пород месторождения использовано более 800 полуколичественных и 600 количественных спектральных анализов, 400 химических определений йода и более 100 химических определений бора. Наиболее полно охарактеризованы породы верхнего и среднего горизонтов; по туфам нижнего горизонта имеется всего 18 анализов, что обязывает относиться к полученным результатам с некоторой осторожностью. Этим же вызвано и то, что сопоставление оценок параметров распределения элементов производилось только для туфов верхнего и среднего горизонтов. Учитывая интенсивность гидротермального метаморфизма пород, существенно изменчившего распределение большинства элементов, определение истинного первичного геохимического фона производилось путем разложения бимодальной кривой на две простые кривые однородных распределений (Хальд, 1956; Туманов, 1963) и их дальнейшей обработки на вероятностной бумаге.

Реальность различия оценок параметров распределения элементов в различных породах проверялась при помощи критерия Фишера (однородность дисперсий) и Стьюденда (равенство средних). Поскольку большинство изученных распределений согласуется с лог-нормальной моделью, то для сопоставления логарифмов средних значений и дисперсий применялся критерий Родионова (Родионов, 1964).

² На флангах Беганского месторождения и вблизи него (гора Косино) известны значительные массивы липаритов, более широким распространением они пользуются в пределах Береговского холмогорья. Взаимоотношения липаритов с туфами доробратовской свиты указывают, что формирование экструзий связано с закрывающими этапами вулканической деятельности. Описание этих пород в работе не приводится, поскольку в литературе имеется достаточно полная их характеристика (Соболев и др., 1955; Костюк, 1961; Малеев, 1963, 1964 и др.).

тового строения¹. Структура пород кристалло-литокластическая, текстура обычно массивная, иногда слабополосчатая, а в прослоях пепловых туфов — слоистая. Иногда встречаются участки, по структуре напоминающие игнимбриты.

В составе пирокластов основная роль принадлежит литокластическому материалу, представленному в главной своей массе обломками эфузивов, стекловатой лавы и пемзы, которые обычно имеют размеры от 2 мм до 1 см. Минеральный состав обломков в большинстве случаев нацело изменен под влиянием гидротермальных процессов; от первичной породы наследуется только структурный рисунок, позволяющий предполагать ее принадлежность к эфузивам андезитового состава. В обломках отчетливо выражена порфировая структура с андезитовой или пилотакситовой основной массой. В случае полного замещения основной массы идиобластическим мелкозернистым агрегатом таблитчатых зерен гидротермального альбита их принадлежность к андезитам определяется по составу вкрашенников, представленных альбитизированным плагиоклазом и зернами разложенных пироксенов. Ксеногенный материал (до 20%) представлен обломками кристаллических магматических и осадочных пород и, видимо, является продуктом разрушения стенок канала эксплозий. Кристаллокластический материал представлен вкрашенниками кварца и их обломками; нередки обломки плагиоклаза, который всегда замещен альбитом, сростки мозаичного кварца, иногда обломки пегматоидных агрегатов.

Кристаллокластический и литокластический материал туфов скрепляется микрозернистым окварцованным, альбитизированным и замещенным гидрослюдистыми минералами цементом, по-видимому, первоначально представлявшим собой пепловую составляющую туфа.

Пепловые (алевритовые и пелитовые) разности туфов, играющие незначительную роль в разрезе пирокластов горизонта, нередко обладают ярковыраженным пизолитовым строением. Пизолиты хорошо видны макроскопически в виде округлых, величиной с горошину (реже до 1 см в поперечнике) образований. Эти сферические агрегаты иногда имеют концентрически зональное строение и состоят из претерпевшего изменения алеврито-пелитового вулканического материала, среди которого различимы мелкие осколки кварца, плагиоклаза и чешуйки белой слюды.

В основании нижнего горизонта залегает пачка плотных гравийных туфов мощностью до 40 м, обильных (до 40%) угловатыми включениями белых альбитизированных эфузивов с реликтами андезитовой структуры. Размер обломков от 1 до 8 мм, в редких случаях до 3 см. Основная масса — псаммито-алевритовый кристаллокластический материал, представленный альбитизированным плагиоклазом и зернами кварца. Для нее характерно пизолитовое строение. Изредка встречаются крупные — до 5 см — обломки окремненных аргиллитов.

Выше по разрезу эти породы резко сменяются трехметровым прослоем массивных неслоистых псаммито-гравийных туфов, крупнообломочный материал в которых представлен преимущественно эфузивами андезитового ряда и составляет до 70% породы.

Далее следует пачка пеплового туфа мощностью около 35 м. Породы имеют серый цвет, массивны, лишь изредка наблюдается неясная слоистость, благодаря наличию тонких прослоев пелитовых туфов, насыщенных дисперсным пиритом. Основной материал туфов — кристаллокласти плагиоклаза и кварца, погруженные в массу измененного пелитового вулканомиктного вещества. Редкие включения литокластов с реликтами андезитовой структуры (до 5%) имеют размер 1—3 см. Форма их чаще неправильная, угловатая. Спорадически встречаются пизолитовые включения.

На описанной пачке лежит маломощный прослой (до 3 м) серых алеврито- псаммитовых туффитов литокристаллокластической структуры. Наряду с пирокластическим материалом присутствует осадочный в виде окатанных кварцевых зерен и углистого вещества. Пирокластический материал представлен обломками альбитизированного плагиоклаза и кластическими зернами кварца. Характерно наличие чешуй мусковита, располагающихся параллельно слабо заметной

¹ Здесь и далее авторы используют терминологию, предложенную в «Классификации вулканогенных обломочных горных пород» Госгеолтехиздат, 1962).

слоистости породы. Присутствуют также литокласти с реликтовой андезитовой и порфировой структурой.

Завершает разрез горизонта мощная (около 80 м) пачка светло-серых плотных псаммитовых и псаммито-гравийных туфов. Структура туфа кристалло-литокластическая. Обломки пород достигают здесь 3 и даже 6 см; количественно они преобладают над цементирующими массой туфа (около 75%). Наряду с обломками андезитов встречаются обломки пепловых туфов и уплощенные обломки девонтифицированной и разложенной пемзы. Кристаллокласти представлены альбитизированным плагиоклазом и редко кварцем. Ксеногенный материал, составляющий около 3% обломков, представлен пиритизированными и окремненными аргиллитами. В низах пачки за счет эпигенетического развития сидерита туфы приобретают буроватый оттенок.

Говоря об особенностях пород нижнего горизонта туфов в целом, следует отметить сравнительно основной (андезитовый) состав кластического материала, преобладание мелкообломочных туфов, их неравномерный состав по разрезу горизонта и наличие пизолитовых туфов. Все это отличает его от залегающих выше среднего и верхнего туфовых горизонтов.

Средний горизонт туфов имеет довольно выдержанную мощность, составляющую около 350 м.

В составе среднего горизонта туфов принимают участие в основном пирокластические породы; незначительная роль принадлежит осадочно-пирокластическим и в меньшей степени пирокласто-осадочным образованиям.

Нижняя часть горизонта сложена существенно липаритовыми, гравийными туфами общей мощностью до 250 м. Характерной особенностью этих туфов является обилие обломков липаритового состава (с вкраплениями кварца), равномерно распространенных по всему разрезу. Присутствующие здесь обломки с реликтами андезитовой структуры, напротив, закономерно уменьшаются снизу вверх как по размерности, так и по количеству. Довольно часто встречаются также обломки пемзы. Ксеногенный материал, представленный обломками аргиллитов и алевролитов, играет резко подчиненную роль. Максимальные его количества (до 15%) наблюдаются только в самых низах разреза, где породы иногда принимают облик ксенотуфов. Размерность литокластов обычно не превышает первых сантиметров и заметно убывает вверх по разрезу.

Цементирующий материал (основная масса) пород состоит из мелкоагрегатной псевдоморфной смеси кварца и гидрослюды, которая нередко образует сгустки с реликтами плойчатой структуры.

В средней части пачки гравийных туфов располагается довольно выдержаный прослой туффитов мощностью до 20–25 м, состоящий из переслаивающегося различной крупности вулканомиктного материала. Здесь же встречаются прослойки туфопесчаников и туфоалевролитов. Породы отличаются более темной окраской за счет наличия в них незначительной примеси углистого материала, более равномерной по сравнению с туфами зернистостью и окатанностью зерен и литокластов. Непосредственно над этим прослоем, как и в самом основании горизонта, отмечаются агломератовые разности туфов, которые залегают в форме линз перемежаемой, обычно небольшой мощности (0,5–2 м). Пепловые разности туфов в виде линз и прослоев встречаются среди мелкообломочных участков пачки, количество которых увеличивается вверх по ее разрезу.

Верхняя часть разреза представлена пачкой пепловых туфов. Переход к ним осуществляется через зону пересланования мелкообломочных (пелитовых и псаммитовых) и крупнообломочных (гравийных) пирокластов.

Пепловые туфы представляют собой белые, серовато-белые, иногда с зеленоватым оттенком, тонкослоистые, реже массивные породы, состоящие из тончайших, ныне превращенных в кремнисто-глинистую (в основном гидрослюдистую) бесструктурную массу, обломочков стекла, вулканических пород и кристаллов. Тонкая слоистость заметна благодаря различному цвету отдельных прослоев, что связано с неоднородностью первичного материала по крупности частиц и составу. В верхней части пачки к вулканомиктному материалу примешивается углистое вещество и нередко прослойки терригенного состава (алевролиты и аркозовые вулканомиктные песчаники с остатками обуглившихся растений). На микрозернистом фоне пепловых туфов часто наблюдаются вклю-

чения кристаллокластов кварца и псевдоморфоз по зернам полевого шпата, выполненных адуляром или альбитом в смеси с карбонатом. Постоянной эпигенетической примесью в пепловых туфах является пирит (0,5—1,5%), который в виде мельчайших (0,01—0,3 мм) кубических кристалликов равномерно рассеян в массе породы. Нижние части пачки пелитовых туфов благодаря присутствию в них карбонатных стяжений имеют пятнистую текстуру.

Породы среднего горизонта туфов обычно обладают плотными текстурами, при этом для них характерно наличие признаков постседиментационного уплотнения за счет сжатия механической «усадки» пористого материала, прежде всего пемзовых обломков.

Верхний горизонт туфов. Разрез верхнего горизонта туфов, вскрытого многочисленными скважинами, изучен по сравнению с разрезами других горизонтов наиболее полно.

Суммарная мощность горизонта весьма невыдержанна и определяется гипсометрическим положением его подошвы в пределах тектонических блоков, с одной стороны, и глубиной современного эрозионного среза — с другой. В соответствии с этим мощность верхнего горизонта в различных частях рудного поля изменяется от первых метров, в приподнятых блоках до 300 м. Увеличение мощности горизонта отмечается на флангах месторождения, где подстилающие породы испытывают постепенное погружение. Однако даже здесь нельзя говорить о полной мощности горизонта, поскольку перекрывающие породы ложатся с угловым несогласием.

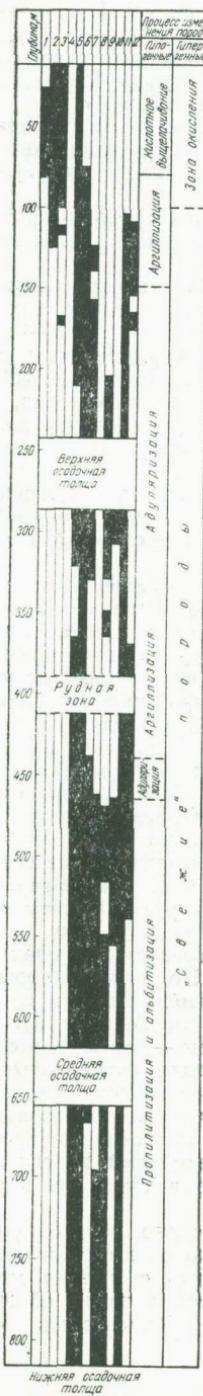
Главная масса пирокластов верхнего горизонта представлена липаритовыми туфами гравийного и агломератового состава, переходящими, с одной стороны, в пепловые и, с другой стороны (чаще) — в крупнообломочные (до глыбовых) ксенотуфы.

Кластический материал всегда преобладает и представлен литокластами и кристаллокластами. Среди последних наиболее часто встречаются обломки и зерна кварца билирамидальной формы. О роли обломков и зерен плагиоклаза и темноцветных минералов в туфах можно судить по реликтам псевдоморфоз глинистых минералов, алунита или опала, напоминающих по форме кристаллы этих минералов. Литокласты представлены аповитрофировыми липаритами, обломками пород с реликтами пемзовой, андезитовой структур, а также осадочными породами типа алевролитов и аргиллитов. Обломки вулканических пород в большинстве случаев нацело превращены в псевдоморфные агрегаты с едва различимыми реликтами исходной структуры. Среди литокластов встречаются также обломки тонкослоистых светлых, претерпевших изменения (окремнение, алунитацию) пелитовых туфов. Значительно реже наблюдаются обломки кварцитов, состоящие из кварца агрегатно-мозаичного строения, несущего следы динамических воздействий. Такие обломки, как правило, имеют овальную или закругленную форму. Еще реже встречаются агрегаты кварцевых зерен, представляющие собой обломки жильных образований.

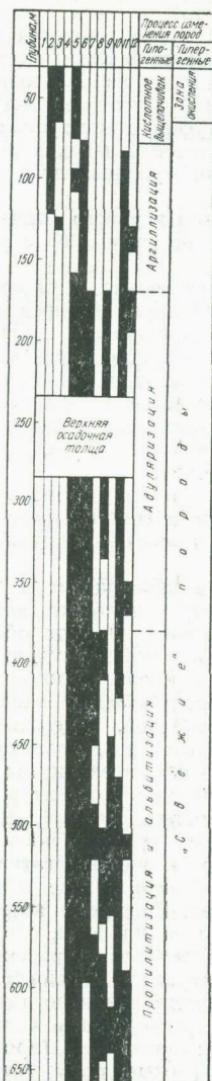
Разнообразие обломочного материала в рассматриваемых туфах является характерной чертой пирокластов верхнего горизонта. По тому, насколько сохраняют черты своего строения обломки различного литологического состава при процессах изменения, их можно расположить в таком порядке (от наиболее устойчивых к менее устойчивым): аргиллиты (вообще — окремненные глины и алевролиты), пелитовые и псеммитовые туфы (нередко окремненные), пемза, липариты и их туфы, андезиты. Большая устойчивость обломочных включений аргиллитов создает видимость обилия их в туфах верхнего горизонта. Интенсивное разложение обломков андезитового состава, напротив, создает впечатление их полного отсутствия, хотя ксеногенный обломочный материал андезитового состава характерен для верхних туфов почти в такой же мере, как и для среднего горизонта.

Цементирующий материал туфов изменен настолько, что о его составе можно судить только на отдельных участках. Обычно он имеет литокристаллическое, мелкозернистое строение. Удаётся видеть скопления мельчайших аповитрофлов, имеющих форму иголочек, скорлупок, а также обломков ветвистой, серповидной или неправильной формы. Размерность материала 0,05—0,2 мм.

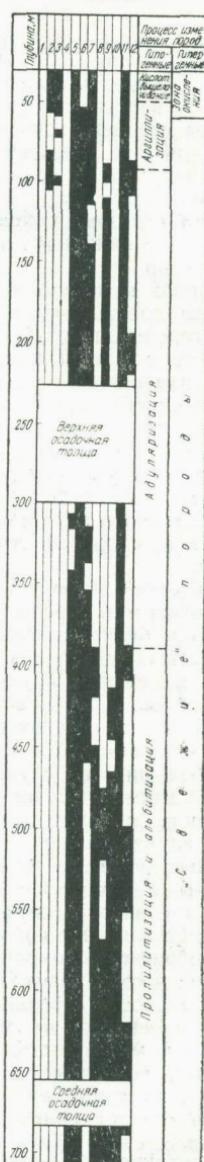
Cx6.57



Ск8. 320



Ск8.340



- | | |
|------------------------|----------------------|
| 1 Алунит | 7 Адуляр |
| 2 Каолинит (гипсаузит) | 8 Альбит |
| 3 Гидроокислы Fe | 9 Карбонат |
| 4 Опал | 10 Хлорит |
| 5 Кварц | 11 Гидрослюдя |
| 6 Перит | 12 Прометиумиллонита |

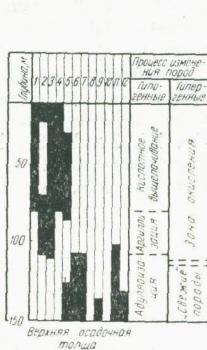
Анализ распределения обломочного материала в туфах по мощности и простирианию горизонта (рис. 3) позволил установить постепенное уменьшение роли крупнообломочных фаций пирокластов в направлении от северо-западной части горы Беганьской на юг и юго-восток. В этом же направлении убывает и количество ксеногенного материала (обломков аргиллитов и алевролитов) в туфах. Аналогичное, но не столь резко выраженное изменение размерности и состава обломков в туфах происходит и в восточном направлении.

Не менее характерно и закономерное уменьшение размерности пирокластического материала по разрезу снизу вверх, на фоне которого можно различить ритмичное чередование пачек грубообломочных туфов с более мелкозернистыми. В обоих указанных выше направлениях уменьшается не только мощность, но и количество пачек глыбовоагломератовых ксенотуфов.

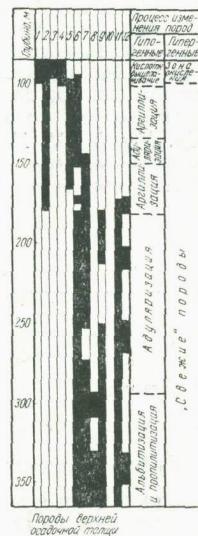
Весьма характерный разрез рассматриваемого горизонта вскрыт в скв. 239, где его мощность превышает 300 м. Здесь, в нижней части разреза, в интервале почти 100 м, наблюдается непрерывное чередование пачек литифицированных вулканических бомб и глыб с линзами крупнообломочных туфов, обильных ксеногенным материалом. В средней части разреза фиксируется еще один горизонт агломератовых туфов, который соответствует новой вспышке эксплозии. В верхах разреза, на фоне среднеобломочных туфогенных отложений, встречаются отдельные крупные вулканические глыбы, свидетельствующие о продолжавшемся довольно энергичном выбросе пирокластического материала.

При сравнении состава обломочного материала туфов верхнего горизонта с залегающими ниже отмечается более значительная роль ксеногенных литокластов, среди которых присутствуют не только породы стенок канала эксплозии (андезиты, осадочные породы), но также и материал более ранних извержений (пепловые туфы). Не менее

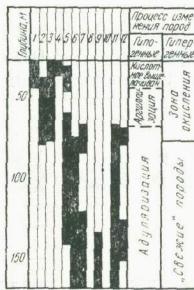
Скв. 90



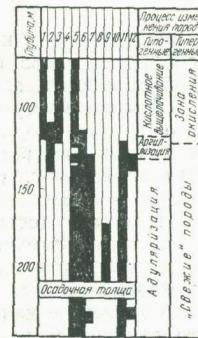
Скв. 245



Скв. 121



Скв. 210



Скв. 258

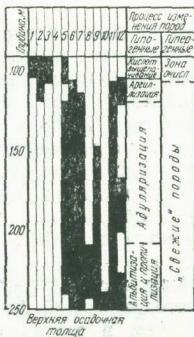


Рис. 3. Фациальные колонки верхнего туфового горизонта

характерной чертой пирокластолитов верхнего горизонта является их более крупнообломочный состав и существенная роль жерловых фаций в них.

Исследование геохимических особенностей вулканогенных пород, основанных на данных массового геохимического опробования, позволило установить, что из 44 химических элементов, которые определялись в породах, установлено только 34, при этом Si, Al, Fe установлены во всех породах в больших количествах, что устраивает возможность их статистической обработки; элементы Ca, Mg, Ti, V, Mn, Co, Ni, Zr, Y, Sr, Ba, Zn, Pb, Cu, Ag, Hg, Gd обнаружены в подавляющем большинстве проб, в количествах, достаточных для статистической обработки; элементы Mo, As, Sb, Cr, Se, Cd, Sn, Nb, W обнаружены

мический фон Mg, Ti, Mn, Y, Cu, Ag, Ba, Ga в туфах среднего горизонта больше, чем в туфах верхнего горизонта. Однако сопоставление геохимических фонов и дисперсий с помощью указанных выше критериев подтвердило превышение только геохимических фонов стронция и ванадия в туфах верхнего горизонта по сравнению со средним и, напротив, геохимического фона марганца и иттрия в туфах среднего горизонта в сравнении с верхним.

В туфах нижнего горизонта геохимический фон Ca, Mg, Ti, Zr, Ga, Zn, Pb, Cu меньше, а V, Mn больше, чем в туфах среднего и верхнего горизонтов. Только геохимический фон ртути и йода в туфах всех трех горизонтов совершенно одинаков.

Таблица 1

Величины геохимического фона химических эле-

Породы	Элементы						
	Кальций, %	Магний, %	Титан, %	Ванадий, $n \cdot 10^{-3} \%$	Марганец, $n \cdot 10^{-2} \%$	Кобальт, $n \cdot 10^{-3} \%$	Никель, $n \cdot 10^{-3} \%$
Туфы верхнего горизонта:							
окисленные	0,05	0,03	0,15	1,8	1,3	0,5	0,6
неокисленные	1,00	0,55	0,16	2,0	2,0	1,0	1,0
Верхняя осадочная толща	1,40	1,20	0,22	2,8	6,0	2,0	2,0
Туфы среднего горизонта	1,00	0,80	0,18	1,8	2,5	0,5	1,0
Средняя осадочная толща	0,03	0,42	0,20	3,0	3,0	—	1,0
Туфы нижнего горизонта	0,05	0,12	0,15	2,1	3,0	—	—
Кларки							
Кислые и изверженные породы	1,58	0,56	0,23	4,0	6,0	0,5	0,8
Глины (осадочные породы, Виноградов, 1962)	2,53	1,34	0,45	13,0	6,7	2,0	9,5

в недостаточных количествах (на пределе чувствительности анализа) в крайне небольшом числе проб, что полностью исключает возможность их статистической обработки, элементы Hf, Ce, Ge, Td, Tl, Bi, Jn, U, Th не обнаружены.

Анализ материала показал, что по микроэлементному составу туфы верхнего и среднего горизонтов весьма близки. Туфы нижнего горизонта значительно отличаются от вышележащих; в них не обнаружены барий, серебро, никель, кобальт, иттербий, хром, литий, сурьма, молибден, скандий, ниобий, кадмий и олово.

Развитие достаточно мощной коры выветривания, охватывающей верхнюю часть туфов верхнего горизонта, вызвало необходимость рассмотрения закономерностей распределения элементов раздельно — в пределах развития коры выветривания и в нижней части горизонта.

Статистическая обработка данных анализов пород позволила установить, что распределение почти всех элементов в породах согласуется с логнормальным законом и в достаточной степени неравномерное, о чем свидетельствуют величины стандартных отклонений и пределы колебаний их содержания в породах. Только распределение йода в туфах среднего и нижнего горизонтов, титана, ванадия и марганца в туфах нижнего горизонта согласуется с нормальным законом.

Из рассмотрения данных о содержании элементов в породах (табл. 1) можно заключить, что геохимический фон V, Co, Zr, Sr, Zn и Pb в туфах верхнего горизонта больше, чем в туфах среднего горизонта; геохимический фон Ca, Ni, Ba, Hg и J в туфах верхнего и среднего горизонтов одинаков, а геохи-

ментов в породах Беганьского рудного поля

Цирконий, $n \cdot 10^{-2} \%$	Иттрий, $n \cdot 10^{-3} \%$	Стронций, $n \cdot 10^{-3} \%$	Барий, $n \cdot 10^{-2} \%$	Цинк, $10^{-2} \%$	Медь, $10^{-3} \%$	Серебро, $10^{-4} \%$	Ртуть, $10^{-5} \%$	Йод, $10^{-5} \%$	Бор, $10^{-4} \%$	Галлий, $n \cdot 10^{-3} \%$	Бериллий, $n \cdot 10^{-4} \%$
2,7	1,0	4,0	3,5	0,8	3,5	1,0	1,2	2,3	2,5	1,4	1,4
3,0	1,2	4,0	3,5	1,5	3,6	1,0	0,8	2,0	2,5	1,4	0,5
3,5	2,3	6,0	4,0	1,0	4,0	1,5	0,5	2,0	7,0	9,0	2,0
2,5	1,7	2,0	3,5	1,3	3,0	1,7	1,0	2,0	2,5	1,5	1,6
1,0	—	—	—	?	?	—	—	2,0	2,0	4,5	1,7
1,5	Следы	—	—	0,5	1,0	0,7	—	2,0	2,5	4,0	1,0
2,0	2,0	3,0	8,3	0,6	2,0	3,0	0,15	0,4	4,0	15,3	3,0
2,0	3,0	45,0	8,0	0,8	2,0	5,7	0,10	4,0	10,0	100,0	3,0

В целом, для всех горизонтов вулканогенных пород геохимический фон Ca, Ti, V, Mn, Ni, Y, Ba, Cu, Yb, Ga, Be меньше кларка, Ni, Zr, Sr, Zn, Pb, Ag и Hg больше кларка, а Mg и Co примерно равен кларку в соответствующих породах.

Развитие процессов гипергенеза в верхних частях разреза существенно нарушило первичные распределения в породах Mg, Ca, Mn, Co, Ni, Zn, Ag и Hg.

Осадочные породы

В разрезе доробратовской свиты осадочные образования занимают резко подчиненное значение и представлены двумя пачками осадочных пород, известных на месторождении как средняя и верхняя осадочные толщи. Формирование этих толщ пород протекало в условиях прекращения вулканической деятельности и в соответствии с этим каждая из них своим положением в разрезе разграничивает продукты различных этапов эксплозий: нижняя (средняя толща) залегает между нижним и средним горизонтами пирокластолитов, а верхняя — между средним и верхним.

Средняя осадочная толща представлена пирокласто-осадочными и осадочно-пирокластическими образованиями, среди которых ведущая роль принадлежит псаммитовым разностям. Мощность толщи около 30 м и, видимо, весьма невыдержанна. Нижняя часть и верх толщи сложены туфопесчаниками и туфогравелитами, образующими ритмичное переслаивание друг с другом и изредка



с маломощными прослойками туфоалевритов. Средняя часть толщи (около 10 м мощности) сложена массивными, неслоистыми и весьма неравномернозернистыми туффитами псаммитово-гравийной структуры, переходящими иногда в типичные туфы.

Пирокласто-осадочные образования характеризуются неравномерной зернистостью обломочного материала, в состав которого входят обломки эфузивных пород кислого и андезитового ряда (20—40%), угловатые и реже заметно окатанные зерна кварца (25—35%), обломки аргиллитов (15—25%), зерна полевых шпатов (15—20%) и чешуйки слюдистых минералов (мусковит, биотит, хлорит). В самой верхней части разреза толщи отмечается прослой среднезернистых олигомиктовых (кварц-полевошпатовых) песчаников с глинистым цементом. Порода отличается более равномерной зернистостью и лучшей окатанностью обломочного материала.

Цемент в туфопесчаниках и туфогравелитах в большинстве случаев базальный, иногда поровый и регенерационный, по составу — неоднородный, смешанный, с преобладанием глинистого (каолин, галлуазит, реже гидрослюд). Местами наблюдается карбонатный и кварцевый.

Туффиты состоят из слабоокатанных и неокатанных зерен и обломков вулканических пород. Количество вулканомиктного материала непостоянно и колеблется в пределах 60—90%. Кроме него в виде обломков наблюдаются аргиллиты, окатанные зерна кварцитов, песчаников и реже других пород. Цементирующая масса в большинстве своем представлена переотложенным туфогенным материалом, обычно разложенным и превращенным в глинистую массу (гидрослюд, каолинит).

Под влиянием гидротермально-метаморфических процессов кластические зерна полевых шпатов замещаются альбитом или адуляром, иногда карбонатом. Цементирующая масса, состоящая в основном из глинистого вещества с примесью мельчайших частиц гидратизированных слюд, замещается микрозернистым агрегатом кварца или идиоморфнозернистого адуляра, к которым нередко примешивается карбонат (кальцит и сидерит).

Коррелятивная ассоциация акцессориев пород средней осадочной толщи выглядит следующим образом (по убыванию): циркон, рутил, корунд, гранат; характерно присутствие значительных количеств мусковита. Важным признаком является присутствие эгирина, рибекита и арфведсонита, а также преобладание среди цирконов бесцветных разностей, не содержащих включений.

Верхняя осадочная толща, перекрывающая средний горизонт туфов, в пределах рудного поля имеет мощность от 0 до 90 м. Книзу она постепенно переходит в пелитовые туфы среднего горизонта, тогда как кровля ее почти повсеместно несет ясные следы интенсивного размытия.

Строение этой толщи достаточно сложное, ее сводный разрез включает в себя 5 литологически отличных пачек пород (рис. 4), мощность и фациальный состав которых заметно меняются на различных участках рудного поля.

1. В основании толщи залегает маломощная (до 15 м) пачка псаммито-псефитовых вулканомиктных, с прослойками существенно кварцевых песчаников. По составу кварцевые песчаники относятся к олигомиктовым и реже к почти мономинеральным разностям. Обломочный материал представлен окатанными зернами кварца (85—95%), полевых шпатов (5—15%) и мелкими обломками пород (1—2%). Обычным является присутствие пирита и углистых включений.

Вулканомиктные псаммито-псефитовые песчаники отличаются заметной угловатостью обломков и большим разнообразием их состава. Ведущая роль принадлежит кварцу (55—70%) и полевому шпату (15—20%), в подчиненном количестве присутствуют обломки эфузивов (5—15%), кварцитовидных пород (до 10%) и аргиллитов.

Цементирующая масса в обеих разновидностях представлена глинистым материалом (монтмориллонит и каолинит с примесью галлуазита), содержащим в переменных количествах алевритистые частицы кварца, слюд и обуглившихся растительных остатков. Структура цемента базальная.

2. На псаммито-псефитовых песчаниках, а там, где они отсутствуют, — непосредственно на пепловых туфах среднего горизонта, залегает пачка тонкопеп-

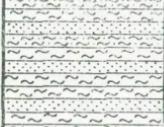
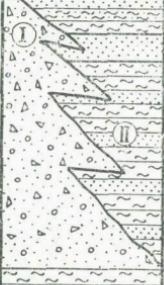
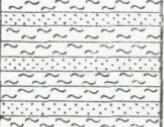
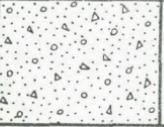
Возраст	Литологиче- ская колонка	Мощность, м	Описание пород
		5-15	Псаммитовые песчаники, гравийные конгломераты
		30-40	Тонкое переслаивание аргиллитов и алевролитов с редкими прослоями псаммитовых песчаников
N ₁ днр		25-40	<p>① Вулканомиктовые псаммитовые песчаники и алевролиты</p> <p>② Переслаивание мощных прослоев псаммитово-гравийных песчаников с прослоями алевролитов и аргиллитов.</p>
		5-20	Тонкое переслаивание алевролитов, аргиллитов с редкими прослоями псаммитовых песчаников.
		5-10	Псаммитовые и гравийные вулканомиктовые песчаники, кварц-полевошпатовые песчаники.

Рис. 4. Литологический разрез верхней осадочной толщи

реслаивающихся аргиллитов, алевролитов и мелкозернистых песчаников мощностью до 20 м.

Количество обломочного материала в этих породах весьма непостоянно и изменяется от первых процентов (в аргиллитах) до 70—80% (в песчанистых прослоях). Он характеризуется плохой сортировкой и низкой степенью окатанности. Песчаники этой пачки состоят из кварца (70—90%), полевых шпатов (10—15%) и слюды (мусковит, реже биотит — 5—10%).

Цементирующий материал представлен гидрослюдистым веществом с примесью растительных остатков и пылеватого пирита. Строение цемента в песч-

никах базальное. В алевролитах обычна примесь псаммитовых частиц до 30%, которые представлены угловатыми зернами тех же минералов, а также хлоритом и глауконитом. Глинистый материал аргиллитов представлен галлуазитом, гидрослюдой, каолинитом и отчасти монтмориллонитом. Постоянно наблюдается примесь алевритовых (10—20%) и псаммитовых (до 5%) частиц.

3. Выше по разрезу прослеживается пачка пород, представленная в западной части вулкано-терригенными образованиями, фациально переходящими к востоку в нормально-осадочные породы. Мощность этой пачки весьма непостоянна и изменяется от 40 м (в западной части района) до полного выклинивания (на востоке).

Вулкано-терригенные отложения представляют собой плотные породы с резко выраженным неравномерным (по крупности, составу и количеству) распределением обломочного материала. Обломочный материал представлен окатанными обломками пород (до 70%), зернами кварца (15—25%), полевых шпатов (5—10%) и редкими чешуйками слюды (мусковит).

Цементирующий материал представлен почти однородной глинистой массой, состоящей из галлуазита и каолинита с примесью гидрослюды. Тип цемента — базальный.

В восточной части породы описываемой пачки представлены переслаиванием неравномернозернистых (псаммито-гравийных) песчаников с прослойями алевролитов и аргиллитов. Макроскопически это плотные, в значительной степени литифицированные породы с хорошо выраженной слоистостью, обусловленной чередованием темных (обогащенных углистым веществом) и светлых прослоев.

Песчаники по составу олигомиктовые, состоят из окатанных зерен кварца (75—85%), полевого шпата (15—20%), чешуек светлой слюды (до 10%) и хлорита. Цемент гидрослюдистый, с примесью каолинита и мелкой пылеватой вкрапленностью пирита.

Алевролиты и аргиллиты почти всегда содержат примесь песчанистого материала (до 30%), который, как и алевритистые частицы в основном представлен кварцем. Присутствуют также единичные чешуйки слюды (мусковит, иногда биотит и хлорит). В составе глинистой части помимо гидрослюды устанавливается галлуазит и монтмориллонит.

4. Выше по разрезу осадки постепенно, путем ритмичного переслаивания, сменяются пачкой тонкослоистых пород, состоящих из чередования прослойков пелитового, алевролитового и мелкопсаммитового состава. Мощность пачки колеблется от 30—40 м до полного выклинивания, вследствие размыва ее в пределах отдельных приподнятых блоков.

Макроскопически — это плотные, слоистые породы темно-серого цвета.

Обломочный материал, количество которого обычно не превышает 25—30%, представлен в основном кварцем (90%) и единичными обломками зерен полевого шпата. Углистое вещество находится в тонкодисперсном состоянии или в виде угловатых обломков (10—15%). В виде единичных знаков в глинистой массе отмечаются хлорит, глауконит и слюды (биотит и мусковит). Пирит в виде скоплений и единичных зерен часто приурочен к границам слоев.

5. Пачка псаммито-псефитовых отложений, развитых на отдельных, вытянутых в виде ветвящейся полосы участках в центральной части месторождения, несогласно залегает на подстилающих породах. Она имеет в сечении линзовидную форму при максимальной мощности в 15 м. В ее основании залегает гравийный песчаник, переходящий вверх по разрезу в более мелкозернистый. Реже в основании встречаются прослои гравийного конгломератовидного галечника. Породы обычно слабосементированы. В составе песчаников преобладают окатанные зерна кварца (до 70%) и полевого шпата (15—20%). Существенную роль играют песчанистые обломки пород (10—15%), среди которых преобладают эфузивы и агрегатные зерна кварца (кварцит). Для песчаников характерна слоистость (в том числе косая) и хорошая отсортированность материала в пределах прослоев. Цемент поровый, местами базальный, в основном, глинистый, каолинитово-гидрослюдистый, иногда карбонатный.

В грубозернистых песчано-гравийных отложениях обломочный материал плохо сортирован и представлен в основном окатанными зернами и обломками

кварцевого состава (до 70%). Реже присутствуют обломки полевых шпатов, эфузивных пород, аргиллитов и угловатые обломки пепловых туфов. Цемент поровый или базальтый, состоит из глинистого вещества, в котором установлены гидрослюды, галлуазит и мелкие зерна глауконита.

Минеральный состав тяжелых фракций пород верхней осадочной толщи характеризуется большим разнообразием. Коррелятивная ассоциация для этой толщи включает следующие минералы (по убыванию количества): циркон, гранат, рутил, турмалин, апатит, анатаз, сфен, а также корунд, брукит, монацит и роговая обманка, которые не встречаются среди тяжелых минералов других толщ. Кроме того, циркон, гранат и турмалин имеют типоморфные особенности, которые можно отнести к разряду коррелятивных признаков. Так, для цирконов характерно зональное строение, обилие включений и почти полное отсутствие следов окатанности. Для гранатов — неоднородность зерен, отличающихся цветом, преломлением и удельным весом, а для турмалинов — разнообразие кристаллографических форм и ярко-зеленая окраска.

Микроэлементный состав осадочных пород достаточно обширный и отличается от состава туфовых горизонтов только тем, что в них не обнаружены ниобий, вольфрам и фосфор.

Породы средней осадочной толщи резко отличаются от пород верхней толщи по неустановленным в них элементам (медь, серебро, молибден, сурьма, кадмий, олово, хром, бериллий, литий и скандий). Кроме того, геохимический фон Ca, Mg, Ti, Mn, Ni, Zr, J в породах верхней осадочной толщи значительно больше, чем в средней осадочной толще, а ванадия, напротив, несколько меньше (см. табл. 1). Только геохимический фон ртути в осадочных породах остается постоянным. В целом значения геохимических фонов элементов в средней и верхней осадочных толщах соответственно ближе стоят к кларкам кислых изверженных пород и песчано-глинистых осадков, что вполне согласуется с их вещественным составом и механизмом образования.

Весьма характерны также различия в содержании йода в описываемых породах, что следует объяснить указанными отличиями их вещественного состава, обилием распыленного органического материала в породах верхней осадочной толщи, а возможно и различной степенью солености бассейнов осадконакопления (Гуляева, Иткина, 1962).

Суммируя приведенные сведения о вулканогенных и осадочных образованиях рудного поля, следует отметить, что формирование их проходило в условиях интенсивной вулканической и тектонической деятельности. Основу разреза доборатовских отложений составляют вулканогенные продукты, исключительное преобладание в которых кислого взрывного материала свидетельствует о большой насыщенности магмы в очаге летучими компонентами (Ритман, 1964; Шрок, 1950; Набоко, 1959, 1962 и др.).

Характер и последовательность отложения рассмотренных образований позволяет фиксировать не только два различных по своей продолжительности перерыва в вулканической деятельности, но и ряд импульсов (вспышек), имевших место в период накопления каждого из горизонтов туфов.

Менее значительный перерыв соответствует времени накопления средней осадочной толщи. Более продолжительный перерыв в вулканической деятельности устанавливается после извержения, давшего материал для среднего горизонта туфов и завершившегося выбросом огромной массы пепла. Отложение последнего, видимо, продолжалось и после прекращения взрывозии, насытившей окружающие водные бассейны взвесями пепловых частиц. Последние продолжали отлагаться вместе с иллистыми фракциями осадков верхней толщи, обусловливая в них четкую ритмичную полосчатость. Напряженность тектонического режима в этот межэруптивный период отразилась в особенностях строения и фациальном составе верхней осадочной толщи.

Изучение строения разреза верхнего горизонта туфогенных пород позволяет согласиться с мнением предшествующих исследователей (Kuīhay, 1936; Фишkin, 1954; Малеев, 1964) о принадлежности этих отложений к вулканической постройке, центром которой являлся вулкан горы Косино. Взаимоотношение липарито-дацитов, слагающих эту гору и ее окрестности, с пирокластолитами верхнего горизонта говорит о более позднем излиянии лавовых масс.

В результате жерловина вулкана оказалась прочно закупоренной колонной массивных вулканических пород, труднопроницаемых для отделяющихся из очага эманаций. Последующая деятельность очага свелась к выделению газо-гидротерм, которые находили себе пути для движения вверх сквозь поры и нарушения окружающих пород.

Пачки вулканогенных пород, установленные в более высоких горизонтах стратиграфического разреза Чоп-Мукачевской впадины, следует считать продуктами деятельности других вулканических центров, продолжавших функционировать в постдорбратовское время.

Структура рудного поля

Основной структурной единицей в пределах рудного поля является Беганьская брахиантеклиналь поперечного изгиба (В. П. Теплов, 1967 г.), простирающаяся с юго-востока на северо-запад. Серия продольных разрывов придает ей облик горст-антеклинали, тогда как поперечные разбивают структуру на отдельные, смешанные относительно друг друга блоки (рис. 5). В целом структура обладает слабо выраженной асимметричностью с более пологим ($4-6^\circ$) северо-восточным крылом и крутым ($10-12^\circ$) юго-западным. По мере удаления от осевой поверхности крылья складки выполняются. Ширина складки (около 1200 м), определяемая положением крайних осепродольных разломов примерно равна глубине залегания пород нижнего структурного этажа (рис. 6), что может служить косвенным подтверждением ее принадлежности к структурам поперечного изгиба (Гзовский, 1963).

Зона Велико-Беганьского разлома, ограничивающая структуру с северо-востока, имеет простижение СЗ 300° и четко определяется по различию разрезов поднятого и опущенного крыльев, геофизическим данным и приуроченности к ней центров излияний эфузивных пород. Роль северо-западного шва горста принадлежит Главному продольному разлому, состоящему из отдельных ступенчато расположенных фрагментов, заключенных между поперечными сбросами. В верхнем структурном этаже эта зона имеет сложное строение и выражена участками повышенной трещиноватости и серией сближенных разрывов с крутым северо-восточным падением. В северо-западной части рудного поля эти разрывы образуют систему ступенчатых взбросов, а в районе юго-западного склона горы Беганьской ограничивают узкие грабены, вырождающиеся вблизи поперечных разрывов.

Почти параллельно зоне Главного продольного разлома, в районе перехода от крыла к своду антиклинали, прослеживается ряд кулисообразно расположенных нормальных сбросов, падающих на юго-запад под углом $45-50^\circ$. Эти сбросы вмещают главную барит-полиметаллическую рудную зону месторождения и оперены со стороны висячего бока мелкими рудными трещинами.

Система поперечных разломов, в большинстве своем унаследованных и лишь частично возникших в связи с эruptивными центрами, разбивает складку на отдельные блоки, а также ограничивает осепродольные нарушения, обусловливавшие их кулисообразное расположение. Особую группу составляют диагональные по отношению к оси складки нарушения. Часть из них сосредоточена на северо-восточном фланге рудного поля. Мелкие разломы этого же простириания, несущие барит-полиметаллическое оруденение, расположены на крыле антиклинали в районе юго-западной оконечности горы Беганьской.

Главными факторами, обусловившими возникновение структуры рудного поля, видимо, следует считать дифференциальные вертикально направленные движения блоков нижнего структурного этажа по ограничивающим их разломам. Эти движения сопровождались интенсивной эксплозивной вулканической деятельностью, приводившей к быстрому накоплению мощных толщ пирокластов, которые последовательно вовлекались в процесс складкообразования. Не-сомненно также влияние собственно вулканических разрывных структур.

Имеющийся фактический материал позволяет достоверно проследить историю развития структуры рудного поля (начиная со времени накопления пород верхнего осадочного горизонта) и наметить два основных этапа. Один — до-

верхнетуфовый, заключительный, период которого охватывает время накопления пород верхнего осадочного горизонта, и второй — послеверхнетуфовый.

Доверхнетуфовый этап, по имеющимся материалам, может быть достоверно охарактеризован только с момента начала накопления пород верхнего осадочного горизонта.

К этому времени, как результат развития нижнего структурного этажа и интенсивной вулканической деятельности в неогене, уже существовала струк-

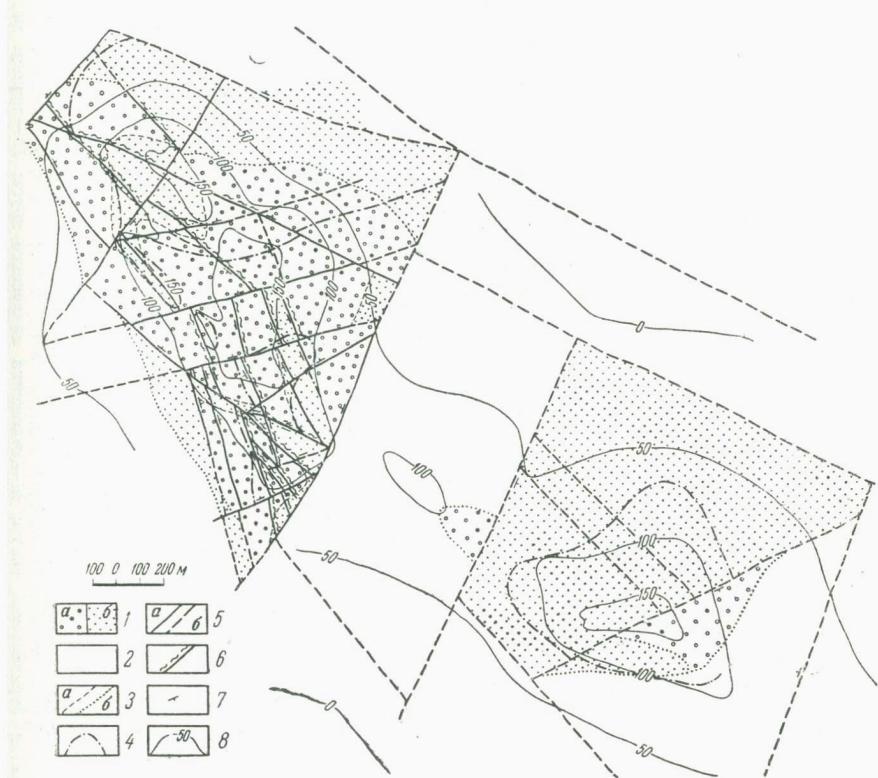


Рис. 5. Геолого-структурная карта Беганьского рудного поля

1 — фация вторичных кварцитов (*а* — микрокварциты, *б* — опалиты); 2 — другие фации измененных пород (аргиллизация, адуляризация, пропилитизация); 3 — границы распространения различных типов измененных пород (*а* — достоверные, *б* — предполагаемые); 4 — контур алюнитовой залежи с содержанием алюнита более 5%; 5 — разрывные нарушения (*а* — достоверные, *б* — предполагаемые); 6 — разломы или их участки, вмещающие барит-полиметаллические рудные тела; 7 — направление падения разломов; 8 — изолинии поверхности отложений доробратовской свиты

турная решетка, сильно отразившаяся на характере распределения осадков. Главной особенностью этого этапа являются разнонаправленные перемещения отдельных блоков, ограниченных унаследованными от нижнего структурного этажа разломами, явившимися конседиментационными по отношению к верхнему осадочному горизонту. Анализ мощностей в пределах каждого блока позволяет утверждать, что линии этих разломов являются пограничными для зон распределения осадков различной мощности, а в ряде случаев и различных фаций. Наибольшее относительное опускание в пределах изученного участка испытали центральные блоки, тогда как для северных и южных характерно

ЮЗ

гора Косинская

гора Беганьская

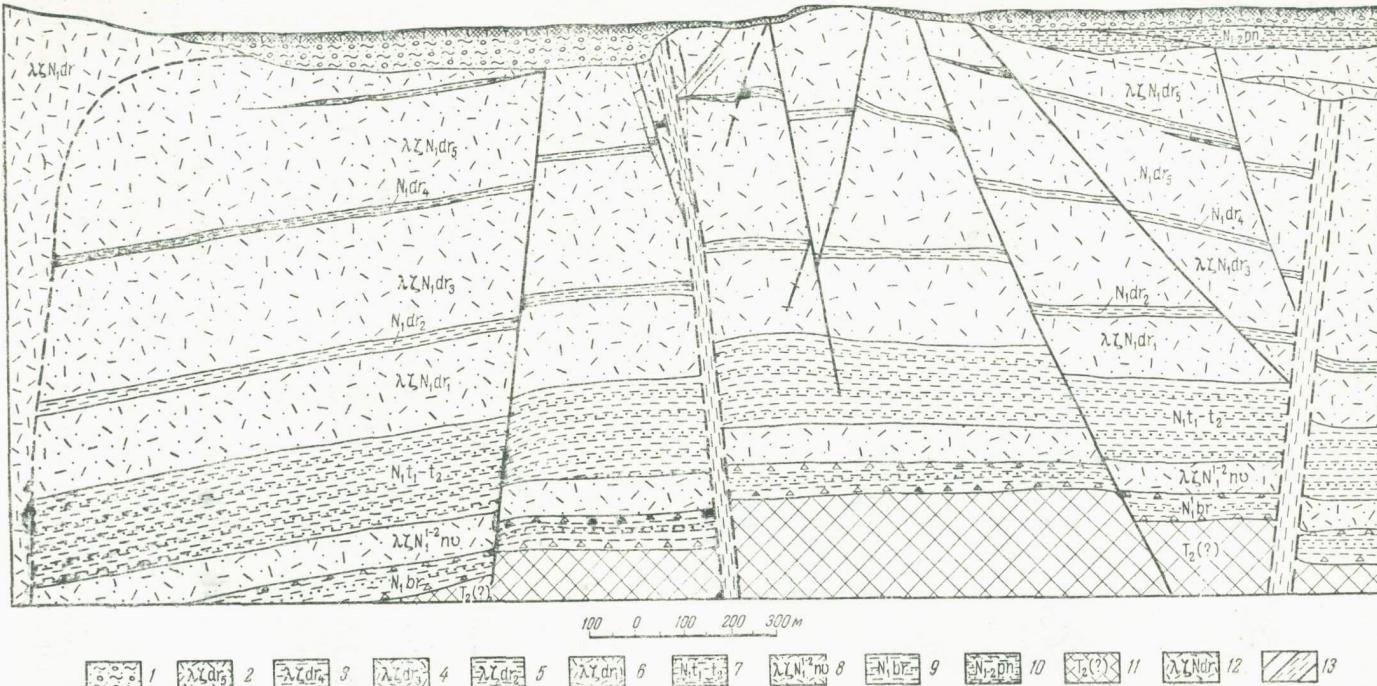


Рис. 6. Геологический разрез через северную часть месторождения

1 — наносы; отложения доробратовской свиты (2—6); 2 — верхний горизонт липаритовых туфов; 3 — верхняя осадочная толща; 4 — средний горизонт липаритовых туфов; 5 — средняя осадочная толща; 6 — нижний горизонт липаритовых туфов; 7 — нижняя осадочная толща; 8 — отложения новоселицкой свиты; 9 — отложения буркаловской свиты; 10 — отложения наклонного яруса; 11 — породы мезозойского (?) фундамента; 12 — липарито-дациты; 13 — разрывные нарушения

относительное поднятие, вплоть до выведения отдельных блоков на поверхность и частичного или полного размыва пород верхнего осадочного горизонта.

Послеверхнетуфовый этап охватывает время, соответствующее накоплению материала верхнего горизонта туфов и всей дальнейшей истории формирования структуры рудного поля.

Тот факт, что оруденение, преимущественно размещенное в породах верхнего туфового горизонта, несет следы воздействия пострудной тектоники, позволяет выделить здесь две фазы: дорудную и пострудную.

Дорудная фаза соответствует отрезку времени от начала накопления пород верхнего горизонта туфов до конца процесса гипогенного рудообразования. В целом эта фаза знаменуется поднятием участка, приведшим в конечном итоге к формированию складки поперечного изгиба.

Особенностью Беганьского рудного поля является то, что к началу формирования складки в верхнем структурном этаже участок был разбит на отдельные мелкие блоки. Это привело к тому, что разломы в толще туфов верхнего горизонта почти полностью унаследовали структурный план деверхнетуфового этапа, и движения по продольным и поперечным разломам начались практически одновременно. Только этим можно объяснить факты ограничения продольных разрывов поперечными. Тем не менее основные движения в дорудную фазу происходили по продольным разломам, о чем свидетельствует общее тектоническое поле напряжений, реконструированное на основании анализа мелкой трещиноватости (рис. 7)¹.

Ориентировка осей главных нормальных напряжений в дорудную фазу отвечает стадии образования осепродольных разрывов в складке поперечного изгиба, каковыми в пределах рудного поля являлись зоны Главного продольного и, видимо, Велико-Беганьского разломов. Рудовмещающие разрывы образовались в месте перехода от крыла к своду и разрастались сверху вниз по мере роста складки.

Осенепродольные разломы, как и нормальные сбросы, вмещающие оруденение, находясь в области растяжения, возникли первоначально как сколы, в ходе роста складки приобрели характерные черты отрывов.

Поперечные разломы в дорудную фазу играли менее активную роль. Разорвав породы верхнего туфового горизонта по направлениям, унаследованным от более древнего структурного плана, они выполняли функции экранирующих поверхностей в момент образования продольных разрывов. Это отчетливо видно при рассмотрении морфологии продольных разрывов и заключенных в них рудных тел, которые нигде не пересекают поперечные разломы и на подходе к ним образуют раздувы или ветвятся и выклиниваются. Последнее может являться свидетельством того, что образование продольных нарушений происходило непосредственно перед рудообразованием и продолжалось одновременно с отложением руд.

Диагональные разломы впервые возникают, по-видимому, только в дорудную фазу. Многие из них несут барит-полиметаллическое оруденение, в то же время оказывая в некоторых случаях (юго-западный склон горы Беганьской) экранирующее воздействие на продольные разрывы. Известно, что разрывы такой ориентировки, часто отмечаемые в природных условиях, не возникают при моделировании складок поперечного изгиба, их образование М. В. Гзовский (1963) склонен рассматривать как результат взаимодействия различных полей напряжений при наличии повышенного горизонтального сжатия.

Реконструкция поля напряжения в непосредственной близости от диагонального разлома (см. рис. 7, A) позволяет допускать здесь наличие именно таких условий. Подвижками по диагональному разлому в условиях сжатия объясняется ориентировка оперяющих его рудоносных трещин и отсутствие руды в самом диагональном нарушении.

Заключительные моменты дорудной фазы тектонического развития сопровождались газово-гидротермальной деятельностью, с которой связано барит-полиметаллическое и алюнитовое оруденение. Характер полей напряжений

¹ Реконструкция тектонического поля напряжения проведена по методике М. В. Гзовского (1954, 1963), а обработка массовых замеров мелкой трещиноватости — по методике А. Б. Вистелиуса (1958).

в этот момент предопределил раскрытие осепродольных взбросов и нормальных сбросов, в силу чего именно к ним приурочены барит-полиметаллические руды и максимальные концентрации алюнита.

Пострудная фаза, являясь в общих чертах дальнейшей закономерной стадией развития складки поперечного изгиба, что фиксируется характером полей напряжений (см. рис. 7, Б), выразилась в преобладающих движениях по поперечным разрывам и появлении мелких пострудных нарушений, смещающих

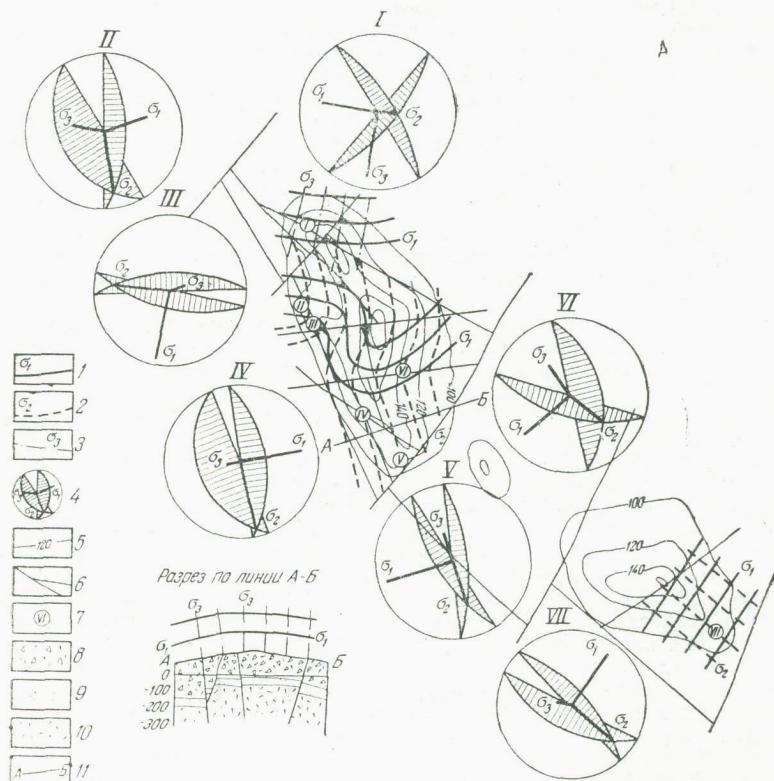


Рис. 7. Тектонические поля напряжений

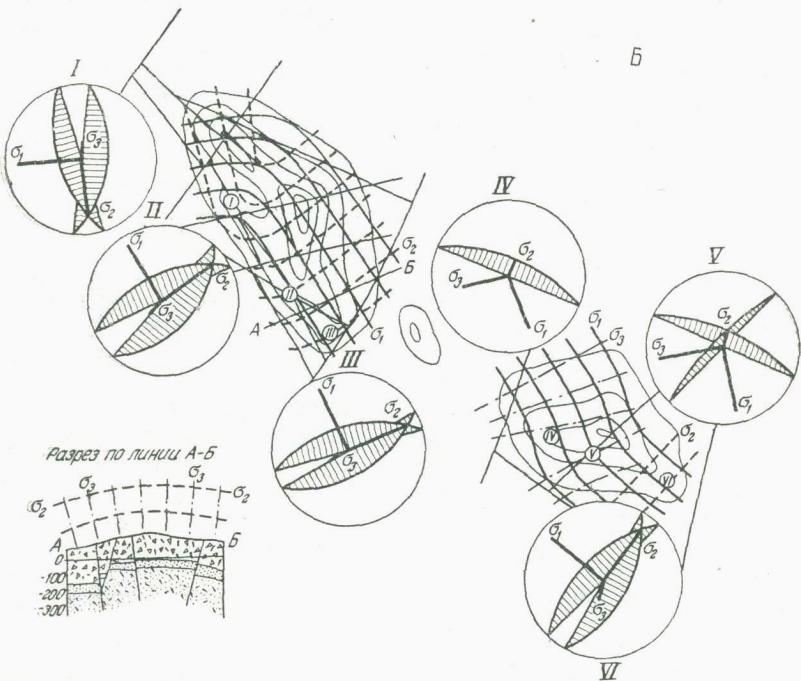
1 — траектории осей максимальных главных нормальных напряжений; 2 — траектории осей минимальных главных нормальных напряжений; 3 — ориентиров мелкой трещиноватости; 5 — изогипсы кровли коренных пород; 6 — разрывы горизонт туфов; 9 — верхняя осадочная толща; 10 — с

баритовые жилы. Менее значительные подвижки по осепродольным разломам привели к деформации баритовых рудных тел на отдельных участках.

Таким образом, значительные блоковые движения и интенсивная вулканическая деятельность предопределили облик современной структуры рудного поля. Дифференциальные перемещения отдельных блоков привели к образованию локальной антиклинали поперечного изгиба, особенности строения которой (изменение мощностей и фаций пород от свода к крыльям, их разрывы в свободной части, наличие конседиментационных разрывов и др.) позволяют относить ее к идиоморфной складчатости (Белоусов, 1962).

ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА И СТРОЕНИЯ ГИДРОТЕРМАЛЬНО ИЗМЕНЕННЫХ ПОРОД

Под влиянием газово-гидротермальной поствулканической деятельности, сменившей период активного вулканизма, происходит глубокое преобразование минерального вещества пирокластических толщ. Возникающие в ходе процесса ассоциации метасоматических минералов своим положением в пространстве отражают закономерное изменение физико-химических условий метаморфизма пород, которое является функцией состава и состояния поствулканических эманаций, с одной стороны, и ряда геологических факторов (литология, тектоника, глубинность и т. д.) — с другой. В близповерхностных условиях в резуль-



в дорудную (А) и послерудную (Б) фазы

траектории осей промежуточных главных нормальных напряжений; 3 — траектории осей максимальных главных нормальных напряжений; 4 — траектории осей минимальных главных нормальных напряжений; 5 — сопряженных сколовых трещин в точке массового замера нарушения; 7 — точки массового замера мелкой трещиноватости; 8 — верхний горизонт туфов; 11 — линия разреза

тате контакта ювенильных сероводородных эманаций с кислородом атмосферы образуются фации сольфатарно измененных пород, одной из разновидностей которых являются алюнитсодержащие.

Характер взаимоотношения новообразований с веществом первичных пород указывает на решительное преобладание процессов метасоматоза при метасоматическом минералообразовании, которое сопровождалось изменением химического состава пород при сохранении многих структурно-морфологических особенностей минеральных агрегатов. Главными минералами новообразованиями на примере Беганьского месторождения (табл. 2) являются (в порядке распро-

Таблица 2

Минералы	Гидрофильные элементы			Сульфиды			Оксислы и гидроокислы			Силикаты		
	Серебро	Золото	Сероди	Халькозин Пирротин Кордимерит Галенит Арсенит Сулфарит Гидроксит Киноварь Уанджевит Антиimonит Пидит Марказит Мельниковит Борнит Арсенопирит Будонит Простит Пиццианит Темпассит Нодуно Гематит Ильменит Шпинель Магнетит Хромит Хальцедон Опала Тридиамит Рутил Анатаз Гематит Лимонит Диаспур Берилл Гранат Циркон Сфен Аистенит Силимонацит Стадлерит Гидросиликат Пидексены Амфиболит Каолинит Диккийт Галлюзит Биотит Мусковит Гидрослюдя Монтмориллонит Альбумин Хлорит Калишпаты Плагиоклазы Моначит Алантит Видахит Кальцит Сидерит Анкерит Магдохит Азурит Барит Альбит Флюорит Кварцаты	Сульфаты	Гидроокислы	Сульфосоли	Гидроокислы	Сульфиды	Гидроокислы	Сульфаты	Гидроокислы
Первичные							?					
Гидротермально-метаморфические	?			■■■■■	■■■■■	■■■■■	■■■■■	■■■■■	■■■■■	■■■■■	■■■■■	■■■■■
Гипергенные	■■■■■	■■■■■	■■■■■	■■■■■	■■■■■	■■■■■	■■■■■	■■■■■	■■■■■	■■■■■	■■■■■	■■■■■

М и н е р а л ы

— главные, ■ — второстепенные, ■■ — редкие, ■■■ — очень редкие и акцессорные



— второстепенные

■ — редкие

■■ — очень редкие и акцессорные

страненности): 1) глинистые минералы (гидрослюдя, каолинит, монтмориллонит, бейделлит); 2) минералы группы кремнезема (микрокристаллический кварц, опал, халцедон); 3) адуляр; 4) пирит; 5) альбит; 6) алунит; 7) гидроокислы железа; 8) карбонаты (кальцит — сидерит); 9) хлорит; 10) сульфиды полиметаллов (сфалерит, галенит, халькопирит и др.). С точки зрения приуроченности минералов к определенным частям разреза месторождения, можно подразделить их на сквозные, встречающиеся по всему разрезу пород, и локальные, приуроченные к определенным его участкам. К первым относятся кварц и глинистые минералы, среди которых наиболее широко развиты гидрослюды, а также пирит, который лишь в приповерхностных участках разреза вытесняется гидроокислями железа. Локальное распространение имеют опал, алунит, адуляр, хлорит, отчасти карбонаты, а также гидроокислы железа, встречающиеся лишь в самых верхних частях разреза.

Локализация тех или иных минералов и их ассоциаций определяется не стратиграфической принадлежностью или составом исходных пород, а главным образом особенностями происходящих в них гидротермально-метаморфических процессов. Сказанное касается прежде всего главных представителей пород стратиграфической колонки месторождений — пирокластических отложений, исходный состав, строение и фильтрационные свойства которых в общем случае довольно однообразны. В меньшей мере это может быть отнесено к пачкам осадочных пород (верхняя и средняя осадочные толщи), в которых преобразования, в силу их специфики строения, состава и свойств, обычно менее значительны и весьма неравномерны. Это, с учетом незначительной роли нормально-осадочных образований в разрезе месторождения, позволяет при установлении общих закономерностей метаморфизма пород пренебрегать степенью и характером их измененности, не принимая во внимание их экранирующее влияние на пути циркуляции гидротерм.

Не меньшее значение в локализации минеральных новообразований в породах имеет положение их относительно тектонически нарушенных зон, как участков, которые контролируют пути движения метаморфизующих растворов.

Распределение метаморфогенных минералов и их ассоциаций в разрезе месторождения изучены по многочисленным скважинам, что дало возможность установить общую для всех пород последовательность смены ассоциаций (снизу вверх):

1. Микрокварц + гидрослюдя + монтмориллонит (бейделлит) + альбит + пирит + хлорит + карбонат.

2. Микрокварц + гидрослюдя + монтмориллонит (бейделлит) + адуляр + пирит + карбонат.

3. Микрокварц + гидрослюдя + монтмориллонит (бейделлит) + пирит + каолинит.

4. Микрокварц (или опал) + алунит (или каолинит) + пирит (или гидроокислы железа).

Такое закономерное расположение в пространстве ассоциаций новообразованных метасоматических минералов, представляющих собой разные степени замещения исходных пород, можно рассматривать как вертикальную метасоматическую зональность (Коржинский, 1960, 1961 и др.). Участки разреза, представленные одноименными ассоциациями новообразованных минералов, объединяются в естественные зоны однотипных процессов изменения пород (т. е. метасоматические зоны), а возникающие в этих условиях породы являются метасоматическими фациями (Коржинский, 1951, 1953, 1960 и др.; Жариков, 1959). Сочетания фаций в вертикальном разрезе составляют метасоматическую колонку, представленную последовательно сменяющими друг друга фациями пропилитизированных (1), адуляризованных (2), аргиллизованных (3) пород и фацией вторичных кварцитов (4) и отражающую постепенное изменение физико-химических условий гидротермального минералообразования по мере продвижения метаморфизующих растворов к поверхности. Указанная зональность измененных пород выдерживается на всей площади рудного поля.

Наряду с вертикальной зональностью на месторождении намечается также являющаяся ее отражением горизонтальная зональность, которая хорошо видна на структурно-фациальной карте и разрезе рудного поля (рис. 5, 8).

Таковы общие закономерности соотношения зон (фаций) гидротермально измененных пород на Беганьском месторождении; они вполне согласуются с установленными для многих месторождений вторичных кварцитов, формирование которых происходило в приповерхностных условиях (Наковник, 1954,

3

В.

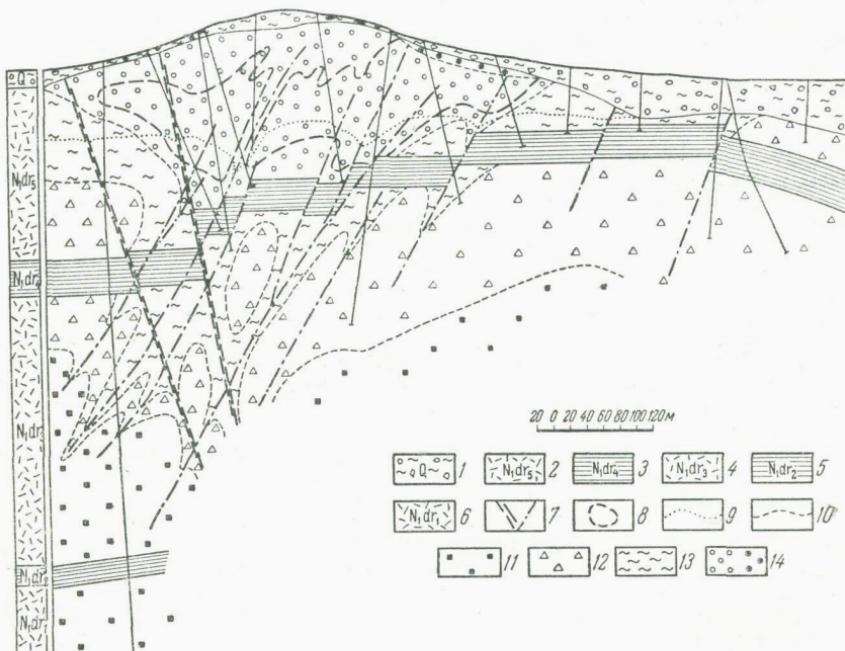


Рис. 8. Разрез гидротермально измененных пород Беганьского рудного поля по разведочной линии i—i

1 — наносы; 2 — верхний горизонт туфов; 3 — верхняя осадочная толща; 4 — средний горизонт туфов; 5 — средняя осадочная толща; 6 — нижний горизонт туфов; 7 — разрывные нарушения; 8 — контур альунитовой залежи (по 5%); 9 — граница зоны окисления; 10 — границы между фациями. Фации измененных пород: 11 — пропилитизированных; 12 — адularиизированных; 13 — аргиллизированных; 14 — вторичных кварцитов N₁dr₅ — верхний горизонт туфов; N₁dr₃ — средний горизонт туфов; N₁dr₁ — нижний горизонт туфов

1956, 1964; Коржинский, 1953, 1960, 1961 и др.; Набоко, 1959, 1963, 1964; Власов, 1958₁, 1958₂, 1961 и др.).

Несколько слов о применяемой нами терминологии. Термины «фация» и «зона» соответствуют понятиям, изложенным в теоретических работах Д. С. Коржинского (1951, 1953). Под «пропилитизацией» подразумевается комплекс соответствующих гидротермально метасоматических преобразований пород в понимании Н. И. Наковника (1954, 1964) применительно к кислым вулканическим продуктам. Строго говоря, в соответствии с указанным определением пропилитов к ним должны быть отнесены и адularиизированные породы. Однако детальность проведенных работ позволяет довольно четко разграничить их от альбитсодержащих пропилитов, поэтому вполне возможно и целесообразно обособление их в самостоятельную единицу метасоматической колонки — фацию адularиизированных пород.

«Аргиллизация» рассматривается нами в наиболее узком смысле (в отличие от применения этого термина американскими геологами для обозначения гидротермально измененных пород вообще), как метасоматическое явление массового образования глинистых продуктов в породах под воздействием гидротермальных растворов в близповерхностной зоне. Такое толкование процесса ближе всего соответствует определению аргиллизации С. И. Набоко (1963, 1964), а ход процесса, принятый нами, сведен с трактовкой его В. Бурбенком (Burbank, 1941).

Фация вторичных кварцитов выделяется в соответствии с определением Н. И. Наковника, С. И. Набоко и др. и рассматривается как результат приповерхностного сольфатарного процесса, заключающегося во вторично-сернокислотном разложении пород.

Фация пропилитизированных пород

Породы этой фации характеризуются следующим комплексом минералов-новообразований (табл. 3): микрокварц (до 40%), гидрослюды (10—40%), минералы группы монтмориллонита (5—25%), альбит (5—30%), карбонат (5—50%), хлорит (0—15%), пирит (2—10%). В переменных, обычно небольших (до 1%) количествах присутствуют сульфиды полиметаллов (галенит, сфалерит, халькопирит и др.), лейкоксен и аксессорные — анатаз, апатит с явными признаками новообразованных минералов. Из реликтовых минералов в породах повсеместно распространен кварц (2—8%). Реже встречаются слабоизмененные чешуи мусковита и частично или нацело хлоритизированного биотита. Встречаются также реликтовые аксессории — циркон, рутил, зерна граната.

Для пород весьма характерна унаследованность первичных структур, которые сохраняют свой узор при самых интенсивных метасоматических замещениях. Главная масса вновь образующихся пород состоит из тесно прорастающих друг в друга агрегатов микрокварца и гидрослюд, к которым часто примешивается мелкозернистый агрегативный альбит. Участками, которые, видимо, определяются составом эдукта, гидрослюда вытесняется минералами группы монтмориллонита. Хлоритизация пород неравномерна: хлорит развивается в массе породы в виде мелких разрозненных чешуек и розетковидных скоплений их или избирательно, преимущественно по отдельным обломкам в туфе; реже его агрегаты выполняют тонкие трещины и поры в породе. Наиболее охотно хлорит образуется по обломкам андезитового состава, где он замещает некоторые вкрапленники темноцветных и часть базиса. Альбитизация развивается в породах по вкрапленникам плагиоклаза, в обломках эфузивных пород и по кристаллокластам в туфе, которые подвергаются деанортитизации с понижением основности до № 5—2. Не менее широко развито метасоматическое образование мелкокристаллического идиоморфно-зернистого агрегата альбита, замещающего цементирующую массу туфа, часть обломков. Нередки также метасоматические прожилки альбита в породах. Количество и характер образующегося альбита в различных участках разреза пропилитизированных пород неодинаковы.

Карбонатизация пород также весьма неравномерна. Повсеместно карбонат (обычно кальцит) присутствует в псевдоморфных образованиях альбита по вкрапленникам плагиоклаза. Наряду с этим нередки агрегаты сидерита в виде розеток кристаллов или неправильных по форме обособлений в основной массе туфа и в виде тонких прожилков, где он иногда ассоциирует с сульфидами цинка и свинца.

Процессы пропилитизации охватили наиболее глубокие части разреза и, судя по данным многочисленных скважин, имеют (в пределах рудного поля) площадной характер, что подтверждается широким развитием описываемых пород на флангах месторождения. Гипсометрическое положение верхнего уровня зоны пропилитизации в пределах рудного поля неодинаково: в центральной части оно значительно ниже, чем на периферии, и испытывает резкое погружение по мере приближения к тектонически нарушенным участкам (см. рис. 8). Вскрытая мощность фации пропилитизированных пород в осевой части разреза месторождения превышает 400 м.

Таблица 3

Минеральный состав гидротермально измененных пород Беганьского месторождения

№ образца Минерал	Пропилитизированные породы						Адуляризованные породы		
	57/472	57/484	57/538	53/579	57/648	57/734	57/171	57/214	57/299
Алунит	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Опал	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Галлуазит	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Кварц	35,0	34,5	31,3	33,3	34,4	33,2	30,6	23,0	40,1
Обломки аргиллитов	1,5	—	0,8	1,0	1,8	1,1	0,3	0,4	0,6
Барит	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Гётит (гидроокислы железа)	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Пирит	1,2	0,8	2,5	0,2	2,7	2,9	8,7	2,0	3,1
Биотит	0,5	Ед. зн.	Ед. зн.	Ед. зн.	0,4	0,4	—	0,1	—
Мусковит	0,3	0,2	Ед. зн.	0,2	0,3	0,4	0,1	—	—
Альбит	21,8	26,0	24,1	28,7	29,3	—	—	—	—
Адуляр	—	0,5	0,9	—	—	12,2	13,2	16,0	—
Гидрослюдя	22,9	28,2	27,8	26,8	20,7	16,5	30,3	32,0	31,7
Монтмориллонит (группа)	6,1	10,0	3,2	6,6	4,6	10,6	5,5	25,9	5,3
Каолинит	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Хлорит	8,0	2,6	9,3	0,5	2,1	0,3	—	—	2,1
Карбонат (кальцит, сидерит)	1,5	6,5	6,8	3,2	5,0	6,0	6,0	2,1	1,6
Сфалерит	+	—	+	—	+	+	1,9	+	+
Галенит	+	—	—	—	+	—	—	—	—
Сфен	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Лейкоксен	—	+	+	—	+	+	+	+	+
Анатаз	+	+	—	+	—	—	+	—	—
Циркон	+	+	+	+	+	+	—	+	+
Апатит	—	—	+	—	+	—	+	+	—

№ образца Минерал	Аргиллизированные породы			Породы фации вторичных кварцитов								
	57/92	57/143	57/374	325/38	325/41	325/79	Проба № 8	Проба № 9	Проба № 10	Проба № 16	Проба № 17	Проба № 18
Алунит	—	—	—	0,5	0,4	26,7	24,35	39,90	37,02	26,0	28,45	32,8
Опал	—	—	—	—	—	—	54,82	49,0	45,28	—	—	1,4
Галлуазит	—	—	—	4,5	0,5	0,4	14,0	3,4	9,7	3,1	3,50	6,64
Кварц	32,1	16,5	21,5	90,3	93,1	66,3	5,0	3,4	3,9	59,72	62,82	54,03
Обломки аргиллитов	—	—	—	0,6	3,1	1,2	—	—	—	—	—	—
Барит	—	—	—	0,1	0,3	—	0,67	0,40	0,36	0,68	0,25	0,25
Гётит (гидроокислы железа)	3,9	—	—	4,8	2,3	5,2	0,48	2,4	1,9	—	3,19	3,86
Пирит	0,9	6,8	1,5	—	—	—	—	—	—	6,7	0,55	0,75
Биотит	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Мусковит	0,2	—	—	0,2	—	—	—	—	—	—	—	—
Альбит	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Адуляр	0,8	2,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Гидрослюдя	13,0	46,4	44,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Монтмориллонит (группа)	—	20,3	26,4	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Каолинит	42,3	4,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Хлорит	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Карбонат (кальцит, сидерит)	—	—	—	—	—	—	—	—	1,0	1,4	—	0,88
Сфалерит	1,1	+	+	—	—	—	—	—	—	—	Ед. зн.	—
Галенит	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Ед. зн.	—
Сфен	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Лейкоксен	+	+	+	—	+	+	—	—	+	—	—	+
Анатаз	+	+	—	+	—	—	+	+	+	0,4	0,43	0,4
Циркон	+	+	+	+	+	+	—	+	+	0,1	0,1	0,32
Апатит	—	—	+	—	+	+	—	+	+	—	0,4	0,07

Фация адуляризованных пород

Для пород зоны адуляризации характерна ассоциация следующих минералов-новообразований (табл. 3): микрокварц (10—40%), гидрослюдя (10—35%), минералы группы монтмориллонита (5—15%), адуляр (5—25%), пирит (2—10%) и карбонат (до 5%). В подчиненном количестве присутствуют рудные минералы — обычно сульфиды полиметаллов, иногда каолинит, альбит, очень редко хлорит. Из образованных в процессе метаморфизма акцессориев встречаются лейкоксен, рутил и апатит. Реликтовым минералам в породах принадлежит подчиненная роль. Это — фенокристаллы и обломки агрегатного кварца, обычно несущие следы регенерации, чешуйки биотита, часто мусковитизированного (иногда хлоритизированного) и редкие акцессорные — гранат, циркон, апатит. В участках, подвергшихся выветриванию, пирит переходит в гидроокислы железа.

Несмотря на большое сходство пород фаций пропилитизации и адуляризации, граница между ними, выражаясь в смене альбита адуляром, обычно довольно четкая — промежуточная зона совместного нахождения названных минералов встречается редко. Не менее существенным отличием пород описываемой зоны является почти полное исчезновение хлорита и уменьшение роли карбонатов.

Свойства, морфология агрегатов и псевдоморфный характер образований других метасоматических минералов в адуляризованных породах во многом сходны с таковыми в нижележащей зоне.

Адуляр здесь встречается в виде двух различных по морфологии и условиям образования модификаций. Наиболее обычны и широко развиты псевдоморфозы замещения по вкрапленникам полевых шпатов, преимущественно плагиоклаза. Встречаются футлярообразные и полые гомоосевые псевдоморфозы, а также не полностью замещенные адуляром кристаллы плагиоклаза (альбита), в которых видно, что калишпатизация развивается по периферическим зонам кристаллов и вдоль трещин в них. Другой разновидностью адуляра, замещающего участки цемента туфов, некоторые обломки пород и образующего метасоматические жилки в туфах, является мелкозернистый агрегат ромбовидных зерен, обычно тесно ассоциирующих с мелкозернистым кварцем, пиритом и иногда карбонатом.

Оптические свойства адуляра обеих модификаций указывают на его низкую триклининость. Это само по себе отражает высокотемпературный режим условий его образований, а также указывает на большую подвижность метаморфизующих растворов, обладающих «высокой калиевой щелочностью» (Шербаба и др., 1964; Берзина и др., 1966).

Верхняя поверхность зоны адуляризации всецело определяется размещением подводящих каналов (разрывных нарушений). Высокое положение ее на флангах месторождения объясняется удаленностью этих участков от зон дробления, вблизи которых верхняя граница фации адуляризованных пород испытывает резкое погружение, уступая место фации аргиллизованных пород, которые в виде узких «карманов» вклиниваются в зону адуляризации и в более глубокие части метасоматической колонки (см. рис. 8). На флангах месторождения, вдали от тектонических зон, верхняя граница зоны адуляризации выходит на поверхность коренных пород. Мощность зоны адуляризации в поперечном и продольном разрезах возрастает от периферии рудного поля (150—200 м) к его осевой части.

Таким образом, в первом приближении адуляризованные породы имеют в пространстве чашеобразную форму, прогнутая часть которой совпадает с тектонически ослабленной зоной и вытянута вдоль нее.

Фация аргиллизованных пород

Породы этой фации характеризуются преобладанием глинистых минералов (см. табл. 3), среди которых ведущую роль играют гидрослюды (30—60%), широко развиты также минералы группы монтмориллонита (10—40%).

а в верхней части, вблизи ее границы с зоной кислотного выщелачивания, появляется каолинит (до 50%). Роль микрзернистого кварца резко убывает (до 15%), вследствие чего породы плохо скементированы и в большинстве случаев представляют собой рыхлую массу, почти всегда несущую следы первичной структуры туфа. Пиритизация пород весьма характерна и более обильна, чем в породах подстилающих фаций (5—15%). В зоне гипергенного преобразования за счет пирита активно развиваются гидроокислы железа; здесь же наблюдается каолинизация части глинистых минералов, при этом характерно, что реликтовая структура туфов наследуется вторично.

Второстепенные минералы-новообразования представлены адуляром в виде псевдоморфных, футляраподобных образований по фенокристаллам полевого шпата, баритом, анатазом, рутилом, а также сульфидами цинка и свинца в виде единичных кристаллов, агрегатов и бесформенных зернистых масс.

Реликтовый материал — обломки и целые фенокристаллы кварца, обломки аргиллитов и кварцита — весьма обычен и количество его меняется в соответствии с вариациями состава исходных пород.

В шлифах аргиллизованных пород хорошо видно микроагрегатное строение: гидрослюдистых минералов и минералов группы монтмориллонита (чаще типа бейделлита), которые при замещении кристаллов, обломков стекловатого пирокластического материала, в том числе пемзовых, всегда наследуют мельчайшие детали их строения. Обломки пород андезито-дацитового состава в туфах охотнее замещаются глинистыми минералами типа монтмориллонита — бейделлита, в то время как основная масса туфов и обломки эфузивов (и стекла) кислого состава замещены преимущественно гидрослюдами. В обломках осадочных пород наряду с гидрослюдизацией довольно широко развито окварцевание; зерна полевых шпатов подвергаются серicitизации и иногда адуляризации.

Положение фации аргиллизованных пород в разрезе характеризуется относительно небольшой глубинностью залегания и, подобно другим фациям, контролируется разрывной тектоникой.

Главная масса этих пород локализуется в пределах верхнего горизонта липаритовых туфов, и естественной нижней границей их развития в большинстве случаев является кровля верхнего горизонта осадочных пород, типометрическое положение которой определяется блоковым строением участка. Вдоль зон трещиноватости аргиллизация распространяется на значительные глубины, захватывая также породы среднего горизонта туфов.

Следует отметить, что верхние части описываемой фации часто имеют постепенные переходы к породам фации вторичных кварцитов, вследствие чего граница между ними иногда условная. Это касается в первую очередь тех участков, где кислотное выщелачивание накладывается на гидротермально-аргиллизованные породы. В аргиллизованных породах при этом развиваются процессы каолинизации (на флангах месторождения) или алунитизации, сопровождающиеся иногда окремнением. Эти процессы обычно носят признаки гипогенного происхождения (ассоциация с сульфидами, приуроченность к рудным зонам и др.). Наряду с этим немалая роль принадлежала и процессам гипергенеза, способствовавшим перерождению этих пород во вторично сульфатно-кислой среде.

Комплекс ведущих минералов рассмотренной фации пород (преимущественно гидрослюды, отчасти минералы группы монтмориллонита и каолинита) свидетельствует о формировании их в почти нейтральной или даже щелочной среде растворов.

Фация вторичных кварцитов

Породы этой фации характеризуются маломинеральными комплексами (см. табл. 3), ведущее значение среди которых имеют различные формы кремнезема (20—99%), алунит (0—95%) и минералы группы каолинита (0—90%). В качестве почти постоянной и иногда значительной примеси в породах присутствует пирит (0—20%), а в зоне окисленных пород — гидроокислы железа (0—10%). Существенной примесью становится барит, присутствующий наряду с мономинеральными его прожилками в виде вкрапленности в породах, друз-

и единичных кристаллов в пустотах. Почти повсеместны акцессорные образования анатаза. В ничтожных количествах образуется ярозит. Распределение сульфидов полиметаллов контролируется главным образом зональностью гипергенного изменения пород, накладывающегося на гидротермально-метасоматическую зональность. В числе их присутствуют как гипогенные (сфалерит, галенит), так и типично супергенные образования (ковеллин, борнит, халькоzin и др.). Наряду с этим, как результат гипергенных процессов, в породах фации вторичных кварцитов иногда встречаются продукты разложения названных сульфидов в виде окислов, различных солей кислородных кислот (малахит, азурит, церуссит). Очень редки выделения самородной серы — продукта гипергенных процессов.

Облик пород фации вторичных кварцитов определяется соотношением его главных компонентов — минералов кремнезема, алюнита и каолиновых минералов. Различными сочетаниями этих минералов создаются всевозможные типы пород от мономинеральных до смешанных с самыми разнообразными соотношениями главных минералов. Среди них можно выделить следующие типы метасоматических образований: мономинеральные кремнеземистые породы (опалиты — микрокварциты), алюнититы и глинистые породы (каолинитовые или галлуазитовые); биминеральные, из которых наибольшее распространение имеют алюнит-кремнеземистые и каолинит-кремнеземистые породы; триминеральные породы с различным соотношением упомянутых компонентов, среди которых чаще главная роль принадлежит минералам кремнезема.

Алюнит распространен в породах, слагающих центральную часть фации вторичных кварцитов. Породы, обогащенные этим минералом, тяготеют к тектонически ослабленным зонам, вдоль которых глубина распространения алюнита в общем случае максимальна. В верхних частях фации, и особенно в непосредственной близости от разломов, количество алюнита резко убывает. Распределение различных форм кремнезема в массиве вторичных кварцитов также неравномерно: в породах внешних, приповерхностных частей фации основной его формой является опал, в то время как во внутренних частях зоны кислотного выщелачивания распространены исключительно микроаллотриоморфный кварц.

Приповерхностные горизонты фации, представленные опаловыми разностями пород, обычно содержат алюнит и очень редко — каолинит или гипергенный галлуазит. Эти породы в виде «шапки» венчают фацию вторичных кварцитов и генетически соответствуют условиям эпимертимального сольфатарного процесса. Они характеризуются светлой окраской, высокой пористостью и несут довольно отчетливые реликтовые структуры первичного туфа. Оттенки и густота окраски опализованных пород определяются количеством содержащихся в них гидроокислов железа. Образование последних происходило как в процессе сольфатарного выщелачивания пород, так и в гипергенный этап в основном за счет окисления пирита, по которому псевдоморфозы здесь довольно обычны. В участках, прилегающих к каналам циркуляции гидротермальных растворов, пористость опалитов бывает меньшей за счет частичного заполнения пустот выщелачивания опалом.

Под «шапкой» опалитов, будучи связанными с ними маломощной зоной переходных (опал-микрокварцевых) пород, залегают микрокварцевые метасоматиты, в переменных количествах содержащие алюнит или каолинит. Для них весьма характерны вторично пористые текстуры и сохранность реликтовых структур замещаемого туфа. При этом цементирующая масса последнего и часть обломков замещается псевдоморфным агрегатом микроаллотриоморфно-зернистого халцедоновидного кварца, а кристаллы полевых шпатов и их осколки, как и некоторые обломки вулканогенных пород, частично или полностью замещаются алюнитом или каолинитом.

Большая часть мономикрокварцитов, слагающих верхние части микрокварцевых метасоматитов, представляет собой выщелоченные ультракислыми (преимущественно гипергенными) растворами алюнитсодержащие микрокварцевые разности вторичных кварцитов. Об этом свидетельствуют многочисленные признаки растворения алюнита и частичное замещение его галлуазитом в переходных породах от мономикрокварцитов, которые распространены только в пределах

лах зоны эпигенеза, к более глубокозалегающим алюнитовым рудам микрокварцевого типа.

Каолиновые разности микрокварцевых пород в пределах зоны вторичных кварцитов обнаруживают тесную приуроченность к барит-полиметаллическим рудным зонам, а также к краевым и глубинным, граничащим с аргиллизованными породами, частям фации. В нижних же частях фации встречаются участки, сложенные почти мономинеральными каолиновыми метасоматитами, через которые и осуществляется переход к нижележащей фации аргиллизованных пород. Каолинитсодержащие микрокварцевые породы, как и субмономинеральные каолиновые, обычно малопористы и обладают более высоким удельным весом по сравнению с другими породами фации вторичных кварцитов.

Средняя мощность тела пород фации вторичных кварцитов колеблется от 70 до 120 м, резко возрастаая вблизи зон разломов (до 200 м), вдоль которых нижняя граница фации испытывает погружение. В стороны от осевой части рудного поля мощность вторичных кварцитов плавно убывает вплоть до полного выклинивания на флангах.

В отношении изменений, происходящих под воздействием гидротермальных растворов в осадочных породах, следует отметить пестроту, неоднородность и приуроченность их исключительно к зонам циркуляции гидротерм. Максимальные преобразования наблюдаются в крупнозернистых песчаных и гравийных разностях пород и заключаются в основном в их окварцевании, которое обычно развивается за счет нарастания регенерационных каемок на зернах кварца, и реже в регенерационном же развитии альбита или адуляра на обломках зерен полевых шпатов. Иногда встречаются новообразования в виде мусковита, серпента (гидросерицита) и хлорита, а также повсеместной пиритизации, сопровождающейся обычно несколько повышенной по сравнению с туфами вкрапленностью сфалерита и иногда галенита. В осадочных породах, сложенных алеврито-пелитовым материалом, гидротермальные изменения выражались в образовании чешуек серпента (или мусковита) в массе глинистого вещества, а также в уплотнении (литификации) пород, происходившем чаще без видимого минералообразования, и, очевидно, заключающемся в дегидратации и частичной перекристаллизации массы глинистого материала. Указанные признаки метаморфизма осадочных пород наиболее отчетливо выражаются лишь вблизи рудных гидротермальных жил и прожилков, резко убывая в стороны от них.

Рассмотренные фации измененных пород, составляющие метасоматическую колонку, являются производными единого гидротермально-метасоматического процесса. Их пространственное взаимное расположение в разрезе рудного поля отражает общий ход эволюции состава, свойств и состояния метаморфизующих послевулканических газово-жидких эманаций в процессе перемещения их от места зарождения к дневной поверхности. Главными из факторов, определяющих режим и состояние газогидротерм, а следовательно и распределение фаций, следует считать температуру и давление (Коржинский, 1961; Хитаров; 1961 и др.) и в меньшей степени состав исходных пород. Сказанное хорошо иллюстрируется разрезом Беганьского рудного поля (см. рис. 8), на котором видно, что в толще гидротермально измененных туфов выделяются четыре типа метасоматитов, характеризующихся парагенетическими ассоциациями равновесных минералов и образующих естественную метасоматическую колонку фаций, пространственные взаимоотношения которых обусловливают вертикальную зональность.

Большой отпечаток на распределение фаций и их взаимоотношение накладывают структурно-тектонические особенности рудного поля, которые обусловливают весьма сложные пространственные взаимоотношения зон изменения пород, функцией которых является горизонтальная зональность.

Касаясь вопросов химизма гидротермально метасоматических преобразований, отметим, что частные анализы измененных пород малопригодны для их выяснения, поскольку все они характеризуются резкой изменчивостью (как по разрезу, так и по простирианию пород) химического и минерального состава (см. табл. 3). Это в значительной мере объясняется большой пестротой исходного материала, каким являлись пирокластические отложения с резко отличными по составу и строению обломками, и, вследствие этого, резкой неоднород-

штолью условий метасоматоза, обусловливающей неравномерность возникающих парагенезисов. Кроме того, отсутствие данных о неизмененных породах исключает возможность проведения сколько-нибудь достоверного анализа вещества в процессе преобразования пород, в силу чего мы ограничиваемся рассмотрением «ионных концентраций» породообразующих элементов в единице объема (Мельничук, 1964). С целью выявления общей картины изменения химизма пород в ходе их метаморфизма были использованы средние составы пород по фациям, которые пересчитаны на ионные концентрации. Рассчитанные коэффициенты дают следующие формулы:

1) фация пропилитизированных пород



2) фация адуляризованных пород



3) фация аргиллизованных пород



4) фация вторичных кварцитов



Вариационная диаграмма, построенная на коэффициентах этих формул (рис. 9), дает представление о направленности изменения химического состава пород в различных зонах метасоматической колонки.

Одним из главных выводов, к которому приводит анализ диаграммы, является инертность алюминия и отсутствие какого-либо существенного его перераспределения между зонами при метаморфизме пород. Примерно то же можно сказать и в отношении кремния.

Резкое убывание роли натрия в фациях, расположенных выше зоны развития процессов пропилитизации, и напротив увеличение количества калия от нижних фаций к верхним отражает возрастание активности последнего в растворах по мере продвижения вверх.

Сера в нижних частях метасоматической колонки фиксируется в форме сульфидов и содержится в ничтожных количествах. В зоне кислотного выщелачивания, где создаются условия для накопления серы в сульфатной (и отчасти в сульфидной) форме, ионные концентрации ее в породе резко увеличиваются.

Характер кривой ионных концентраций кислорода отражает последовательное увеличение роли кислородных соединений вверх по разрезу, что является следствием повышения парциального давления кислорода в приповерхностных зонах.

Из диаграммы видна также инертность таких элементов, как марганец, титан и железо, которые фиксируются в породах в составе вторичных минералов. Исключение составляет зона аргиллизации, где количество кальция и железа немного уменьшается, видимо, за счет некоторого увеличения подвижности этих компонентов. Не вполне объясним факт увеличения магния в зоне аргиллизации и кальция и железа во вторичных кварцитах.

С целью получения дополнительных данных о химизме гидротермального процесса была проведена статистическая обработка многочисленных спектральных (полуколичественных) анализов. В результате были получены коэффициенты устойчивости (или аномальности) отдельно для каждой из фаций измененных пород (Сауков, 1963; Лисицына, 1968). В качестве этих коэффициентов рассматривалось отношение среднего содержания элемента в породах данной фации к его среднему содержанию (геохимическому фону) в толще (горизонте) неизмененных пород (табл. 4), за счет которых развивались данные мета-

соматиты¹. Из табл. 4 видно, что минимальные количества кальция и магния выносились при формировании фаций адуляризованных и аргиллизованных пород.

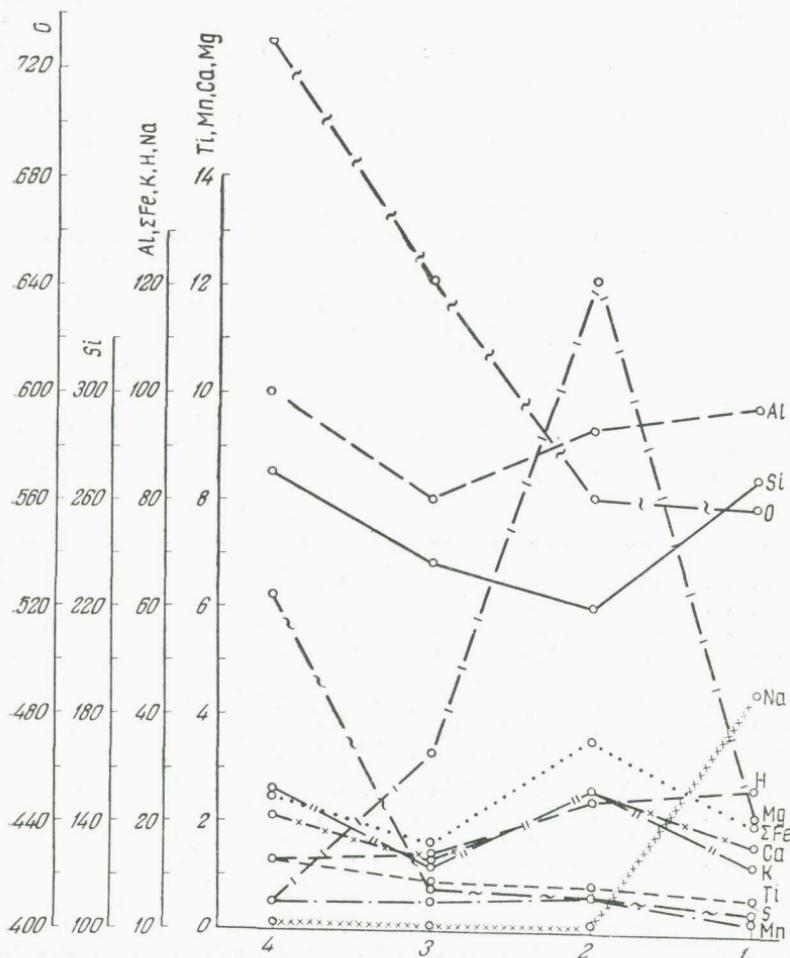


Рис. 9. Вариационная диаграмма средних по фациям ионных концентраций пордообразующих элементов гидротермально измененных пород Беганьского рудного поля

1 — пропилитизированные породы; 2 — адуляризованные породы; 3 — аргиллизованные породы; 4 — вторичные кварциты

Для галлия, наоборот, максимальная устойчивость характерна в зоне кислотного выщелачивания (фация вторичных кварцитов). Цирконий примерно в равных количествах выносился из всех пород всех фаций, но максимально из

¹ Величина отношения, большая единицы, свидетельствует о привносе данного элемента в процессе гидротермального метаморфизма пород и представляет собой коэффициент аномальности. Величина меньше единицы характеризует устойчивость элемента в процессе изменения пород и показывает во сколько раз уменьшились первичные его концентрации.

области влияния наиболее высокотемпературных растворов (фация пропилитизации).

Признаки привноса йода отмечаются начиная с верхних частей фации пропилитизированных пород, а в вышележащих фациях накопление его происходит примерно в равных количествах. Максимальное содержание йода наблюдается в окисленных алюнитовых кварцитах и минимальное — в вышележащих монокварцитах, что, по-видимому, следует объяснять его перераспределением в процессе гипергенеза.

Ртуть и серебро начинают накапливаться в средней части метасоматической колонки (ртуть — в адуляризированных, серебро — в аргиллизованных породах).

Таблица 4

Коэффициенты устойчивости (аномальности) элементов в различных фациях гидротермально измененных пород Беганьского рудного поля

Элементы	Верхний горизонт туфов			Средний горизонт туфов			Нижний горизонт туфов	
	Вторичные кварциты							
	Окисленные		Неокисленные каолиново-алунитовые микрокварциты	Аргиллизованные породы	Аргиллизованные породы	Адуляризованые породы		
	моно-кварциты	алунитовые микрокварциты						
Барий . . .	7,0	19,0	6,60	4,30	3,00	1,00	1,00	
Цинк . . .	0,20	4,40	20,00	24,30	23,00	2,40	1,60	
Свинец . . .	1,80	29,60	41,00	44,50	27,00	8,00	8,00	
Медь . . .	1,30	8,00	5,00	6,00	6,50	5,20	6,00	
Серебро . . .	77,0	880,00	10,00	5,00	4,00	1,00	1,00	
Ртуть . . .	2,70	7,50	8,80	2,00	1,50	1,20	1,00	
Йод . . .	1,30	7,00	3,30	3,20	3,40	3,00	1,20	
Цирконий . . .	0,10	0,12	0,30	0,15	0,20	0,20	0,04	
Галлий . . .	0,40	0,88	0,94	0,75	0,80	0,70	?	
Кальций . . .	0,03	0,05	0,08	0,43	0,37	0,22	0,05	
Магний . . .	0,05	0,05	0,09	0,64	0,52	0,75	0,30	
Титан . . .	1,3	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	
Марганец . . .	0,50	0,70	2,0	1,3	2,0	4,0	2,8	

дах), и количество элементов постепенно возрастает, достигая резкого максимума в нижней части окисленных вторичных кварцитов, что также связано с влиянием гипергенеза.

Элементы халькофильной группы (меди, цинка, свинца) — практически единственные из всех рассмотренных элементов, которые осаждаются (накапливаются) уже в зоне пропилитизации пород, при этом коэффициент аномальности достигает максимума в зоне аргиллизации. Видимый максимум коэффициента аномальности меди в зоне окисленных вторичных кварцитов следует связывать с ее перераспределением в процессе гипергенеза.

Барий обладает максимальными коэффициентами аномальности в зоне кислотного выщелачивания, хотя его накопление устанавливается уже в зоне аргиллизации.

Таким образом, в процессе гидротермального метаморфизма пород петрогенные элементы (кальций, магний, галлий, цирконий) в тех или иных количествах выносятся, тогда как рудные (свинец, цинк, медь, серебро), а также барий и сопутствующие им ртуть и йод привносятся, при этом интенсивное накопление их обычно начинается с зоны аргиллизации.

МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ АЛУНИТОВЫХ РУД, ИХ ТИПЫ И ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ

Алунитизированные породы, как комплексное сырье, стали вовлекаться в сферу промышленного производства только в последние годы. Методы комплексной переработки алунитовых руд и их концентратов находятся в стадии освоения или разработки. Этим отчасти объясняется тот факт, что до настоящего времени отсутствуют кондиции на этот вид сырья. Вместе с тем накопленный к настоящему времени материал по разработке схем обогащения алунитовых руд (Розенфельд и др., 1964; Быков и др., 1966) и дальнейшей переработке их концентратов (Лайнер, 1964; Лабутин, 1965; Сажин и др., 1966; Запольский и др., 1965, 1966 и др.) позволяет считать экономически целесообразным обогащение руд, содержащих в своем составе не менее 20% алунита.

В соответствии с этим Закарпатской геологической экспедицией в качестве руд рассматриваются вторичные кварциты, возникшие за счет изменения липаритовых туфов, содержащие 20—25% и более алунита.

Минеральный состав алунитовых руд

В породах и рудах Беганьского рудного поля установлено свыше 70 минеральных видов. По условиям образования они подразделяются на три группы: 1) протерогенные минералы пирокластических и осадочных пород; 2) минералы гидротермально-метаморфического происхождения и 3) гипергенные минералы (см. табл. 2).

Список этих минералов, систематизированных в соответствии с естественной классификацией, следующий¹.

1. Самородные элементы: серебро (2), золото (2), сера (2).
2. Сульфиды и сульфосоли: халькозин (2, 3), пирротин (2), ковеллин (3), кубанит (2), галенит (2, 3), аргентит (2), сфалерит (2), гринокит (2), киноварь (2), халькопирит (2, 3), антимонит (2), пирит* (2, 3), марказит (2), мельниковит* (3), борнит (3), арсенопирит (2), буронит (2), прустит (2), пирапирит (2), тетраэдрит (2).
3. Оксиды и гидроокислы: корунд (1), гематит* (2), ильменит (1), шпинель (1), магнетит (1, 2), хромит (1), кварц* (1, 2), халцедон* (2), опал* (2, 3), тридимит (2), рутил (1, 2, 3), анатаз (1, 2), гётит* (2, 3), лимонит* (2, 3), диаспор (2), бёmit (2).
4. Фосфаты: монацит (1), апатит (1, 2), вивиантит (3).
5. Карбонаты: кальцит (1, 2), сидерит (2, 3), анкерит (2), малахит (3), азурит (3).
6. Сульфаты: барит* (2, 3), алунит* (2, 3), ярозит* (2, 3).
7. Силикаты: гранат (1), циркон (1), сфеен (1), дистен (1), силиманин (1), ставролит (1), турмалин (1), пироксены (1), амфиболы (1), каолинит* (1, 2), диккит* (2), галлуазит* (2, 3), биотит (1), мусковит (1, 2), гидрослюда (2), монтмориллонит — бейделит (2), аллофан* (2, 3), хлорит (1, 2), калишпаты (1, 2), плагиоклаз (1, 2).
8. Галоиды: флюорит (1).

Число минералов, входящих в состав алунитовых руд, весьма ограничено. Преобладающими компонентами в них являются минералы группы кремнезема — опал и микрозернистый халцедоновидный кварц и в меньшей мере — глинистые минералы группы каолинита. Почти постоянно в качестве второстепенной примеси в рудах присутствуют барит и гидроокислы железа, причем последние с глубиной сменяются сульфидами железа (пирит, мельниковит). Спорадически встречается вкрапленность галенита и сфалерита. Количество акессорных (как гидротермально-метаморфических, так и реликтовых) в рудах едва превышает сотые доли процента. Следует указать также на наличие в рудах несущественной (до 3%) примеси зерен кварца и полиминеральных реликтовых

¹ В скобках — генетическая группа. Звездочкой отмечены минералы, входящие в состав алунитовых руд.

образований (обломки аргиллитов, песчаников и др.), уцелевших при гидротермальном перерождении туфов.

Ниже приводится детальное описание главных и второстепенных компонентов алюнитовых руд Берегово-Беганьской группы месторождений.

Главные минералы

Алунит является основным полезным компонентом рассматриваемых руд и концентрируется в верхних частях разреза гидротермально измененных туфов, в пределах фации вторичных кварцитов. Он издавна привлекал к себе внимание исследователей вулканических пород Береговского холмогорья, (Bertier, 1842; Zippe, 1852; Mittscherlich 1861; Пиотровский, 1947; Махинин, 1948; Вульчин, 1949). Однако, большинство этих исследований носило минералогический, чисто описательный характер, в основном, они касались алюнитов Береговского месторождения.

Изучение алюнитов в месторождениях Берегово-Беганьской группы позволило пополнить сведения об этом минерале данными об условиях нахождения, закономерностях состава, строения и распределения алунита в массиве пород, измененных поствулканическими процессами.

Главная масса алунита на изученных месторождениях сосредоточена в породах с весьма неравномерной его вкрапленностью, содержание в которых колеблется от 10 до 70% (реже до 95%). Подчиненную роль играют алюнитовые жили мономинерального состава.

По способу образования алюнитовых агрегатов их можно подразделить на три типа: 1) заполнение пустот в породах в результате кристаллизации алунита из растворов, 2) псевдоморфные метасоматические образования алунита, 3) агрегаты алунита, возникающие в результате перекристаллизации агрегатов первых двух типов (табл. 5).

Установлено шесть морфологических разновидностей кристаллов алунита: 1) микроаллотриоморфный (псевдоморфный), 2) пинакоидальный, или пластинчатый, 3) ромбоздрический, или кубовидный, 4) шестоватый (жильный крупно-кристаллический), 5) грануломорфный (жильный мелкозернистый), 6) колломорфный.

Наиболее широко распространен микроаллотриоморфный алунит — продукт псевдоморфного метасоматического замещения алюмосиликатных частей туфов. В результате перекристаллизации этой разновидности, а также при отложении алунита в пустотах пород образуются агрегаты ромбоздрических и пинакоидальных кристаллов, которые также играют существенную роль в составе алюнитовых руд.

Жильные разновидности — шестоватый и грануломорфный алунит — имеют незначительное распространение. К участкам развития гипергенных процессов приурочен колломорфный алунит.

Микроаллотриоморфный алунит является одним из главных компонентов алюнитовых руд. Несмотря на то что количество его на разных месторождениях (и даже участках) колеблется в широких пределах, он присутствует почти во всех разновидностях руд.

Форма и размеры агрегатов, сложенных этой разновидностью алунита, обычно наследуются от первоначальных обломков алюмосиликатных пород и минералов (преимущественно полевых шпатов). Это — крупные угловатые или слегка закругленные включения величиной от 0,5 до 5 см, представляющие собой алунитизированные обломки пелитовых туфов, липаритов, андезитов, полевошпатовых пород, угловатые осколки или целые индивиды кристаллов, псевдоморфно выполненные микрозернистым «роговиковоподобным» алунитом. В подавляющем большинстве это — типичные псевдоморфозы замещения.

Часть псевдоморфного алунита микроаллотриоморфно-зернистой структуры образовалась за счет метасоматического замещения вкрапленников алюмосиликатов (полевого шпата) в цементе туфа. За счет компонентов разложившегося стекла образуются бесформенные, мелкие субмикроскопические лапчатые агрегаты зерен алунита, вкрапленные в апогиалиновый кремнистый каркас изме-

Таблица 5

Тип агрегата	Способ образования агрегата	Место образования	Строение агрегата	Состав агрегата	Морфологическая разновидность алунита в агрегате	Распространенность на месторождении						
						много	мало	редко	единично			
I	Псевдоморфизация	Обломки минералов и пород в туфах	Плотные массы, сгустки	Мономинеральный, также с пиритом или гидроокислами железа	Микроаллотриоморфный	+						
		Цемент туфов	Мелкая вкрапленность	Мономинеральный, с микрокварцем или опалом	Микроаллотриоморфный		+					
II	Выполнение полостей	Поры и пустоты выщелачивания	Друзы, корки единичные кристаллы	Мономинеральный, также с опалом, пиритом или гидроокислами железа, баритом	Пинакоидальный	+						
		Трещины	Жилы простые и сложные	Мономинеральный, реже с баритом и каолинитом или галлуазитом	Ромбоэдрический	+						
III	Перекристаллизация	На месте I и частично II типов	Друзы, плотные и землистые массы	Мономинеральный, иногда с галлуазитом	Колломорфный				+			
					Шестоватый			+				
					Грануломорфный		+					
					Колломорфный				+			
					Ромбоэдрический		+					
					Пинакоидальный			+				

ненной породы. Общим для всех этих образований, помимо их кристалломорфологических особенностей, является то, что они, наследуя форму исходного минерального агрегата, воспринимают также некоторые черты его внутреннего строения, которые рисуются реликтовыми включениями других минералов (апопорфировая структура, реликтовая полосчатость, следы зональности кристаллов и т. д.).

Широко развиты в породах наложенные на метасоматоз процессы перекристаллизации, приводящие к появлению в аллотриоморфном агрегате алюнита идиоморфных и обычно более крупных по размерам кристаллов (рис. 10). Зна-

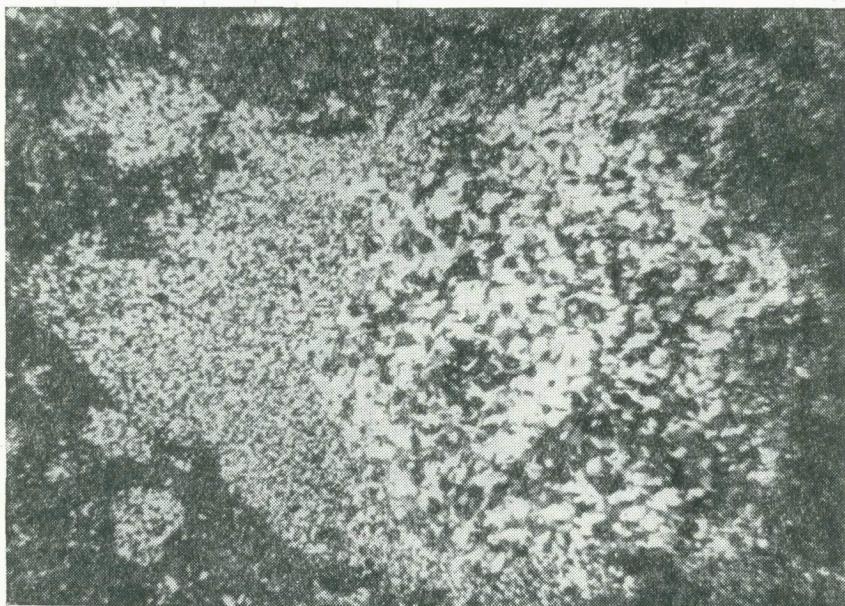


Рис. 10. Перекристаллизация микроаллотриоморфного алюнита с образованием пинакоидальных кристаллов алюнита. Увел. 9,4. Николи скрещены

чительная часть друзовых крупнозернистых агрегатов ромбоэдрического и пинакоидального алюнита образовалась именно таким путем.

Макроскопически агрегаты псевдоморфного алюнита имеют светлую окраску различных оттенков — от зеленовато-серых и серых в зоне неокисленных пород до бурых, розовых, желтых и снежно-белых — в зоне окисления. Зернистость в агрегатах невооруженным глазом не всегда видна; лишь по точечным отблескам при ярком освещении иногда удается различить его кристалличность. Размер зерен колеблется от 0,001 до 0,02 мм.

Агрегаты обычно плотные, компактные, иногда вследствие выщелачивания и частичной перекристаллизации — рыхлые, рассыпчатые. Состав агрегатов близок к мономинеральному, обычно примесь микрозернистого кварца или опала, пирита (или гидроокислов железа), а также глинистых минералов. Часто в псевдоморфозах можно наблюдать мелкие зерна новообразований в виде лейкосенса, групп идиоморфных кристаллов антаза, а также реликтовые аксессории — циркон, апатит и др. Суммарное количество примесей в псевдоморфозах редко превышает первые проценты их объема.

Удельный вес минеральной массы псевдоморфного алюнита близок к расчетному: 2,775—2,80.

В шлифах описываемый алунит сходен, как по морфологии зерен и строению агрегатов, так и по своим оптическим свойствам с грануломорфным жильным алунитом.

Пинакоидальный алунит широко распространен в рудах всех алунитовых месторождений Берегово-Беганьской группы. На Береговских месторождениях эти кристаллы достаточно хорошо изучены и неоднократно описывались в литературе (Пиотровский, 1947; Вульчин, 1949; Лазаренко и др., 1963; Schrauf, 1864; Zippe, 1852 и др.).

Уплощенный пластинчатый облик таких кристаллов обусловлен преобладающим развитием граней пинакоида (0001), при резко угнетенном развитии грани ромбоэдра (1011). Для кристаллов очень характерно зональное строение, которое выражается в наличии субмикроскопических пылеватых включений в центральной части зерен (рис. 11, *a* и 12, *a*). Параллельно граням ромбоэдра

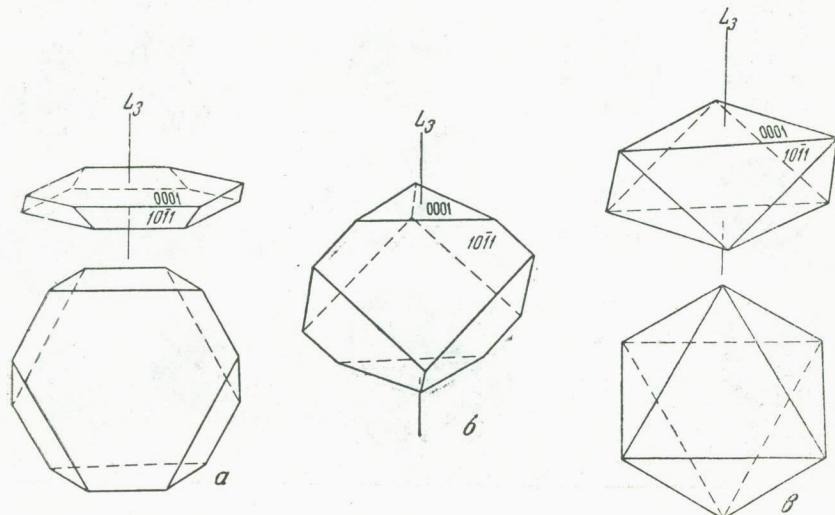


Рис. 11. Морфологические типы идиоморфных разновидностей алунита
а — пинакоидальный; *б* — ромбоэдрический; *в* — псевдооктаэдрический

нередко наблюдаются плоские пустоты, придающие кристаллу скелетную форму. Иногда эти пустоты бывают выполнены опалом или аморфным веществом типа таллуазита (аллофана?). Благодаря включениям и пустотам, в поперечных сечениях пластинок удается видеть «критмы» роста кристаллов, осуществлявшегося в основном за счет энергичного нарастания граней ромбоэдра.

Размеры кристаллов пинакоидального алунита обычно значительны и иногда достигают 1 мм по базальной грани. Отношение толщины пластинки к размерам пинакоидальной грани непостоянно и колеблется от 1:5 до 1:10, реже 1:30. Пластинки алунита бесцветны; агрегаты их макроскопические, имеют снежно-белый или светлый желтовато-розовый цвет за счет мельчайших включений и примазок глинистых минералов и гидроокислов железа. Под микроскопом видна спайность, параллельная базису пластинок. Преломление довольно постоянно и несколько отлично от того, которое приводится для чистых разновидностей алунита: $n_e = 1,600 \pm 0,001$; $n_o = 1,578 \pm 0,001$. Оптическая ось нормальна к пинакоидальному базису пластинок.

Спектральным анализом в алуните этой разновидности установлены Ti, V, Mn, Zr, Pb, Ag, Sn, Ga, Tl.

Химические анализы двух образцов пластинчатого алунита устанавливают в его составе небольшой дефицит щелочей. Постоянный недостаток щелочей

на фоне некоторого избытка воды в пластинчатом алюните и отсутствие линий поглощения гидроксения в ИК-спектре, наряду с экспериментально доказанным фактом изоморфизма калия с водородом в алюнатах (Запольский, 1966; Сажин и др., 1966), позволяют рассчитать его кристаллохимическую формулу (табл. 6).

По сравнению с приведенной у В. И. Михеева дебаеграммой (1957 г., № 472) на дебаеграмме пластинчатого алюнита наблюдается некоторое смещение рефлексов граней $\bar{2}0\bar{2}2$, группы (2243, 02 $\bar{2}\bar{5}$ и 40 $\bar{4}1$) и некоторых других (рис. 13).

Пластинчатый алюнит, будучи характерным для микрокварцевой разновидности вторичных кварцитов, пространственно тяготеет к наиболее глубоким

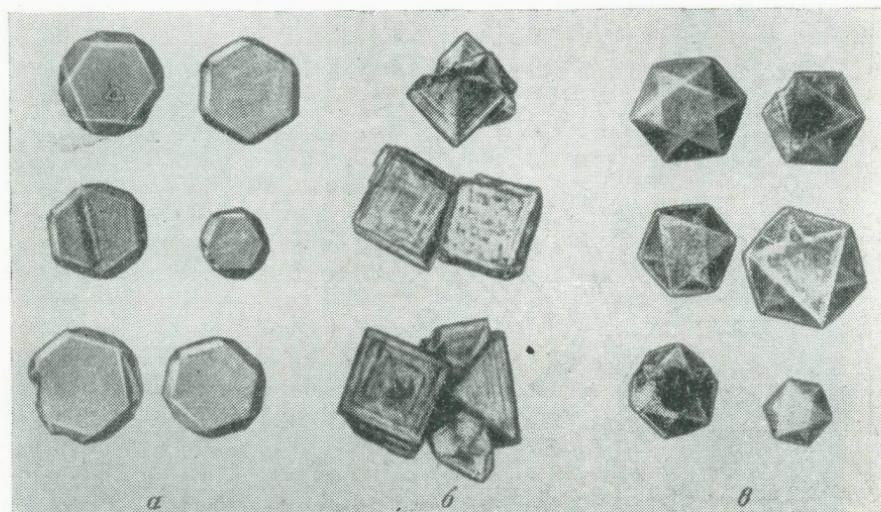


Рис. 12. Облик кристаллов алюнита

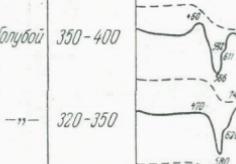
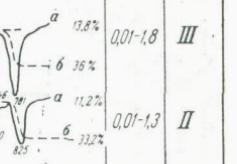
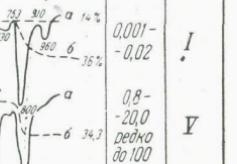
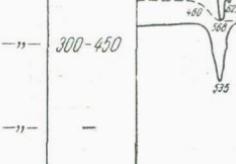
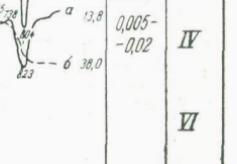
α — пинакоидального, *β* — ромбоэдрического, *γ* — псевдооктаэдрического габитуса. Увелич. 400. Николи под 45°

частям разреза месторождения и является главным компонентом неокисленных алюнитовых руд.

Ромбоэдрические кристаллы алюнита также пользуются довольно широким распространением в рудах алюнитовых месторождений Закарпатья. Они характеризуются развитием грани ромбоэдра (1011), придающей кристаллам кубовидный габитус (см. рис. 11, *б*, 12, *б*). Вполне совершенные псевдооктаэдрические кристаллы редки; преобладают индивиды псевдооктаэдрического облика, которые благодаря комбинации граней ромбоэдра и пинакоида сплошь ограничены гранями треугольных очертаний (см. рис. 11, *в*, 12, *в*). Такие кристаллы, являясь по облику переходными от пластинчатых («пинакоидальных») к псевдооктаэдрическим, занимают внутри залежи алюнитовых руд промежуточное положение: первые, как указывалось, тяготеют к наиболее глубоким частям разреза месторождения, а псевдооктаэдрические кристаллы развиты преимущественно в приповерхностных частях алюнитизированных пород. «Переход» между ними осуществляется именно через псевдооктаэдрические формы.

Для ромбоэдрических кристаллов алюнита довольно характерным является наличие зонального строения, которое выражается в ритмах роста, различных благодаря концентрически-зональному распределению субмикроскопических включений газово-жидких и не поддающихся определению твердых (минераль-

Таблица 6

Н/п	Тип алюнита	Кристаллохимическая формула	Микроэлементный состав	Параметр элементарной ячейки в Å		ИК-спектрограммы (пропускающие)	Удельный вес	Катодная люминесценция	Термoluminesценция (максимумы при t °C)	Дифференциальные кривые нагревания (α) и потеря веса (δ)	Размер кристаллов, мм	Роль различности алюнита в рудах	
				a _{th}	C								
								J	Цвет				
1	Линакаидаль-ный	(K _{0,68} H _{0,32}) ₄₀ [Al _{3,04} (SO ₄) _{1,02} (OH) _{3,72}]	Pb>Ba>Zr>Ti~V~Cr>>Sn~Ga~Ag	-	-	1,600, 1,578	2,77-2,81	5	бледный	350-400		0,01-1,8	III
2	Ромбозадиреческий	(K _{0,60} Na _{0,08} H _{0,32}) ₄₀ [Al _{3,04} (SO ₄) _{1,52} (OH) _{6,05}]	Pb>Ba>Cu~Zr>Cr>>Ni>Ti~V~Mn	-	-	1,601, 1,580	2,74-2,78	6-8	-"	320-350		0,01-1,3	II
3	Аллотриоморфный	—	—	-	-	1,599, 1,578	2,775-2,80	2-3	-"	298, 390-415		0,001-0,02	I
4	Шестоватый	(K _{0,78} Na _{0,10} H _{0,10}) _{4,95} [Al _{3,0} (SO ₄) _{1,92} (OH) _{6,1}]	Ba>Zr>Pb~Ga>Zn>>Cr>Ti~V~La>Mn>Cu	7,05	172	1,600, 1,578	2,80-2,81	5	-"	Отсутствует		0,8-20,0 редко до 100	IV
5	Грануломорфный	(K _{0,69} Na _{0,06} H _{0,06}) _{3,02} [Al _{3,07} (SO ₄) _{2,03} (OH) _{4,98}]	Ba>Pb>Zn>Ti~V~Zr>>Cu~Ga>Mn>La>Ni	-	-	1,599, 1,578	2,775-2,78	9-10	-"	300-450		0,005-0,02	IV
6	Колломорфный	—	—	-	-	1,558, 1,570	~2,75	-	-"	-		—	VII

яных) фаз. Наиболее отчетливо выступают ритмы роста грани ромбоэдра, благодаря чему внутри кристалла часто бывает различим зародышевый кубовидный ромбоэдр.

Размеры ромбоэдрических кристаллов разнообразны — от сотых долей до 1,5 мм. Отношение толщины кристаллов псевдооктаэдрического облика (вдоль L_3) к их ширине (по L_2) довольно выдержано и близко к 1:3.

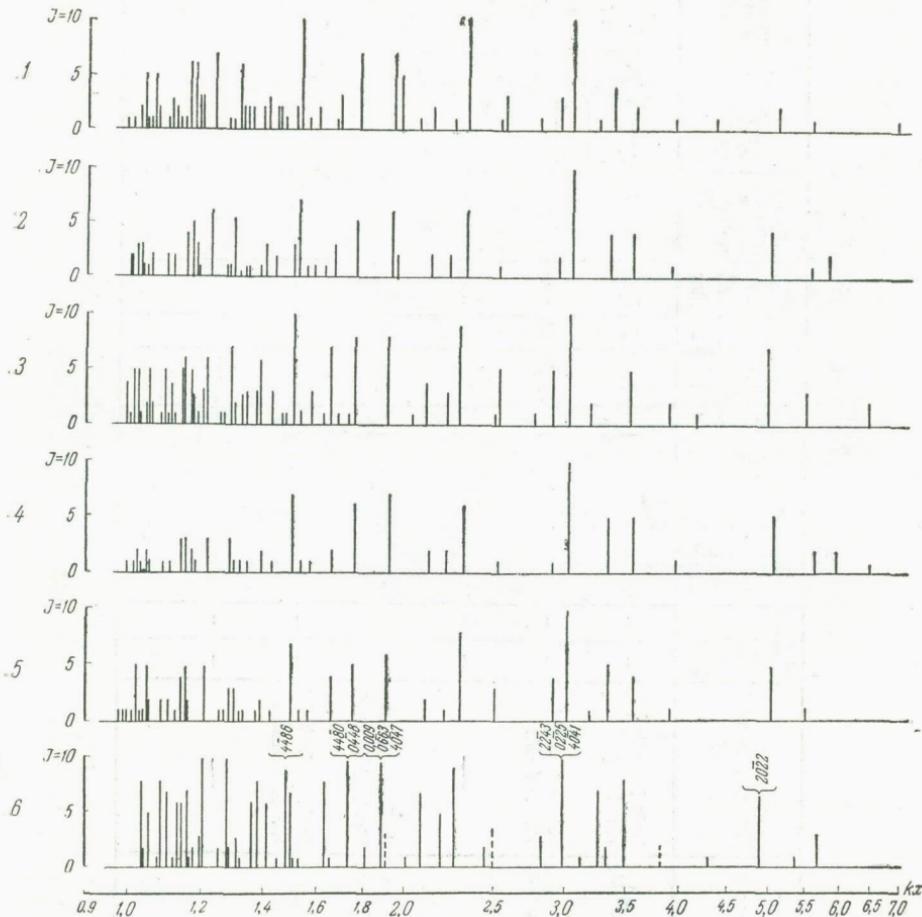


Рис. 13. Штрухорентгенограмма алюнитов Беганьского месторождения

1 — грануломорфный, жильный, мелкозернистый (гора Бегань, скв. 321, глубина 160 м);
2 — макроаллитоморфный, псевдоморфный (гора Бегань, карьер № 50); 3 — жильный, крупнокристаллический (с. Доброселье); 4 — ромбоэдрический (гора Бегань, карьер № 2);
5 — пинаконидальный (гора Бегань, скв. 321, глубина 152 м); 6 — алюнит из Ак-Таша
(по В. И. Михееву, 1957 г.)

Кристаллы ромбоэдрического типа участвуют в сложении пористых и массивных друзовых агрегатов, корками покрывающих стенки пустот и полостей в породах (рис. 14). В результате перекристаллизации микрозернистых псевдоморфных и колломорфных образований также нередко образуются агрегаты ромбоэдрических кристаллов. В массе опала в приповерхностных частях рудных залежей встречаются одиночные мелкие ромбоэдры алюнита, иногда ассоциированные с

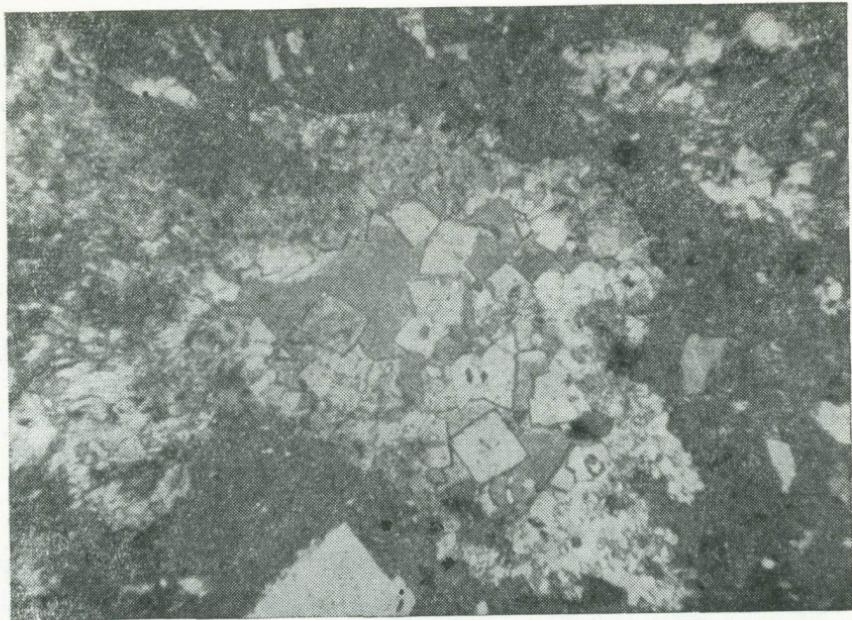


Рис. 14. Друзы ромбоэдрических кристаллов алунита в пустотах выщелачивания.
Увел. 33. Николи скрещены



Рис. 15. Жильный агрегат шестоватого алунита. Хорошо видна структура отбора
и зональность роста агрегата. Увел. 33, николи, скрещены

цирующие с почковидными стяжениями колломорфного алюнита, внешние части которых сложены агрегатом ромбоэдрических кристаллов.

Оптические свойства ромбоэдрического алюнита мало отличаются от пластинчатого: $N_e = 1,600 - 1,601$, $N_o = 1,579 - 1,581$. Оптическая ось совпадает с кристаллографической осью третьего порядка. Прозрачный, почти не содержащий включений алюнит имеет плотность 2,76—2,78. Матовые кристаллы, содержащие массу субмикроскопических газово-жидких включений, имеют несколько меньшую плотность: от 2,74—2,75, до 2,712.

Спектрально в алюните этого типа установлен так же комплекс элементов, как и в пластинчатом, и примерно в таких же количествах.

Химический анализ ромбоэдрического алюнита в пересчете на кристаллохимическую формулу приведен в табл. 6.

Данные рентгенографии показывают большое сходство кристаллического строения ромбоэдрического алюнита с пинакоидальным (см. рис. 13).

Шестоватые кристаллы алюнита характерны для крупнозернистых жил, где они плотно сгруппированы в гребенчатые агрегаты, которые выполняют маломощные 0,5—1 см (изредка до 2 см) трещинки. Строение жил обычно симметрично-крустификационное, иногда сложное. В структуре агрегата отчетливо прослеживается закон геометрического отбора (рис. 15).

Рост кристаллов, слагающих гребенчатые друзы, осуществлялся за счет нарастания граней ромбоэдра, которыми обычно бывают увенчаны вершины, направленные к центру выполненной трещины. Благодаря такой специфике роста, кристаллы всегда вытянуты вдоль одной из осей L_2 , а кристаллографическая ось третьего порядка лежит в плоскости выполняемой трещины.

Длина отдельных индивидов в агрегате определяется мощностью прожилка и обычно не превышает ее половины (0,2—1 см, в редких случаях до 20 см). Поперечные размеры шестоватых (точнее клиновидных) кристаллов, также являясь функцией этой величины, достигают у вершины крупных индивидов 4 мм. В крупных прожилках участки гребенчатого агрегата, соответствующие стадии параллельношестоватого роста, нередко имеют ветвистое (споновидное, веерообразное) строение. Изгибание и расщепление индивидов является результатом мозаичного роста кристаллов, которое выражено в крупноблоковом строении их, различимом в шлифах и даже макроскопически.

Цвет шестоватого жильного алюнита в массе — от светло-желтого, оранжевого до розового — обусловлен степенью насыщенности субмикроскопическими включениями гидроокислов железа. Нередко вследствие неравномерного содержания этих включений жильный агрегат имеет пеструю полосатую (параллельно стенкам трещины) окраску.

В шлифах алюнит бесцветен, либо слегка окрашен дисперсными включениями гидратов окислов железа. Оптически он мало отличим от других алюнитов: $N_e = 1,599$; $N_o = 1,578$.

При скрещенных николях видно мозаично-блочное строение отдельных кристаллов. Размеры блоков обычно увеличиваются от основания кристалла к его вершине, в направлении роста кристалла. Относительные углы смещения блоков достигают 5—8°.

Плотность чистых разновидностей близка к расчетной 2,80—2,81. Обычно же замутненный газово-жидкими включениями алюнит более легок: 2,75—2,77.

Химически был проанализирован крупнокристаллический алюнит из крупной мономинеральной жилы вблизи с. Доброселье. Данные анализа, пересчитанные на кристаллохимическую формулу, приведены в табл. 6.

Спектрально в описываемом алюните, помимо элементов встречающихся в других его типах, установлено наличие лантана.

Дебаеграмма (см. рис. 13) добросельского алюнита наиболее близка к приведенной для алюнита у В. И. Михеева (1957). Расчет параметров элементарной ячейки этого алюнита методом Лауз дает следующие величины: $a = 7,05 \text{ \AA}$ и $c = 17,2 \text{ \AA}$.

Шестоватый алюнит Беганьского месторождения в катодных лучах обнаруживает голубое свечение средней интенсивности; алюнит из жилы вблизи с. До-

бrosseлье не люминесцирует. Характерным для последнего является также отсутствие термolumинесценции.

Крупнокристаллический жильный алунит пространственно тяготеет к участкам развития ромбоэдрического алунита, с которым наблюдается также и морфологическое сходство кристаллов, особенно в маломощных прожилках. Кроме того, отсутствие признаков пересечения прожилками данного типа алунита дроздовых агрегатов ромбоэдрического может служить указанием на их тесное генетическое родство.

Грануломорфный жильный (мелкозернистый) алунит¹ на месторождениях Закарпатья более часто встречается, чем крупнокристаллический. Мощность

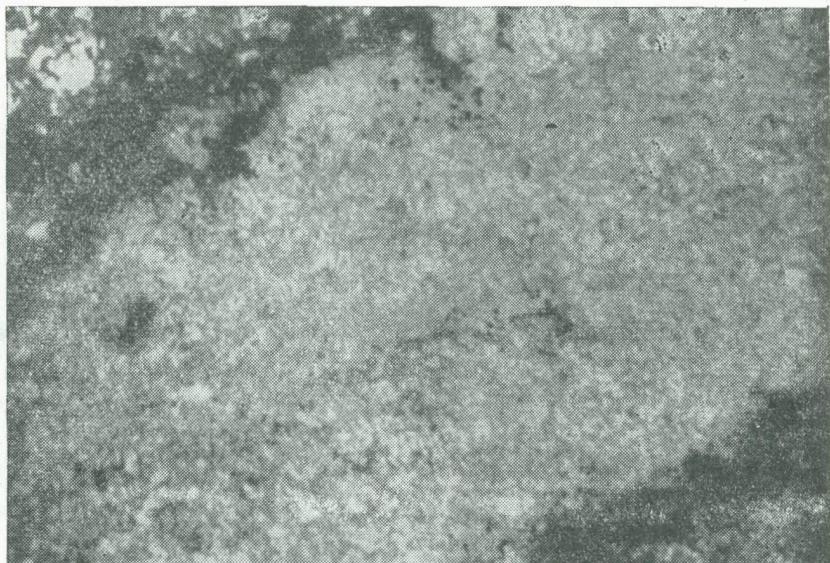


Рис. 16. Жильный агрегат микроаллотриоморфного алунита. Увел. 15. Николи скрещены

образуемых им жил и прожилков колеблется в значительных пределах. Широко развиты очень тонкие (до 0,5 мм) ветвящиеся, неровные и невыдержаные по мощности прожилки, которые иногда густой сетью пронизывают породы фации вторичных кварцитов. Часто встречаются прожилки, мощность которых достигает нескольких миллиметров, реже до 10 см. Большая часть жил имеет неровные стенки; нередко жильная масса сливается с метасоматическим (микроаллотриоморфным) алунитом в окружающих породах, из-за чего контуры жил становятся менее четкими, а их кажущаяся мощность увеличивается.

Состав жил почти мономинеральный, алунитовый. Обычны незначительные примеси гидроокислов железа и глинистых минералов (каолинит или галлуазит). В переменных количествах присутствуют минералы кремнезема (халцедон, кварц).

Неправильные, близкие к изометричным зерна алунита в жильных агрегатах имеют размеры от 0,005 до 0,1 мм. Контуры зерен обычно неровные, извилистые. Структура алунитовой жильной массы напоминает роговиковую (рис. 16). Спайность в зернах не обнаруживается.

¹ Использован термин, предложенный Д. П. Григорьевым (1961) для обозначения неровно ограниченных зерен (минерала) самого различного облика.

Макроскопически — это плотные розоватые или снежно-белые массы, иногда окрашенные в бурьи тона гидроокислами железа, в виде тончайшей пленки, обволакивающей зерна алюнита. В шлифах алюнит прозрачен и обычно лишен окраски. Показатели преломления и другие оптические свойства близки к рассмотренным выше показателям у разновидностей алюнита.

В катодных лучах грануломорфный жильный алюнит ярко светится голубым цветом.

Спектральный анализ устанавливает присутствие тех же компонентов, что и в других разновидностях алюнита.

Расчет кристаллохимической формулы по данным химического анализа (см. табл. 6) показывает, что алюнит отвечает высокой калиевой разности.

Рентгенографический анализ не выявляет существенных отклонений в структуре исследуемого алюнита (см. рис. 13, I).

Грануломорфный жильный алюнит встречается в широком диапазоне глубин и присутствует почти во всех разновидностях алюнитизированных пород. Он находится в тесной парагенетической связи с жильным баритом, слагая зальбанды продуктивных баритовых жил, а также в виде густой сети прожилков пронизывает окружающие породы. Наблюдения над взаимоотношением прожилков алюнита и барита показывают одновременное и отчасти более позднее формирование первого.

Кристаллизация мелкозернистого алюнита в трещинах пород, судя по структуре агрегата, происходила в условиях, благоприятных для массовой высадки из растворов ингредиентов алюнита в кристаллическую fazу. Морфологически и, по-видимому, генетически рассматриваемый тип алюнита наиболее близок к описанному выше, микроаллотриоморфнозернистому алюниту, образующему псевдоморфозы по обломкам алюмосиликатных пород и минералов.

Более сложные взаимоотношения устанавливаются между жилами шестоватого и грануломорфного (мелкозернистого) алюнита. В симметрично построенных жильных образованиях грануломорфный агрегат обычно располагается в призальбандовой части жил, часто служа основанием для последующего роста гребенчатого агрегата шестоватых кристаллов.

Колломорфный алюнит наблюдается только в зоне развития опализированных пород. Этот метаколлонд встречается обычно в массе опала, выполняющего пустоты в породах, в виде изометрических сфероидальных, оvoidных или неправильных по форме густуков и стяжений.

Строение стяжений обычно концентрически-неравномернозернистое. Центральная часть их сложена пелитоморфным или микроаллотриоморфным алюнитом, содержащим тонкую пылевидную вкрапленность недиагностируемых непрозрачных минералов. Внешние части стяжений окаймлены друзовым венчиком зональных ромбоэдрических кристаллов. Сочленение друзовой корочки с ядром микрзернистого алюнита иногда напоминает структуру геометрического отбора.

Изредка наблюдаются явления перекристаллизации колломорфного алюнита. Центральная часть при этом иногда замещается единым метакристаллом алюнита, содержащим «островки» (реликты) колломорфного алюнита и унаследованные пылевидные включения рудного вещества (рис. 17).

Оптика колломорфного алюнита и образующихся при его перекристаллизации метакристаллов не отличается от оптики других разновидностей алюнита. Из приведенной характеристики морфологических разновидностей алюнита, встречающихся в рудах и породах Беганьского месторождения, видно, что каждая из них характеризуется определенными условиями нахождения, формой агрегатов, взаимоотношением с другими разновидностями алюнита и комплексом ассоциирующих с ним минералов. Это позволяет говорить о различных условиях их образования, т. е. рассматривать выделенные разновидности как различные генетические типы алюнита.

Наиболее ранними по времени образованиями следует считать агрегаты аллотриморфных разновидностей (псевдоморфный и грануломорфный). Они обычно служат основой для роста других типов кристаллических агрегатов и материалом для перекристаллизации. Агрегаты идиоморфных кристаллов (ромбоэдрических и пинакоидальных) являются более поздней генерацией алюнита. Их образование происходит за счет перекристаллизации ранних форм алюнита.

а также путем выпадения в пустотах выщелачивания и в породах из растворов, физико-химические свойства которых благоприятствовали росту крупных кристаллов. Ромбоэдрический алюнит развит преимущественно в приповерхностной части месторождения, пинакоидальный — в более глубоких частях залежи. В тесном генетическом родстве с идиоморфными разновидностями алюнита, и в первую очередь ромбоэдрическим, находится крупнозернистый жильный (шестоватый) алюнит. Наиболее поздней генерацией является колломорфный алюнит, образующийся в массе опала, заполняющего поры, пустоты и трещины. Большая часть его — результат переотложения алюнита в условиях эпигенеза месторождения.

Таким образом, в ходе формирования месторождения намечается последовательность образования кристаллических форм алюнита: аллотрениморфный

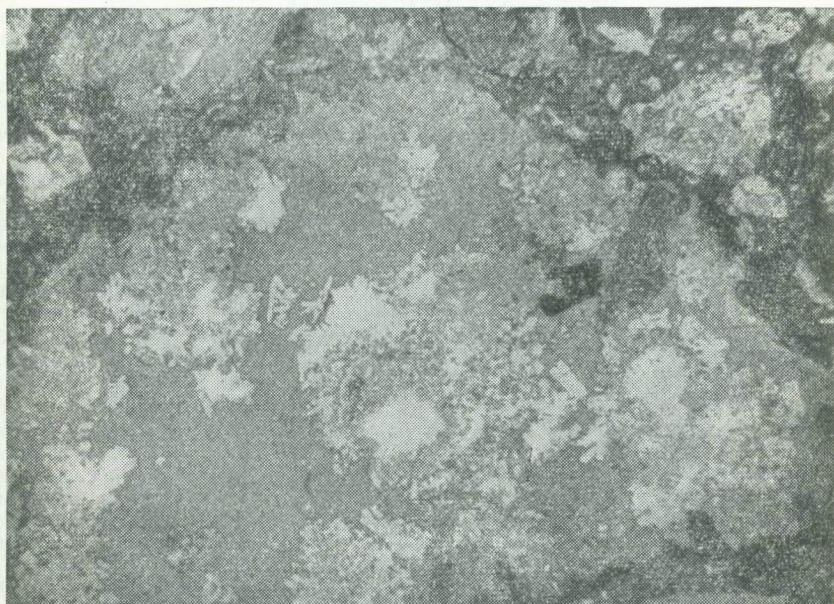


Рис. 17. Перекристаллизация колломорфного алюнита. Увел. 9,4. Николи под 60°

(псевдоморфный и грануломорфный) — идиоморфный (пинакоидальный, ромбоэдрический и шестоватый) — колломорфный. Процессы перекристаллизации, приводящие к образованию крупнозернистых агрегатов (чаще идиоморфных), наступали после этапов активного алюнитообразования.

Сравнение данных состава и изучение свойств выделенных разновидностей не выявили существенных различий между алюнитами различных модификаций (см. табл. 6).

Кварц наиболее широко распространен из минералов-новообразований в алюнитизированных туфах. Максимальное количество его наблюдается в верхах разреза измененных пород, где он иногда образует тела мономинерального состава среди фаций вторичных кварцитов (моно кварцитов).

Главная масса новообразованного кварца представлена псевдоморфным агрегатом микроаллотрениморфных зерен, который метасоматически развивается в цементе туфов и нередко по обломкам пород. В зоне гипогенного кислотного выщелачивания этот халцедоновидный микроаллотрениморфный кварц (сокращенно микрокварц) составляет основу (каркас) измененной породы, количественно он почти всегда преобладает над другими минералами.

Микроскопически — серая или белая, почти однородная плотная масса, не обнаруживающая кристаллическости, внешне сходная с халцедоном. В этой псевдоморфной микрокварцевой массе хорошо различима реликтовая структура туфов, которая видна также и под микроскопом благодаря ассоциации кварца с такими минералами, как гидроокислы железа (или пирит), галуазит и альвит. В приповерхностных частях фаций вторичных кварцитов некварцевый материал выщелачивается, оставляя многочисленные поры. Образующиеся в ре-

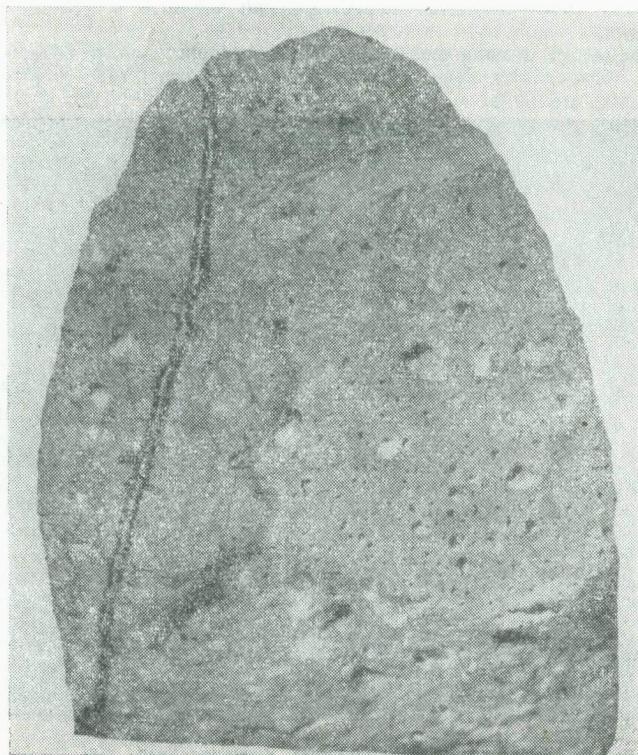


Рис. 18. Монокварцит со шлаковой текстурой выщелачивания.
 $\frac{1}{2}$ натуральной величины

зультате этого монокварциты обладают ясно выраженной пористой (ноздреватой, до шлаковой) текстурой (рис. 18).

Под микроскопом видна микроаллотриоморфнозернистая структура кварца, также сходная со структурой массивного халцедона. Размер отдельных зерен кварца редко превышает 10 микрон. Форма зерен близка к изометричной, контуры обычно мозаично-лапчатые. В глубоких частях месторождения в псевдоморфной массе глинистых минералов встречаются микроскопические (0,001—0,15 мм) кристаллики кварца призматически-шестоватого облика.

Вокруг реликтовых кластических зерен и фенокристаллов кварца, погруженных в массу псевдоморфного микрокварца, очень часто наблюдаются регенерационные каймы. Взаимоотношение этих кайм с окружающим микроаллотриоморфнозернистым агрегатом указывает на одновременное образование этих форм кварца.

Сходство микрокристаллического агрегата кремнезема с халцедоном настолько велико, что понадобились данные оптики (среднее преломление агрегата около 1,55), рентгенографических и термических исследований для подтверждения принадлежности его к кварцу.

Генетически микрокварц является продуктом кристаллизации кремнезема, освободившегося при разложении силикатов и вулканического стекла. Часть микрокварца образовалась в результате дегидратации водных форм кремнезема — опала и, по-видимому, халцедона, образовавшихся метасоматически указанным выше способом, а также путем выпадения из растворов.

Кроме метасоматического кварца в зонах тектонических нарушений и в рудных барит-полиметаллических жилах нередок жильный крупнозернистый гидротермальный кварц, ассоциирующий с сульфидами, баритом и алунитом. Он встречается в виде плотных агрегатов гексагонально-призматических кристаллов, единичных кристаллов и сплошных зернистых масс полигонально-мозаичного строения. В приповерхностных частях рудных зон встречаются также агрегаты кварца, несущие следы колломорфного строения.

Определение температур гомогенизации газово-жидких включений в жильном кварце Беганьского месторождения (Брандзыбара, 1966) позволяет считать, что на глубинах 300—320 м температура существенно жидких гидротерм была близка к 340°.

Опал является одним из главных породообразующих минералов самых приповерхностных краевых частей фации вторичных кварцитов, где он нередко образует тела мономинеральных пород — опалитов. Опалиты, располагаясь выше зоны развития микрокварцевых пород, связаны с ними естественными, обычно резкими переходами.

По способу образования различаются два типа опала: 1) псевдоморфный, метасоматический и 2) отлагающийся из растворов в пустотах пород.

Количественно преобладает первый тип. Его образование связано с процессами гидротермального изменения пород, сопровождавшегося разложением силикатов и вулканического стекла пирокластических образований. Формируясь на месте разложенного субстрата, опал обычно полностью наследует все детали его строения, вплоть до включений. Наряду с плотными псевдоморфными мономинеральными опалитами широко распространены такие, в которых часть минерала замещается алунитом или глинистыми минералами типа каолинита — галлуазита, в результате чего образуются биминеральные и триминеральные породы. Довольно часто опализация сопровождается интенсивным кислотным выщелачиванием обломков и зерен алюмосиликатов в туфах с формированием пористых опаловых пород.

Псевдоморфный опал, составляющий каркас опализованных пород, имеет белый или светло-серый цвет. Примеси гидроокислов железа придают ему желтый, буроватый, красный или фиолетовый оттенок. В шлифе обычно бесцветен или слегка буроват. Преломление в зависимости от степени гидратации минерала колеблется от 1,440 до 1,478. Плотность в силу тех же причин, а также от наличия примесей меняется от 1,95 до 2,2.

Вторая разновидность опала (продукт осаждения кремнезема из растворов) обычно более разнообразна по цвету, блеску, строению и формам выделения. Различаются прозрачные, иризирующие, матовые, окрашенные гидроокислами железа разности опала, а также рыхлый, мучнистый опал. Эти особенности минерала обусловлены не только переменным количеством воды, связанной в коллоиде кремнезема, но также наличием различного рода примесей, среди которых нередки алунит, пирит и гидроокислы железа. Широко распространены жильные выполнения опал-галлуазитового состава. Следует указать на наличие образований, промежуточных между опалом и аллофаном, — аллофаноидов, представляющих собой опал со значительным содержанием глинозема (Чухров, 1955).

Структура опала сгустковая, колломорфная, почти всегда несущая в себе признаки осаждения его из коллонидных растворов. При неполном или неоднократном выполнении полости в опале образуются «уровневые поверхности», а иногда и обусловленная ими полосчатость опаловой массы (рис. 19). Ориентировка этих поверхностей близка к горизонтальной, что свидетельствует

отсутствии заметных тектонических движений с момента отложения опала. Наряду с массивными выполнениями, на стенках пустот встречается рыхлый «мучнистый» опал, состоящий из мелких (до 0,05 мм) обособленных глобул, которые легче, чем другие разновидности опала, переходят в халцедон.

Преломление выпавших из растворов масс опала несколько выше, чем псевдоморфного: 1,460—1,489. Термически устанавливается весьма непостоянное количество воды (2—8%), которая удаляется в начальные этапы нагревания (50—84°).



Рис. 19. Опалит. В опале вместе с ромбоэдрическим алунитом, заполняющим поры выщелачивания, видны уровневые поверхности. Увел. 75

Под влиянием почвообразующих процессов верхние части опализированных пород подвергаются обелению. Параллельно с обесцвечиванием опала увеличивается его гигроскопичность, снижается удельный вес и прочность.

Диапазон времени отложения опала, если судить по взаимоотношениям его с другими минералами, довольно широк. Псевдоморфный опал представляет собой типично гипогенное образование. Выпадение коллоидального кремнезема из растворов в пустотах пород сопровождало не только гипогенные процессы, но происходило также и в условиях гипергенного изменения пород.

Глинистые минералы среди новообразований в массивах гидротермально измененных пород занимают видное место. Количественно преобладают минералы группы гидрослюд, которые развиты в более глубоких фациях. В верхних частях месторождений, и особенно в пределах фации вторичных кварцитов, в том числе и рудах, они представлены почти исключительно минералами группы каолинита. Глинистые новообразования типа монтмориллонита встречаются преимущественно в фациях измененных пород, подстилающих фацию вторичных кварцитов.

Каолинит является одним из типичных представителей глинистых минералов измененных пород фации вторичных кварцитов. Он развит в нижних частях

зоны гипогенетических процессов кислотного выщелачивания, где является почти постоянным компонентом руд микрокварцевого и глинистого типа. В пределах фации вторичных кварцитов встречаются участки анхимономинеральных каолиновых пород.

Формы выделения (агрегаты) каолинита внешне очень сходны с формой агрегатов псевдоморфного алунита. Как и последний, каолинит образуется по обломкам и зернам алюмосиликатов и пород, по вкрапленникам, наследуя их исходную форму, и в виде мельчайших скоплений в основной массе туфа. Под микроскопом устанавливается, что агрегаты состоят из массы компактно сгруппированных мелких (до 0,005 мм) чешуек, которые нередко образуют характерные червообразно изогнутые кристаллы (вермикулы). Минерал обладает свойственной каолиниту оптикой. Термограмма соответствует стандартной, отмечая остановку в нагревании с максимумом в интервале 540—560° и экзотермический пик при 950—965°.

Наряду с каолинитом на Беганьском месторождении установлен сходный с ним по формам выделения диккит. Ввиду большого сходства с каолинитом, о масштабах его проявления по имеющимся материалам судить трудно. Достоверно его присутствие установлено термографическим анализом и оптическими исследованиями в участках пород, прилегающих к баритполиметаллическим рудным зонам.

Галлуазит пользуется широким распространением в зоне окисленных алюнитовых руд. Он присутствует в виде белых рыхловатых включений, представляющих собой выполнения пор выщелачивания, жил и прожилков в породах. Его агрегаты редко бывают мономинеральными; обычно они ассоциируют с опалом, образуя плотную, почти однородную массу. Присутствие гидроокислов железа придает агрегатам различные оттенки ржаво-бурового цвета. Часто пространственно ассоциирует с алунитом и баритом, значительно реже — с пиритом и другими сульфидами. Галлуазит встречается как среди опализованных, так и среди микрокварцевых пород фации вторичных кварцитов. Количество его в породах непостоянно: от первых процентов до резкого преобладания над другими минеральными компонентами пород.

В шлифах минерал бесцветен или слегка окрашен дисперсной примесью гидроокислов железа. Отсутствие окраски наряду с изотропностью и близостью оптической плотности к преломлению канадского бальзама ($n=1,538-1,545$) вызывает известные трудности при диагностике галлуазита в шлифах. Изредка встречаются участки, где галлуазит подвергается анизотропизации, свидетельствующей о появлении фазы (переходной к каолиниту) метагаллуазита.

Термограммы галлуазита, типичные для данного минерального вида, фиксируют уход несвязанной воды при 106—135°, полную дегидратацию в интервале 530—600° (максимумы при 545—575°) и экзотермическое разложение минерала при 910—990°.

Рентгенографическое изучение беганьского галлуазита показывает, что основные линии его дифракции (4,49; 1,479—1,491) близки к линиям стандарта по В. И. Михееву (1957). Под электронным микроскопом частицы галлуазита имеют вид характерных удлиненных пластинок или трубочек.

Наблюдения над взаимоотношением галлуазита с другими минералами в породах обычно устанавливает более позднее его образование относительно микрокварца, барита и алунита. Последнее особенно важно, так как указывает, что галлуазит в большинстве своем образуется именно за счет разложения алунита. Это является причиной разубоживания верхних частей залежей алунитовых руд в гипергенный этап истории формирования месторождения.

Тесный парагенезис галлуазита устанавливается с гидроокислами железа и частью опала, вместе с которыми он нередко образует полиминеральные смеси, выполняющие прожилки и пустоты в породах.

Второстепенные минералы

В эту группу объединены минеральные компоненты алунитовых руд, не играющие существенной роли в их составе. Аксессорные минералы не рассматриваются.

Пирит является самым распространенным сульфидом на месторождении. Он встречается почти во всех без исключения породах и рудах ниже границы зоны окисления.

Распределение пирита по разрезу и площади месторождения неодинаково. Оно контролируется многими факторами, из которых наиболее отчетлива роль разрывных тектонических нарушений.

В прилегающих к ним участках пород устанавливается повышенная пиризация в виде мелкой вкрапленности, псевдоморфных агрегатных скоплений, тонких прожилков, друзовых корочек в пустотах и др. В остальной части месторождения пирит присутствует как тонкая вкрапленность в породах, более или менее равномерно насыщающая их.

Главная масса пирита, присущая в виде рассеянной вкрапленности в алюнитовых рудах, представлена хорошо образованными кубическими или пентагонодекаэдрическими кристаллами величиной 0,01—1 мм (реже 2—5 мм) в виде обособленных индивидов в массе метасоматических псевдоморфных агрегатов алюнита, кварца и других минералов.

Кристаллы пирита нередко содержат включения кварца, глинистых минералов, а также вrostки мельчайших зерен сфалерита и галенита. Иногда благодаря этим включениям в отраженном свете под микроскопом можно наблюдать в срезе кристалла пирита его зональное строение. Немногочисленные зоны роста при этом повторяют очертания кристаллических граней пирита.

Спектрально в пирите постоянно устанавливаются примеси: кремния 3%; алюминия 3%; марганца до 0,05%; магния до 0,9%; меди до 0,8%; цинка до 0,9%; свинца до 0,6%; реже германия и галлия до 0,003% и никеля около 0,001% (см. табл. 4).

Взаимоотношения пирита с другими новообразованными минералами измененных пород указывают на довольно широкий интервал времени его образования. Самые ранние его генерации наблюдаются в виде реликтов внутри зерен сульфидов свинца и цинка, а самое юное поколение кристаллов пирита часто встречается в виде друз, корочек и присыпок на алюните в зоне цементации залежей алюнитовых руд. Здесь наряду с зернистым пиритом широко распространена землистая его разновидность — мельниковит, которая обычно заполняет трещины, поры и пустоты в породах. Происхождение этой разновидности дисульфида железа связано с наиболее поздними, в том числе и современными этапами развития зоны окисления месторождения. В пользу этого свидетельствует тесная ассоциация мельниковита с минералами, типичными для зоны цементации: ковеллином, малахитом, халькоzinом и самородной серой.

В зоне окисленных пород пирит повсеместно замещается гидроокислами железа.

Из других сульфидов в алюнитовых рудах встречаются также рассеянные в основной массе пород мелкие вкрапления зерен галенита, сфалерита, реже халькопирита и др.

Окислы и гидроокислы железа присутствуют в основном в зоне развития окисленных алюнитовых руд. Именно благодаря их обилию породы этой зоны окрашены гаммой бурых, желтых, красных и фиолетовых оттенков, тем более интенсивно, чем больше их присутствует в породах (до 5%).

Подавляющее большинство этих минералов имеет гипогенное происхождение: гипогенный характер окислов и гидроокислов железа доказан лишь для той их части, которая заключена в жильных агрегатах совместно с гипогенными баритом, кварцем и отчасти алюнитом и каолинитом.

Основные минеральные формы окислов железа — гематит и магнетит — имеют подчиненное значение; более широко развиты гидратизированные их производные — гидрогематит, гидрогётит (лимонит) и гётит.

Гематит отмечается в верхних частях неокисленных руд в виде мелких рассеянных в массе кварца и сульфидов пластинчатых кристаллов (0,01—0,2 мм; изредка до 2 мм) или зернистых агрегатах.

Гётит присутствует в виде псевдоморфоз по кристаллам пирита, образует также тонкие жилки, почковидные и сложные натечные агрегаты в пустотах совместно с галлуазитом и друзовым алюнитом. В виде мелкой вкрапленности и корочек он наблюдается в минеральной массе гидротермальноизмененных

пород. Дисперсная фаза гётита, насыщая минералы, окрашивает породы в красно-бурый и фиолетовый тон.

Устанавливается наличие трех разновидностей гётита: мелкочешуйчатой — лепидокрокита; игольчатой, образующей нередко лучистые, спутанно-игольчатые и «бархатистые» агрегаты (пишибрамит), и массивной, которая представляет главную массу гётита в натечных образованиях.

Лимониты очень широко распространены в верхних частях зоны окисления барит-полиметаллических рудных тел и в прилегающих к ним алунитовых рудах.

Выходы барит-полиметаллических рудных тел на дневную поверхность фиксируются именно по обилию лимонитовых охр не только в элювии, но и в перекрывающих его почвах. Большая часть лимонита находится в тесном срастании с такими минералами, как алунит, галлуазит, каолинит и барит. Он часто входит в состав жильных выполнений совместно с гипергенными минералами (галлуазит, отчасти алунит и барит). Здесь он наблюдается в виде корочек, почковидных агрегатов и точечной глобулярной вкрапленности в массе ассоциирующих с ним нерудных минералов. Встречаются плотные, слоистые темно-коричневые, иногда с побежалостью, образования и рыхлые, охристые агрегаты.

Главная масса лимонитов имеет гипергенное происхождение. Однако не исключено, что часть их, и в первую очередь находящиеся в тесном срастании с жильными гипогенными минералами, образовалась в период поствулканической газово-гидротермальной деятельности.

Барит широко распространен в пределах фации вторичных кварцитов, однако в алунитовых рудах присутствует обычно в резко подчиненном количестве.

Устанавливаются две разновидности барита, отличающиеся морфологией выделения и генезисом: 1) жильный гидротермальный и 2) вкрапленный — в виде друз и единичных кристаллов в полостях и пустотах выщелачивания алунитизированных пород.

Жильный барит входит в состав верхней (баритовой) и средней (барит-полиметаллической) части рудных тел и минералогически довольно детально описан в литературе (Вартересевич, 1953, 1956, 1961). Это типичные гидротермальные крупнокристаллические до крупнозернистых образований. Если на Береговских месторождениях жильный барит редок, то в пределах Беганьского рудного поля известен ряд жил, достигающих промышленных концентраций этого минерала.

Наблюдения над взаимоотношением жильного барита с алунитом устанавливают совместное и чаще более позднее образование последнего; встречаются явления и обратного порядка, что говорит о пульсационном характере деятельности гидротерм и широком диапазоне времени кристаллизации алунита.

Вкрапленный барит встречается в породах фации вторичных кварцитов, преимущественно в зоне развития окисленных пород. На Беганьском месторождении устанавливаются две морфологические разновидности кристаллов барита; пластинчатый, с преобладающим развитием грани третьего пинакода (001), и столбчатый, сходный по облику с кристаллами «волнина» из Береговских месторождений.

Пластинчатые кристаллы находятся в виде единичных кристаллов величиной от 1 мм до 2—3 см, друз и радиальных сростков в пустотах выщелачивания пород, где они ассоциируют с алунитом, опалом, галлуазитом и почти всегда с гидроокислями железа.

Столбчатый барит встречается в приповерхностной зоне окисления алунитовых руд в виде единичных кристаллов или простых сростков двух-трех индивидов на стенках пустот выщелачивания в ассоциации с опалом, колломорфным и ромбоэдрическим алунитом, гидроокислями железа и нередко галлуазитом. Это дает основание приписывать ему экзогенное происхождение, подобно «волнину» Береговских месторождений (Вартересевич, 1953, 1956; Лазаренко и др., 1963).

Первичная окраска кристаллов барита этого типа, наблюдающаяся при вскрытии содержащей их полости, — голубоватая; под воздействием света она

со временем исчезает, и минерал становится бесцветным или слегка желтоватым. Примечательно, что исчезнувшая окраска не возобновляется даже при воздействии на минерал катодного, ультрафиолетового и рентгеновского облучения.

Состав ведущих компонентов окрашенного барита почти тождествен бесцветному.

Оптически эти две разновидности также неотличимы, а по сравнению с гидротермальными разностями барита обладают несколько большим светопреломлением.

Аллофан — продукт совместной коагуляции глинозема и кремнезема редок в рудах, он обнаруживается лишь в верхних частях алюнитовых залежей, подверженных процессам гипергенеза. Он встречается в виде белых или слегка голубоватых мелких (до 0,1 мм) сфероидальных стяжений, тонких концентрически-скорлуповатых пленок, примазок на стенах пустот, а также на друзовых агрегатах алюнита, барита и гидроокислов железа в полостях выщелачивания и трещинах пород. По времени образования аллофан наиболее поздний и обычно ассоциирует с гипергенным опалом, с которым образует переходный ряд аллофanoидов. Распространение минерала ничтожное.

По свойствам и облику аллофаны из изученных алюнитовых месторождений сходны с аллофанами Береговского месторождения, которые детально рассмотрены Е. К. Лазаренко (1958).

Самородная сера установлена в участках алюнитовых руд, расположенных непосредственно ниже границы зоны окисления. Она находится здесь в тесной ассоциации с типичными образованиями зоны вторичного сульфидного обогащения (халькозином, ковеллином и мельниковит-пиритом). Кроме названных минералов, с серой пространственно ассоциируют гипогенные минералы — алуният, микрозернистый кварц, пирит и иногда барит.

Сера присутствует в виде агрегатов зерен, располагающихся в пустотах, оставшихся от выполнения полостей выщелачивания алюнитом, пиритом и отчасти баритом. Размер зерен серы в агрегатах непостоянный: встречаются мелко-зернистые плотные массы, а также друзовые скопления хорошо ограниченных, слегка вытянутых кристаллов величиной до 1,5 мм. Иногда в агрегатах устанавливается натечно-слоистое, почковидное строение. Внутри агрегатов серы нередки захваченные в процессе их образования кристаллы кварца, алюнита, барита и сульфидов, в том числе вторичных. Количество самородной серы в рудах ничтожно и лишь в некоторых участках оно достигает первых процентов.

Сера обычно обладает свойственной ей желтой окраской и только по периферии агрегатов из-за наличия массы мелких включений рудного вещества она приобретает темный зеленовато-серый до черного оттенок. Удельный вес 2,06—2,10 у темных разновидностей. Оптические свойства обычны.

Карбонаты для алюнитовых руд рассматриваемых месторождений не характерны и встречаются исключительно редко. Это единичные зерна кальцита и сидерита, развивающиеся в процессе почвообразования на алюнитизированных породах. Изредка отмечаются гипергенные продукты разложения медью содержащих сульфидов в виде тончайших пленок, прожилков или налетов (малахит, азурит).

Типы руд

В состав алюнитовых руд в переменных количествах входят микрозернистый кварц, опал, галлуазит, каолинит, а также халцедон, барит, пирит и гидроокислы железа. В зависимости от преобладания того или иного компонента в алюнитовых рудах З. С. Кречковский (1966) выделяет среди них шесть типов: 1) кварцевый; 2) каолинито-кварцевый; 3) опаловый; 4) каолинито-опаловый; 5) кафлинитовый и 6) жильный алюнитовый субмономинеральный.

Проводившееся нами в течение ряда лет детальное изучение вещественного состава и технологических свойств ряда проб алюнитовых руд Закарпатских месторождений показало, что их обогатимость определяется главным образом

характером связующей массы руды и отчасти минеральной формой соединений железа. Это позволило дать принципиально новую геолого-технологическую классификацию рассматриваемых руд.

В зависимости от минеральной формы нахождения железа в рудах они разделены на две группы: 1) неокисленные, содержащие в своем составе пирит, и 2) окисленные руды, в которых железо находится в форме окислов и гидроокислов.

Более важной характеристикой руды для оценки ее технологических качеств является минеральный состав основных (помимо алюнита) компонентов руды, среди которых ведущая роль принадлежит микрозернистому халцедоновидному кварцу, опалу и глинистым минералам (гальвазиту или каолиниту). В зависимости от количества и минерального вида нерудного компонента в ру-

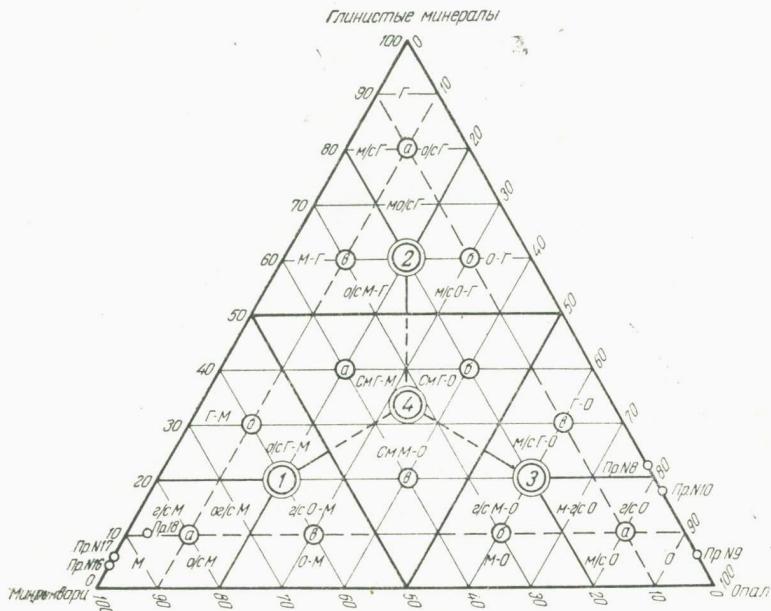


Рис. 20. Классификационная диаграмма для алюнитовых руд Закарпатья

де выделяются следующие типы: 1) микрокварцевый; 2) глинистый (гальвазитовый или каолинитовый); 3) опаловый и смешанный. Основанием для выделения первых трех типов служит преобладание (более 50%) названных компонентов. Учитывая, что ведущие минералы могут входить в состав руд в различных соотношениях, внутри каждого типа может быть выделено три разновидности. Условно принято, что в разновидности минерал-примесь присутствует в количестве более 10%. Название разновидности ставится перед основным названием типа руда (например, гальвазит-опаловая — разновидность алюнитовой руды). Если минерал-примесь присутствует в количестве 5—10%, то его наличие отражается прибавлениями к названию типа прилагательного, образованного от названия минерала-примеси и слова содержащий; например, опалово-гальвазитсодержащая алюнитовая руда (рис. 20).

Подробная характеристика всех типов и разновидностей руд, подвергавшихся технологическим исследованиям, приведена во второй части настоящей работы. Необходимо отметить, что количества руд различных типов на месторождениях весьма неодинаковы. Опаловые и подавляющая часть глинистых руд находятся в пределах зоны окисления. Практический интерес из неокислен-

ных руд имеют только микрокварцевые, удельные запасы которых не превышают 17%.

Среди окисленных руд главная роль принадлежит микрокварцевому типу. Значительно меньше руд опалового типа, и совсем незначительный объем от общих запасов составляют руды глинистого типа (табл. 7).

Таблица 7

Группа руды	Руды		Удельный вес запасов, %	
	Тип	Разновидность	по разновидностям	по типам
Окисленная	Микрокварцевый	Собственно-микрокварцевая	49,8	
		Глинисто-микрокварцевая	7,6	57,5
		Опалово-микрокварцевая	0,1	
	Глинистый	Собственно-глинистая	2,7	
		Опалово-глинистая	4,0	9,9
		Микрокварцево-глинистая	3,2	
	Опаловый	Собственно-опаловая	4,9	
		Глинисто-опаловая	9,6	15,1
		Микрокварцево-опаловая	0,6	
Неокисленная	Смешанный	Микрокварцево-глинистая	0,3	
		Глинисто-опаловая	0,4	0,9
		Опал-микрокварцевая	0,2	
	Микрокварцевый	Собственно-микрокварцевая	16,6	16,6

Закономерности распространения алюнитовых руд и распределение алюнита в рудном теле

Выяснение закономерностей, которым подчиняется распределение алюнитовых руд в пределах рудного поля, проводилось, наряду с обычными минералого-петрографическими исследованиями, путем использования большого количества данных о содержании алюнита в рудах по результатам массового опробования керна геологоразведочных скважин (2400 анализов).

Статистическая обработка этих данных позволила установить, что фоновое содержание алюнита в пределах фации вторичных кварцитов равно 1%¹, а минимальное значение вероятных аномалий (при вероятности 98%) составляет около 5%.

С целью изучения геологических закономерностей распределения алюнита, установления формы алюнитовой залежи, ее особенностей и взаимоотношения

¹ Здесь и далее цифры содержания алюнита в рудах даны в условных процентах.

с элементами структуры оконтуривание залежи проведено на уровне указанного аномального содержания. Это позволило не только получить практически непрерывное тело условной рудной залежи, но также вовлечь в анализ распределения алюнита то его количество, которое оказывается за пределами промышленных рудных тел.

Построенный, таким образом, контур алунитовой залежи дал возможность произвести геометризацию ее свойств и ограничивающих поверхностей и на этом основании выявить закономерности пространственного размещения руд и

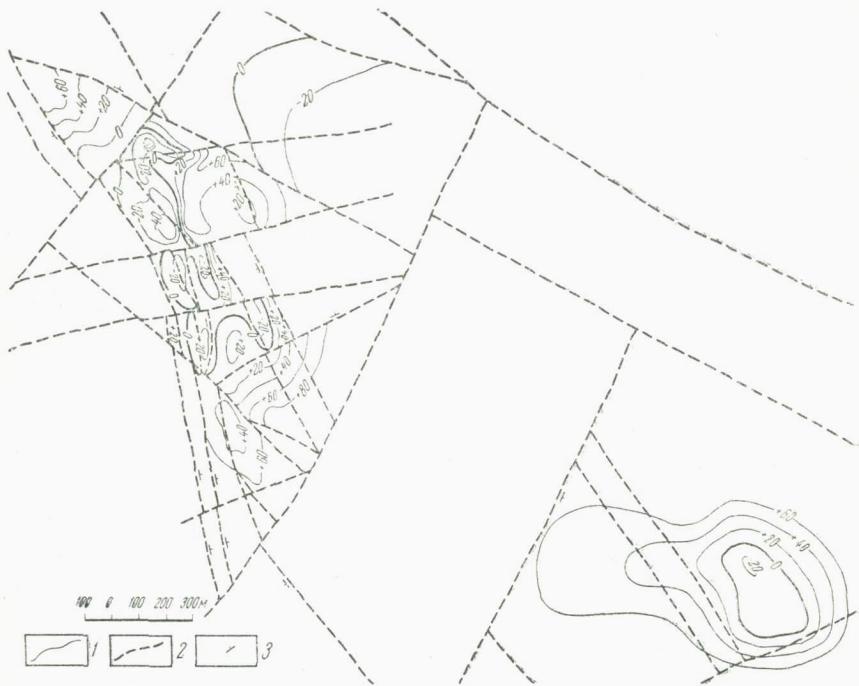


Рис. 21. Карта изогипс нижней поверхности алюнитовой залежи Беганьского рудного поля

1 — изогипсы, проведенные через 10 м; 2 — проекции сбросов на нижнюю поверхность алюнитовой залежи; 3 — направление падения сброса

изучение свойств алюнитовой залежи производилось на основе карт средних содержаний и количеств (метропроцентов) алюнита, как наиболее объективно отражающих закономерности его распределения.

Первое рассмотрение этих карт, на соответствующие поверхности которых, помимо изолиний, вынесены проекции разрывных структур, позволяет выделить две разобщенные области распространения алюнита. В пределах каждой из них выделяются по два участка, причем восточные отчетливо тяготеют к зоне Велико-Беганьского разлома. Наиболее изученным из четырех указанных участков является северо-западный участок, занимаемый Беганьским месторождением, поэтому выявленные и рассматриваемые ниже закономерности относятся прежде всего к нему.

Алунитовая залежь Беганьского месторождения имеет в общих чертах линзообразную форму, верхняя и нижняя поверхность которой сильно осложнена.

Последнее отчетливо видно на карте изогипс нижней поверхности алунитовой залежи (см. рис. 21). Рассмотрение этой карты позволяет отметить, что всюду к периферии залежи ее нижняя поверхность воздымается, особенно отчетливо у зоны Главного продольного разлома, западные швы которой резко ограничивают распространение алунитизации. Достаточно четкий контроль со стороны разрывной тектоники наблюдается и в отношении остальных границ алунитовой залежи.

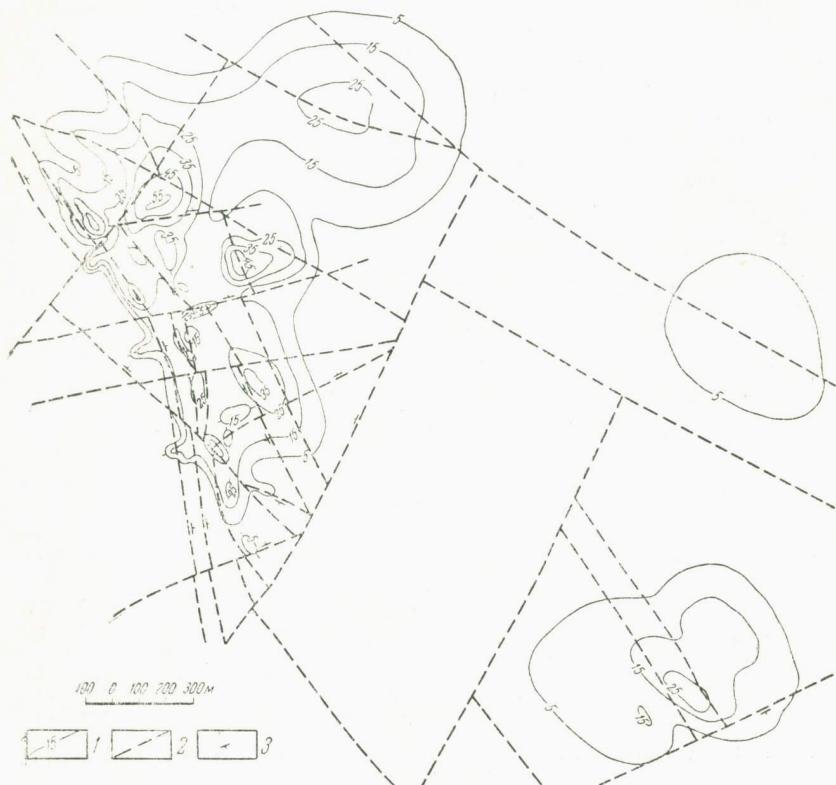


Рис. 22. Карта условных изометропроцентов алунита в алунитовой залежи Беганьского рудного поля

1 — изометропроценты, проведенные через 5 условных единиц; 2 — проекции сбросов на нижнюю поверхность алунитовой залежи; 3 — направление падения сброса

Весьма примечательно поведение нижней поверхности алунитовой залежи у разломов различного простирания. Если вблизи поперечных разломов (и их оперения) эта поверхность заметно воздымается, то вдоль продольных, особенно в участках, где они вмещают барит-полиметаллические руды, наблюдается ее резкое погружение с образованием глубоких «карманов». При этом погружение прослеживается не по всему разлому, а образует цепочку этих несколько вытянутых воронкообразных «карманов», трассирующих направление его простирания.

Карта условных изометропроцентов алунита (рис. 22), построенная по данным о его количествах в условной алунитовой залежи, позволяет говорить о весьма неравномерном распределении рудообразующего компонента. Сильно упрощенная конфигурация изолиний наблюдается только на слабо изученных

участках, тогда как в пределах Беганьского месторождения они отражают весьма сложную картину чередования повышенных и пониженных количеств алюнита. Максимальные количества алюнита тяготеют к центральным частям месторождения, резко уменьшаясь к западу. Западная граница, как и на карте нижней поверхности алюнитовой залежи, четко контролируется Главным продольным разломом. Более плавное понижение количества алюнита в залежи наблюдается в других направлениях. Западнее крайнего шва Главного продольного разлома, в непосредственной близости от него фиксируются три локальные точки с довольно высокими количествами алюнита. Характерно, что максимальные количества алюнита внутри контура месторождения контролируются продольными и в меньшей мере диагональными разломами, тогда как минимальные — поперечными нарушениями. Во всех случаях участки с максимальным количеством алюнита образуют изолированные замкнутые центры, расположенные на швах разломов или в непосредственной близости к ним. Сходная в общих чертах картина расположения изолиний наблюдается и на карте средних условных содержаний алюнита. Тот факт, что участки повышенных количеств алюнита совпадают с участками наиболее высоких содержаний, свидетельствует о приуроченности наиболее интенсивного алюнитообразования к определенным центрам, контролируемым разрывными нарушениями.

Отмеченная приуроченность центров алюнитизации к продольным разрывным нарушениям, а также характер распределения алюнита внутри залежи хорошо видны на поперечных разрезах (рис. 23). Рассмотрение их позволяет уверенно говорить, что роль каналов, по которым циркулировали алюнитообразующие растворы, принадлежит продольным разрывам, ныне вмещающим барит-полиметаллическое оруденение. Именно к этим разрывам приурочены отмечавшиеся выше «карманы» алюнитовой залежи. В стороны от разрывных структур контуры алюнитовой залежи плавно приподнимаются и выполаживаются. Максимальные концентрации алюнита фиксируются во внутренних частях залежи, закономерно понижаясь к периферии. Вблизи некоторых обычно крупных каналов циркуляции рудоносных растворов устанавливаются пониженные концентрации алюнита.

Таким образом, рассмотрение закономерностей размещения алюнитовых залежей в пределах рудного поля и распределения алюнита в них убедительно свидетельствует о наличии четко выраженного структурного контроля оруденения и позволяет рассматривать продольные разломы в качестве рудоподводящих каналов.

ГЕНЕЗИС АЛУНИТОВЫХ РУД. УСЛОВИЯ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО МЕТАМОРФИЗМА И ГИПЕРГЕННОГО ИЗМЕНЕНИЯ ПОРОД

Алюнитовые месторождения Беганьского рудного поля представляют собой типичный пример формации вторичных кварцитов, которая является «продуктом гидротермального изменения пород вулканических построек и формируется в стадию затухания вулкана и представляет комплекс закономерно сочетающихся фаций» (Наковник, 1966).

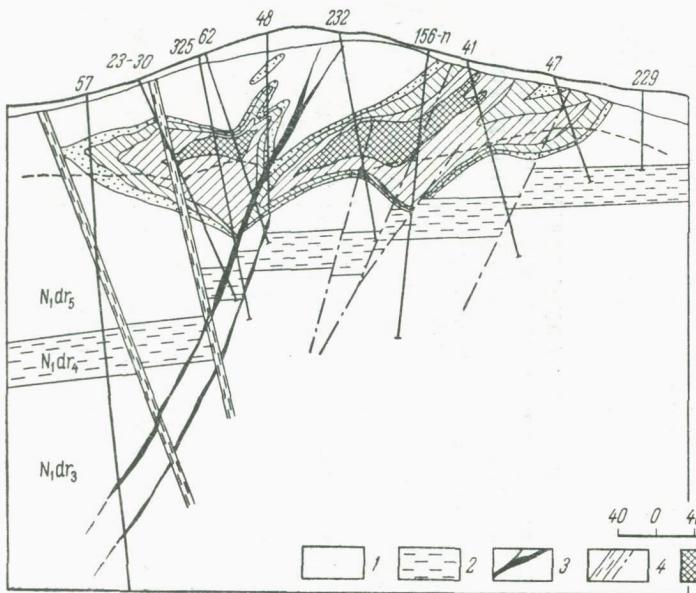
Специфика условий и сложность процессов изменения пород, в число которых входит и алюнитообразование, требует детального их рассмотрения и анализа. Этапу гипогенного изменения пород, с которым связано формирование главной массы алюнита месторождений, ниже будет уделено соответственно больше внимания, чем завершающему гипергенному этапу, относительная роль процессов которого для накопления алюнита менее значительна.

Гипогенный этап

Условия гидротермального метаморфизма

Основным моментом, обусловившим метаморфизм пород и сопряженные с ним процессы рудообразования на этом этапе, явилась поствулканическая и газово-гидротермальная деятельность. Метаморфизм, выразившийся в возник-

Разрез по разведочной линии I-I



Разрез по разведочной линии III-III

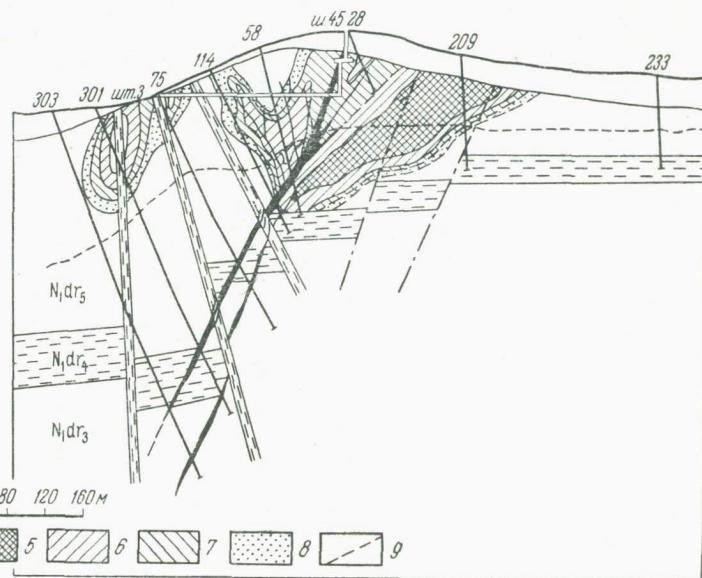


Рис. 23. Распределение концентраций алюнита в рудной залежи

1 — наносы; 2 — верхняя осадочная толща; 3 — рудные баритполиметаллические тела; 4 — тектонические нарушения; 5—8 — содержание алюнита в контурах рудной залежи в условных единицах; 5 — свыше 4; 6 — от 3 до 4; 7 — от 2 до 3; 8 — от 1 до 2; 9 — граница зоны окисления N_1dr_5 — средний горизонт туфов; N_1dr_3 — верхний горизонт туфов.

новении зон гидротермально измененных пород, определялся совокупностью целого ряда факторов, главными из которых являются: вещественный состав и строение исходных пород, тектонические условия, состав газово-жидких эманаций вулканического очага, их температура и гидродинамический режим; большую роль играют также палеогеографические условия.

Состав и строение исходных пород. Отложения доробратовской свиты характеризуются исключительным преобладанием вулканогенных образований. Внутри заключенных среди них пачек осадочных пород, как отмечалось выше, также фиксируется большое количество прослоев вулканокластитов, сходных по своему составу и строению с пирокластическими осадками. Последние, будучи производными кислого, сильнодифференцированного вулканического очага, в первоначальном виде обладали тенденцией повышения кислотности состава (от дацитов, возможно, и андезитов) вверх по разрезу. Кластический характер отложений позволяет допускать их высокую первичную пористость не только за счет промежутков между обломками, но также ввиду наличия большого количества пемзового материала. Наряду с этим плотные, преимущественно алеврито-пелитовые пачки осадочных пород, а отчасти и пепловые туфы, обладающие несравненно меньшей проницаемостью, должны были служить экранами для восходящего потока растворов, регулируя не только циркуляцию их, но и распределение температур, давления и других свойств метаморфизующей среды, а следовательно, и процессов гидротермального минералообразования.

О составе эманаций вулканического очага мы можем судить лишь на основании возникающих под их воздействием в породах парагенезисов минералов, сопоставляя с данными изучения поствулканической деятельности в областях современного активного вулканизма.

По характеру отделения от магмы, согласно классификации поствулканических экскальций С. И. Набоко (1959), рассматриваемые растворы следует относить к группе глубинных экскальций, которые обычно проявляются на внешних флангах вулканической постройки (кальдеры, склоны вулканов и т. д.). Первичный состав экскальций такого типа в условиях современной вулканической деятельности претерпевает метаморфизм вследствие смешения с метеорными водами, а также под влиянием реакции с фильтрующими породами.

Заметно изменяется их состав и свойства также по причине перепада термодинамических условий тем более значительного, чем ближе к поверхности расположена вулканический очаг.

Присутствие серы в составе минералов-новообразований (сульфиды, сульфаты, реже свободная) во всех без исключения фациях измененных пород служит прямым указанием на существенную ее роль среди компонентов метаморфизующих экскальций.

Участие углекислоты в составе газо-гидротермальных поствулканических выделений объясняет весьма активное метасоматическое образование карбонатов (сидерита и кальцита) в нижних частях разреза (зона пропилитизации). В резком уменьшении роли карбонатов вверх по разрезу гидротермально измененных пород следует видеть результат падения доли углекислоты в растворах в связи с продвижением их вверх, а также разбавлением.

Наличие на месторождении гидротермальных полиметаллических сульфидных жил и широкое распространение вкрапленности сульфидов в метасоматитах может свидетельствовать о присутствии в растворах подвижных соединений цинка, свинца, меди, бария, серебра и некоторых других элементов. Геохимические особенности гидротермально измененных пород объективно свидетельствуют о привносе этих компонентов в процессе гипогенного преобразования пирокластов.

Из других компонентов фильтрующихся растворов отмечается участие ряда породообразующих элементов, которые вследствие изменения физико-химических свойств среды изменяют свою активность, переходя из разряда инертных компонентов во вполне подвижное состояние (или наоборот). К таким элементам следует относить двухвалентные основания (кальций, магний, отчасти железо) и щелочные металлы (калий и натрий). Если первые обладают тенденцией к переходу в раствор в более высоких (по разрезу) зонах метаморфизма, то

в поведении щелочных элементов наблюдается резкое различие. В глубинных зонах метаморфизма (пропилитизации и альбитизации) устанавливается переход калия в раствор (вынос) и фиксация натрия в породах.

Мобилизованный из пород калий переносится растворами в верхние зоны метаморфизма и, в силу изменившихся физико-химических условий, высаживается (входя в состав адуляра, гидрослюды, алунита) на фоне вполне подвижного поведения натрия. Количество щелочных металлов могло пополняться также за счет процессов ассимиляции ювелирными растворами плененных субмаринными пирокластическими и осадочными отложениями вод. Этому источнику минерализации восходящих растворов в последнее время уделяется значительная роль (Овчинников, 1957, 1961; Германов, 1953; Константинов, 1962; и др.).

Несомненно присутствие в составе растворов соединений кремния, значительная часть которого, судя по данным петрохимических расчетов, является автохтонной или, во всяком случае, претерпевшей незначительное перераспределение. В верхних частях разреза измененных пород, в пределах зоны кислотного выщелачивания, где большинство компонентов переходит в раствор, в подвижное состояние иногда переходит и обычно инертный алюминий.

Касаясь температурного режима и связанного с ним фазового состояния фильтрующихся эманаций, следует отметить наличие прямых определений температурного диапазона гидротермального минералообразования путем изучения гомогенизации газово-жидких включений в минералах Беганьского месторождения. Согласно этим данным верхний предел температур ограничен значениями в 340° С (кварц); процесс образования барит-полиметаллических руд происходил при еще более низких температурах: 200—220°. Гомогенизация включений, отражающих этап кристаллизации сульфидов именно в жидкую фазу, проливает свет на консистенцию эманаций в этот период. По мере продвижения растворов в верхние структурные этажи разреза температура их значительно снижалась, гомогенизация включений маточного раствора в барите происходит при 120—115 и даже 80° (Е. К. Лазаренко и др., 1963 г.). На Береговском месторождении в аналогичной обстановке были зафиксированы температуры гомогенизации в 60° и ниже (Вартересевич, 1956 г.).

Примечательной для расшифровки условий гидротермального метаморфизма пород является ассоциация среди новообразованных минералов диаспора и бёmita. Согласно данным Г. Эрвина и Е. Осборна (Ervin, Osborn, 1951), экспериментально изучавших условия образования этих минералов, температура растворов не может быть ниже 275—300°, что вполне согласуется с температурами гомогенизации включений. Существенно жидкое состояние маточных растворов во включениях позволяет, пользуясь Р—Т=диаграммой Эрвина—Осборна, ограничить верхний предел температуры существования рассматриваемой ассоциации — 325°.

Рассматривая температурный режим гидротермального процесса в целом, следует допускать изменение его не только в пространстве, но также и во времени. Происходящее по мере остыния очага, оно определяет равномерное падение температуры в ходе гидротермального процесса. Наряду с этим явления, сопровождающие перемещение растворов (всплытие, конденсация, отделение различных фаз и т. д.), должны были приводить к периодическим и локальным скачкам температуры на фоне общего ее понижения в ходе фильтрации растворов от места их зарождения к поверхности.

Влияние давления на процессы минералообразования общеизвестно; оно значительно для приповерхностных условий метаморфизма. Отсутствие признаков глубокой эрозии месторождений служит указанием на то, что современное положение измененных пород по глубинности мало отличается от того, которое они занимали в разрезе литосферы в стадию гидротермального метаморфизма.

Малая глубинность обусловливала сравнительно невысокие, резко убывающие вверх по разрезу значения литостатического гидростатического (в каналах циркуляции) давления растворов, на фоне которых, возможно, возникали локальные и периодические перепады, обусловленные напором гидротермальной системы, а также явлениями вскипания и конденсации.

Косвенные данные о величинах давлений метаморфизующих гидротермальных растворов можно получить из анализа упоминавшейся выше Р—Т-диаграммы Эрнина — Осборна для парагенезиса глиноzemистых минералов. Ассоциация диаспор + бёмит, участвующая в составе гидротермально измененных пород месторождения, образуется в условиях давления не менее 130—140 атм, что соответствует литостатическому давлению растворов на глубине не менее 500 м (Хитаров, 1961). Диаспородержащие (с бёмитом) породы на месторождении вскрыты в интервале глубин 190—260 м от дневной поверхности. Это дает возможность судить о величине гидродинамического напора растворов в участках диаспоризации, который примерно в 2,5 раза превышает литостатическое давление. Порядок указанной величины гидродинамического давления условно можно принять характерной и для других участков метаморфизма.

Характер эволюции кислотно-щелочных свойств гидротермальных растворов может быть оценен на основании анализа парагенезисов минералов.

Присутствие в составе минералообразующих растворов углекислоты и сероводорода позволяет предполагать наличие слабокислых условий среды на уровнях метаморфизма, соответствующих зоне пропилитизации; вследствие начавшейся дегазации (уход углекислоты), также под влиянием реакций с окружающими породами, происходит нейтрализация растворов и реакция среды минералообразования (зона аддуляризации) становится щелочной. В более высоких зонах, где растворы достигают критических давлений, происходит вскипание и вызываемое этим явлением дальнейшее ощелачивание среды (зона аргиллизации). Зона существования парогазовой фазы и ее конденсации характеризуется кислыми условиями, которые в приповерхностных частях разреза пород в зоне доступа атмосферного кислорода становятся весьма кислыми, а участками ультракислыми — зона кислотного выщелачивания (Коржинский, 1960, 1962 и др.; White, 1955). Последнее менее резко выражено или не наблюдается, если разгрузка гидротерм происходит в субмаринных условиях (Зеленов, 1961; Иванов, 1966).

Указанная эволюция режима кислотности — щелочности растворов в ходе гидротермального метаморфизма пород Беганьского рудного поля вполне соответствует устанавливаемой в других районах послевулканической гидротермальной деятельности (Набоко, 1959, 1963, 1964 и др.; Попов, 1963; Beus, 1961 и др.).

Обилие сульфидов не только в каналах свободной циркуляции растворов (рудные жилы), но и в зонах фильтрации по капиллярам пород (рудная вкрапленность) позволяет оценивать окислительно-восстановительные свойства растворов, во всяком случае, в зоне недоступной для свободного атмосферного кислорода, низкими отрицательными значениями h , т. е. восстановительным характером среды (Garrels, 1954, 1960).

Более сложной и разнообразной рисуется обстановка в условиях свободного доступа атмосферного кислорода (в том числе через посредство водозных вод). Большая активность кислорода, способствуя окислению сульфидной серы (прежде всего H_2S), увеличивает кислотные свойства растворов и обуславливает широкий диапазон его колебаний.

Свободный доступ кислорода поддерживает его активность на постоянном уровне. Поэтому параметры Eh и pH, характеризующие свойства среды растворов, оказываются связанными функциональной зависимостью (Garrels, 1954; 1960; Коржинский, 1953 и др.). Увеличение в этих условиях кислотности неминимо влечет за собой установление окислительного режима в растворах.

Исходя из парагенезиса минералов, образовавшихся в условиях зоны, доступной для атмосферного кислорода, кислотность растворов едва выходила за пределы значений $\text{pH}=2-6$.

Таким образом, условия кислотности — щелочности среды метаморфизма, благоприятные для формирования сульфатных гидротерм и, в конечном счете, для образования фаций вторичных кварцитов могли возникнуть, как уже отмечалось, лишь в том случае, когда осуществляется непосредственный контакт гидротермальных растворов с дневной поверхностью, т. е. когда разгрузка их происходила в условиях суши.

Структурно-тектонические условия являются ведущими факторами в локализации гидротермального оруденения и связанного с ним метаморфизма пород.

Особенности тектонического строения месторождения определили преимущественное развитие дорудных или синхронных поствулканической гидротермальной деятельности дизъюнктивов.

Зоны разломов являлись участками, где нарушался нормальный режим распределения тепла водовмещающей толщи пород и давления в гидротермальной системе.

Перенос тепла восходящим потоком гидротерм, как известно (Огильви, 1959; Белоусов, 1967 и др.), в значительной мере определяется фильтрационными свойствами водовмещающих пород. В случае однородного строения и состава последних фронт тепла (изотермы) должен иметь форму ровной поверхности, нормальной к направлению потока теплоносителя (гидротерм). Наличие тектонически нарушенных зон в толще этих однородных пород должно осложнить эту картину: вдоль нарушений, благодаря облегченной фильтрации гидротерм, образуется опережающая, более высокотемпературная волна потока.

Таким образом, в зонах разломов температура гидротерм (а значит и среды) будет всегда выше, а давление, наоборот ниже, чем в прилегающих к ним вмещающих породах, на той же глубине. Это обстоятельство делает зоны разрывных нарушений местом наиболее активных гидротермальных процессов, а масштабы и интенсивность минералообразования в окружающих зону породах (т. е. околоврудных изменений) будет определяться фильтрационными свойствами последних. Сложная конфигурация фаций измененных пород, выражающаяся в горизонтальной зональности месторождения, является следствием рассмотренных явлений, которые развиваются вдоль зон тектонических нарушений.

Палеогеографические условия. Детальное изучение неогеновых отложений Закарпатья позволяет сделать вывод о преобладании морских условий накопления осадков в исследуемом районе (Буров, 1958). Согласно этим же данным, территория Береговского холмогорья и сопряженные с ним районы вулканической деятельности в первой половине нижнего сармата возвышались над уровнем моря в виде вулканических островов, которые во второй половине сармата (луковское время) испытали тектоническое поднятие (Теплов, 1966).

Многочисленные находки обломков вторичных кварцитов, в том числе альбитизированных, в более молодых морских и прибрежных отложениях вблизи Беганьской группы холмов свидетельствуют о континентальном (островном) режиме на территории нынешних возвышенностей (горы Беганьская и Дедовская), где к тому времени завершился, а возможно еще продолжался процесс изменения пород.

Кроме того, находки гейзеритов на территории Беганьской группы холмов, в контурах развития фации вторичных кварцитов (Кречковский и Теплов, 1966) прямо указывают на то, что разгрузка гидротерм в пределах возвышенностей происходила в условиях суши.

В свете приведенных фактов вполне справедливыми являются предположения В. П. Теплова о существовании «сквозных островов», которые «зародившиеся в конце нижнего сармата, продолжали существовать в течение длительного времени вплоть до новейшего» (Теплов, 1966).

Геоморфологические особенности района Беганьского месторождения, сложившиеся еще в сармате и оставшиеся такими на протяжении длительного периода, вплоть до наших дней, обеспечили ему континентальный режим. В условиях последнего массив вторичных кварцитов, сложенный в главной своей массе пористыми, содержащими сульфиды породами, подвергся воздействию агентов химического и физического выветривания. Результатом деятельности этих процессов явилась четко выраженная и хорошо проработанная зона окисления барит-полиметаллических рудных тел и кора выветривания в окружающем их массиве гидротермально измененных пород.

Процессы гидротермального метаморфизма пород и генезис алюнитовых руд

В разрезах изученных месторождений установлено наличие последовательно сменяющих друг друга фаций пород, образующих естественную метасоматическую колонку. Расположение этих фаций отражает изменение глубинности, падение температуры вверх по разрезу, а также эволюцию состава метаморфизующих растворов. В соответствии с этим можно выделить четыре зоны процессов метаморфизма, каждая из которых характеризуется своими особенностями условий минералообразования: 1) зона пропилитизации; 2) зона адуляризации; 3) зона аргиллизации; 4) зона приповерхностного кислотного выщелачивания.

Зона пропилитизации. Глубокие части разреза измененных пород соответствуют максимальной глубинности процессов — наиболее высокотемпературным преобразованиям под воздействием слабокислых (наименее метаморфизованных) вулканических эманаций. Образующиеся при этом метасоматиты соответствуют составу низкотемпературных близповерхностных пропилитов.

Для этой зоны характерны процессы разложения силикатов (темноцветные), алюмосиликатов (полевые шпаты), окислов (магнетит, ильменит).

Зона адуляризации характеризуется меньшей глубинностью процессов, происходящих при более низких температурах (порядка 350—270°) и давлении. Уменьшение роли карбонатов в ассоциации новообразованных минералов этой зоны отражает уход из сферы реакций углекислоты. Уменьшение потенциала CO₂, связанная с этим нейтрализация (и ощелачивание) растворов, а также снижение температуры обусловливают возрастание активности калия, который фиксируется в образующемся полевом шпата (адуляр). Установленная низкая степень триклиничности структуры последнего свидетельствует о повышенной калиевой щелочности и высокой подвижности среды минералообразования (Берзина и др.; 1966).

Зона аргиллизации соответствует уровню ретроградного вскипания гидротермальных растворов за счет перемещения их в области низких давлений. Дегазация углекислоты (и сероводорода) и последующее вскипание растворов усиливает щелочную реакцию среды минералообразования (Burbank, 1941; White, 1955; Коржинский, 1962). Процесс массового вскипания порового раствора приводит к механической дезинтеграции пород, способствуя более интенсивной фильтрации подвижной фазы и активному течению реакций. Щелочность среды создает условия для образования глинистых минералов (гидрослюды, монтмориллонит — бейделит) и затрудняет осаждение кремнезема. Переход в парообразное состояние растворителя приводит к высадке полиметаллов в виде сульфидов, что объясняет приуроченность их к зонам аргиллизованных пород.

Пространственное положение и масштабы развития процессов аргиллизации контролируются степенью нарушенности пород. Вдали от тектонических зон, где разрядка давления происходит более равномерно, процесс аргиллизации рассредоточивается. В силу этого интенсивность аргиллизации на флангах месторождения гаснет и сливается с адуляризацией.

Зона приповерхностного кислотного выщелачивания, располагаясь над зоной аргиллизации, соответствует уровню конденсации парогазовой фазы и существования вторичных — жидких, более низкотемпературных растворов. Уплотнение, а тем более конденсация паров в приповерхностной зоне приводят к образованию растворов повышенной кислотности (Коржинский, 1960; 1962; Жариков и Омельяненко, 1965). Процесс раскисления еще более усугубляется благодаря все увеличивающемуся по мере продвижения растворов к поверхности потенциальному кислороду. На ранних этапах развития гидротермальной деятельности значительная роль в процессе окисления ювелирных растворов принадлежит грунтовым водам. С увеличением гидродинамического напора эманаций создавались условия для непосредственного контакта гидротерм с атмосферным кислородом.

Кислотность растворов регулируется, с одной стороны, окислением сероводорода и сульфидов, диссоциацией воды в условиях понизившейся температуры, процессами гидролиза основных сульфатов (образование алунита), а также конденсацией парогазовой фазы, т. е. явлениями, приводящими к понижению рН растворов. С другой стороны, реакции с неизмененными породами, поставляющими основания в раствор, восстановление сульфатной серы до самородной и разбавление растворов ведут к понижению кислотных свойств метаморфизующей фазы (Коржинский, 1955). Преобладание первой группы явлений, видимо, не исключало реакций второго типа, результатом которых явилось последовательное разложение все новых и новых участков пород и метасоматическое замещение пород различными формами кремнезема и глинозема.

На кислотность — щелочность среды минералообразования оказывала влияние также степень ювенильности растворов, которая в зонах циркуляции их регулировалась гидродинамическим напором гидротерм. В случае, когда нейтрализация высокосульфатных растворов по тем или иным причинам не происходила, кислотность их превышала пределы устойчивости алунита, и вместо него из раствора выделялся гидросиликат алюминия (каолинит или галлуазит). Уместно отметить, что при низких значениях потенциала калия в растворах, при любых отрицательных значениях рН, вместо алунита также будут осаждаться упомянутые минералы (Ewell, Insleyh, 1935; Folk, 1947).

Расчеты режима устойчивости алунита в сернокислых растворах (Павлов, 1966), а также данные экспериментальных работ по синтезу алунита (Сажин и др., 1965, 1966, 1966₂; Запольский, 1966) позволяют считать оптимальными для процесса алунитизации значения рН от 3,1 до 5,4. За пределами этого интервала кислотности алунит становится неустойчив и переходит в раствор. В условиях меняющейся кислотности, при переходе от ультракислой среды, с одной стороны, или от нейтральной, с другой, должно происходить массовое осаждение алунита (микроаллотриоморфного). Такой подход к режиму кислотности алунитизирующих растворов удовлетворяет обеим существующим точкам зрения: Т. Ловеринга (1961), считающего среду близкой к нейтральной, и С. И. Набоко (1963), которая склонна характеризовать среду алунитообразования низкими значениями рН.

Как известно (Бартон, 1960; Гарреле, 1960), осаждение сульфидов возможно в условиях нейтральной и умеренно кислой среды, что определяется также величиной окислительно-восстановительного потенциала системы. Следовательно, благоприятными для высадки цинка, свинца и железа из растворов в форме сульфидов следует считать участки зоны процессов кислотного выщелачивания, где окислительно-восстановительные свойства среды минералообразования контролировались скорее восходящим потоком ювенильных растворов, чем парциальным давлением атмосферного кислорода (значения Eh отрицательны или близки к нулю). Таковыми могли быть участки, расположенные у каналов циркуляции свежих, обладающих восстановительными свойствами, гидротерм, где указанные металлы устанавливаются в форме сульфидов.

Барит, для образования которого из сульфида бария достаточны значительно более низкие величины парциального давления кислорода (Павлов, 1966), формируется на значительной глубине внутри зон циркуляции растворов. Образование барита в приповерхностной зоне глубинности возможно лишь в условиях массового поступления в эти зоны ювенильных растворов под большим гидростатическим напором. С уменьшением активности притока гидротерм зона баритизации распространяется вниз, в направлении смещения критического (для барита) значения парциального давления кислорода.

Параллельно с циркуляцией растворов по тектоническим зонам их движение осуществлялось также путем фильтрации сквозь пористые породы смежных с зонами участков, которые подвергались активному выщелачиванию. Мобилизованный нейтральными или умеренно кислыми растворами материал из этих участков (в том числе и ингредиенты алунита) выносился в окружающее пространство и впоследствии при изменении рН (обычно в сторону отрицательных значений) высаживался на пути фильтрации в порах и пустотах пород.

Выявленные на месторождении морфологические типы алунита отражают вариации условий его образования и, в первую очередь, режима в кислотно-

сти — щелочности раствора. Образование аллотриоморфных разновидностей алюнита (микроаллотриоморфного и грануломорфного) происходило в условиях, наиболее благоприятных для разложения силикатных частей исходных пород, с одной стороны, для массового осаждения сульфата алюминия — с другой стороны. Таким условиям могли удовлетворять сульфатно-кислая среда растворов (рН в интервале 3,1—5,4) и оптимальные значения температуры 115—280° (Сажин и др., 1966; Запольский, 1966). Массовому осаждению алюнита способствовали также реакции теплообмена гидротерм с окружающими породами, вызывающие резкое пересыщение растворов. Выравнивание температур раствора и вмещающих пород, нарушение состояния пересыщения вследствие массового выпадения растворенных солей, а также вызванное осаждением алюнита повышение концентраций серной кислоты в растворе (Запольский и др., 1966) приводит в итоге к уменьшению скорости осаждения алюнита и росту более крупнозернистых агрегатов.

В приповерхностной зоне, где в силу перечисленных явлений, а также реакций окисления сульфидной серы кислотность растворов повышалась и достигла высшего передела оптимальных для кристаллизации значений рН=3,1, при котором наступало состояние устойчивого равновесия. В этой обстановке осуществлялась перекристаллизация высадившейся ранее фазы алюнита с образованием друз, корочек и других агрегатов ромбоздирических кристаллов. В глубоких частях зоны алюнитообразования на режим кислотности — щелочности среды оказывал влияние приток ювелирных гидротерм, которые снижали кислотность среды, смешав условия в сторону более высоких значений рН. На нейтрализацию сернокислых растворов были направлены также реакции с боковыми породами, разлагающимися под их воздействием. По достижении верхнего предела значений рН, при которых устойчив алюнит (5,4), между выпавшими кристаллами и растворами также устанавливалось химическое равновесие, т. е. условия, благоприятные для перекристаллизации алюнита и роста более крупных идиоморфных кристаллов, но уже пластинчатого габитуса.

Резкое ощелачивание растворов (рН более 5,4) и раскисление (рН менее 3,1) создают среду, где алюнит оказывается неустойчивым и переходит в раствор. В первом случае растворенные ингредиенты алюнита, продвигаясь вверх вместе с растворами, неминуемо попадут в условия более кислые и осадятся по достижении критического значения рН. Растворы же ультракислого состава, разложившие алюнит, могли высадить его компоненты в форме вторичного алюнита лишь в том случае, когда они встречались с нейтрализующими их растворами или породами.

Механизм формирования жил крупнокристаллического алюнита следует рассматривать как процесс переотложения алюнита, т. е. они представляют собой жилы перекристаллизации «альпийского типа». Наличие сложные кrustификационных жил шестоватого и грануломорфного алюнита указывает на непостоянный режим фильтрующихся растворов, циркуляция которых сопровождалась подвижками тектонического, а возможно, и контрактационного характера.

Образование колломорфного алюнита связано с деятельностью упоминавшихся выше ультракислых растворов, возникавших в приповерхностных частях фации вторичных кварцитов. Нейтрализация их приводила к коагуляции кремнезема и сульфатов алюминия и калия; результатом старения этих коллоидов явился алюнит. Механизм образования алюнита таким путем в общих чертах описан Ф. В. Чухровым (1955). В качестве условий, благоприятных для такого процесса, указаны: наличие адсорбированных ионов алюминия в золях метасиликата калия, умеренно низкие температуры и сернокислые условия среды рН=4—6.

Таким образом, генезис и распределение различных типов алюнита на месторождении контролировались режимом температуры и степенью окисленности гидротермальных растворов, фильтрующихся сквозь толщу туфов из очага зарождения.

В развитии гидротермального процесса в районах завершенной вулканической деятельности, каким является Береговский район, следует различать две фазы: первую — прогрессивную, соответствующую увеличению напора гидротерм в период, непосредственно сменяющий этап активной фазы вулкана, и

вторую — регрессивную, в период угасания поствулканической деятельности, которая характеризуется постепенным падением напора гидротерм и их температуры в связи с остывлением вулканического очага.

Изменение этих параметров гидротермальной системы во времени должно выразиться в наложении более высоких членов метасоматической колонки на подстилающие. Этим объясняются не только сложные пространственные взаимоотношения фаций (и субфаций) измененных пород, но также наблюдающиеся на месторождении факты телескопирования. Отмечаются меньшие масштабы проявления и интенсивность процессов регрессивной фазы, их тенденция к угасанию с глубиной, а также приуроченность к каналам циркуляции растворов.

В первую, прогрессивную, фазу гидротермального процесса в условиях возрастающего гидродинамического напора эманаций реакциям кислотного выщелачивания подвергались самые верхние части разреза пирокластических отложений. Этой фазе процесса соответствует образование внешней фации опалитов, «бронирующей» чехол которых сохранился почти не эродированным до наших дней.

Достигнув кульминации, которая, видимо, совпадает с концом первого этапа формирования складки попечного изгиба, нарастание гидродинамического напора растворов прекратилось, сменившись длительной фазой постепенного затухания гидротермальной деятельности.

В эту фазу пьезометрический уровень метаморфизующих растворов постепенно снижался; в соответствии с этим понижался и уровень рассмотренных выше зон гидротермального метаморфизма, в том числе и зоны кислотного выщелачивания. Процессам алунитизации, окремнения, а также каолинизации стали подвергаться новые участки неравновесных с сернокислыми растворами пород, сформировавшиеся в условиях зоны аргиллизации (и адуляризации). Благоприятным для алунитизации фактором явилось наличие в этих породах калиевых алюмосиликатов (гидрослюдя, адуляр). Наиболее активно и продолжительно эти процессы проходили вдоль зон тектонических нарушений, благодаря чему вдоль них образуется сужающийся книзу «шлейф» алунитизированных пород (см. рис. 23).

Таким образом, в процессе гипогенного гидротермального метаморфизма пород, частью которого является алунитообразование, главенствующую роль играла эволюция состава и свойств гидротермальных растворов, иллюстрируемая схемой (рис. 24). В основу последней положена диаграмма Б. Стингэма (Stringham, 1952), несколько видоизмененная и дополненная сведениями о полях устойчивости сульфидов (по Бетехтину, 1953) и диаспора (по Ervin, Osborn, 1963; Омельяненко, Алексину, 1966). Схема построена в координатах: температура — pH растворов, при этом фиксировано лишь положению нейтральной среды ($\text{pH}=7$). Заштрихованное поле диаграммы показывает вариации кислотности — щелочности растворов в ходе гидротермального процесса, а стрелка — общее направление эволюции растворов по мере продвижения их к поверхности.

Гипергенный этап

Этот этап формирования месторождения начался в верхних частях месторождения еще в период угасания гидротермальной деятельности и, постепенно смещаясь книзу, продолжается до наших дней. Благоприятное влияние на развитие гипергенных процессов оказали климатические условия послесарматского времени, изменившиеся от аридных в сторону похолодания и увеличения влажности, равно как и высокая пористость пород, геоморфологические и гидрогеологические особенности района месторождения. Следует отметить справедливость замечания авторов монографии «Минералогия Закарпатья» (Лазаренко и др., 1963) в отношении сложности изучения этих явлений (на Береговском месторождении), из-за сходства процессов гипергенеза и гидротермальной алунитизации, которые часто «приводят к возникновению новообразований, очень сходных с типичной зоной окисления».

Строение, вещественный состав, взаимоотношение зон гипергенно измененных пород и руд на Беганьском месторождении свидетельствуют о наличии

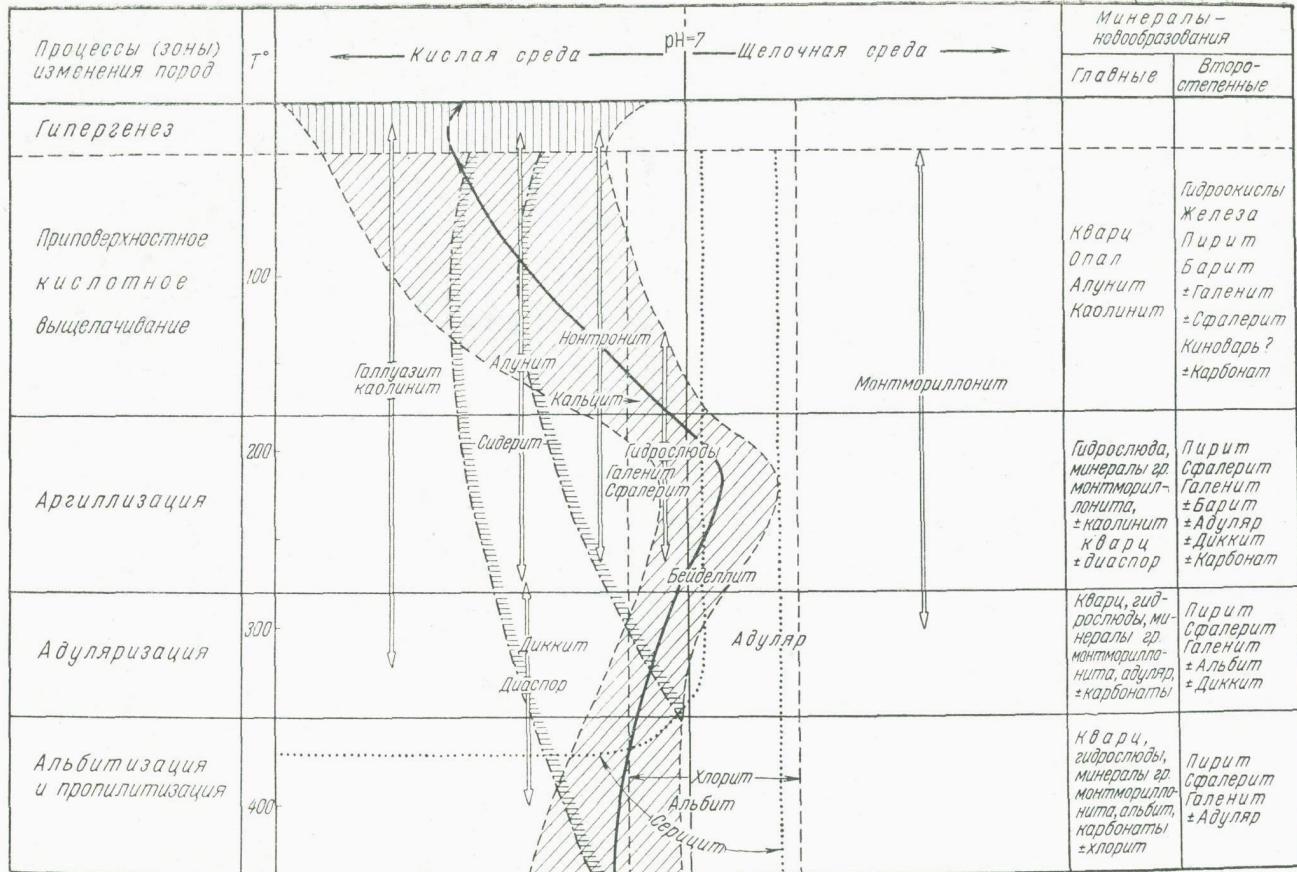


Рис. 24. Схема процессов гидротермального метаморфизма пород Беганьского рудного поля

в его разрезе хорошо проработанной коры выветривания, вполне сопоставимой с зонами эпигенеза сульфидных месторождений и сульфидсодержащих пород. Глубина развития процессов химического выветривания, почти полное отсутствие сульфидов и даже частичное разложение сульфатов в пределах зоны окисленных пород позволяет говорить, что последняя находится на конечных стадиях своего развития (Перельман, 1965).

Анализ поведения рудных и некоторых малых элементов в процессе эпигенеза пород и руд Беганьского месторождения показывает, что они подвергались перераспределению в пределах разреза или полному выносу из пород за пределы рудного поля.

В зависимости от состава гидротермально измененных пород процессы эпигенеза, которым они подвергаются, проходят по-разному.

В контурах фации вторичных кварцитов под воздействием сернокислых гипергенных растворов происходит перекристаллизация микроаллотриоморфно-зернистого алюнита с образованием более крупнокристаллических друзовых, а возможно, и других агрегатов. В участках, первоначально обогащенных сульфидами (и прежде всего пиритом), где возникают наиболее кислые растворы, происходит разложение алюнита и вынос его продуктов из пород, или отложение глиноzemа в форме галлуазита или аллофаноидов. На их месте образуются лишенные алюнита, почти мономинеральные кремнистые породы (моно-микрокварциты, реже опалиты) или в разной степени галлуазитизированные кремневые породы, иногда с остатками неразложенного алюнита. В этих же ультракислых условиях происходит частичное растворение барита с последующим заполнением образовавшихся пустот галлуазитом, опалом, а иногда и алюнитом. При разбавлении и нейтрализации ультракислых гипергенных растворов по пути их движения создавались условия, благоприятные для высадки растворенных в них компонентов в форме галлуазита, алюнита и отчасти барита. Вблизи мест выхода этих растворов на дневную поверхность из них высаживаются коллоиды кремнезема, вместе с которыми иногда коагулируют и сульфаты глиноzemа и калия, дающие начало метаколлоидным формам алюнита.

Ниже уровня активного окисления сульфидов в породах, измененных гипогенными процессами кислотного выщелачивания, иногда происходят явления, которые по своему характеру могут быть сопоставимы с процессами, происходящими в зоне цементации сульфидных месторождений. Наряду с гидротермальными минералами здесь появляются халькозин, ковелин, мельниковит — пирит, самородная сера, т. е. типичные супергенные образования, обязанные своим появлением процессам перераспределения элементов в условиях формирования коры выветривания. Здесь, судя по парагенезису минералов, устойчивы восстановительные условия среды и близкая к нейтральной кислотность — щелочность вод, что и обусловливает появление вторичных сульфидов. Мощность зоны цементации весьма непостоянна, но обычно невелика: лишь в редких случаях вблизи сульфидных жил и новейших нарушений она достигает первых метров.

В толщах других фаций гидротермально измененных пород (аргилизации и адуляризации), попавших в сферу деятельности процессов гипергенеза, степень и характер процесса гипергенного изменения этих пород определяется наличием в них сульфидов. Наиболее обычен здесь процесс перехода гидрослюды в минералы группы каолинит-галлуазита, с которыми ассоциируют супергенные новообразования типа гидроокислов железа, иногда ярозита и изредка алюнита. Основная масса пород подвергается опализации, а по псевдоморфозам полевого шпата развивается зернистый агрегат мелких кубовидных кристаллов алюнита. Образование алюнита в условиях гипергенеза за счет пород рассматриваемых фаций носит вообще случайный характер, что, видимо, определяется не только низкой энергетикой процесса, но и отсутствием условий для формирования достаточно кислой среды, стесненной циркуляцией растворов и т. д. Процесс в силу малых масштабов его проявления изучен недостаточно, однако, вполне очевидно, что его влияние на запасы и размещение алюнитовых руд ничтожно, тем более, что доля адуляризации пород в пределах изученной части поля альюнитизации чрезвычайно мала.

Таким образом, гипергенезис гидротермально измененных пород приводит к перераспределению некоторой части их компонентов, в том числе и алюнита. Участки пород, где создавались ультракислые условия, обеднялись алюнитом за счет растворения и выноса, или вследствие замещения его галлуазитом. Такими участками явились зоны интенсивного развития сульфидов (прежде всего пирита), которые тяготеют к каналам циркуляции ювелирных растворов. Часть продуктов разложения алюнита мигрировала вместе с водами вниз (на более глубокие горизонты) и в сторону от места разложения, где вторично высаживалась в виде алюнита или галлуазита.

В свете изложенного представляет интерес сопоставить Берегово — Беганьес месторождения алюнита с известными в мировой литературе алюнитовыми месторождениями.

Наиболее крупные месторождения алюнита связаны с процессами метасоматического преобразования средних и кислых магматических пород в районах развития вулканической деятельности. Наблюдение над изменением пород под влиянием гидротермальных растворов в районах современного вулканизма (Набоко, 1958, 1959, 1963; Набоко и др., 1963, 1965 и др.; Власов и Васильевский, 1961, 1962; Васильевский, 1962; Аверьянов, 1965; Зеленов, 1961, 1963; Allen, Day, 1935; Steiner, 1953; Schwartz, 1959; Lovering, 1949, 1963; и др.) однозначно указывает на связь алюнитообразования с вулканическими экскальяциями. Ведущим фактором процесса образования формации алюнитовых вторичных кварцитов признается воздействие сернокислых растворов на алюмосиликатные части пород. Одним из важных моментов процесса считается окисление сероводородных эманаций кислородом вблизи земной поверхности. Сходным в общих чертах рисуется процесс алюнитообразования и в районах древнего вулканизма (Наковник, 1938—1964; Логинов, 1951; Логинов и др. 1953; Кашкай, 1936—1961; Коржинский, 1956, 1960, 1961, 1962; Соболев и Фишкен, 1953; Власов, 1965; и др.).

Существует ряд месторождений (Тольфа в Италии, Голдфилд и Куппер Рвин в США; Пидинг в Австралии и др.), о происхождении которых до сих пор нет единого мнения. Некоторые исследователи (Ransome, 1909; Mervin, Posniak, 1937; Gallaham, 1938; Lovering, 1963; King, 1953; и др.) считают их образовавшимися за счет окисления находящегося в породах пирита в условиях зоны гипергенеза. Подобные процессы имеют место при формировании зоны окисления на сульфидных месторождениях (Смирнов, 1936; Полянов, 1934; Лукашев, 1963; Чухров, 1964; Перельман, 1955, 1965; Добропольский, 1964; Frederickson, 1951; Keller, 1955; и др.). Возникающие при этом массы алюнита не позволяют исключать гипергенные пути образования его промышленных скоплений.

В известной и пока единственной классификации алюнитовых месторождений земного шара М. А. Кашкай (1961) различает пять генетических типов промышленных месторождений алюнита: 1) дашкесанский (загликский), или фаньшаньский, тип, образующийся при метасоматозе пород под воздействием восходящих сернистых газов и гидротерм в связи с интрузивным магmatизмом; 2) камчатский, или жерловый, тип — метасоматоз под влиянием газо-парогидротерм, генетически связанный с эфузивным магматизмом; 3) тип Мери-свейл — жильные и гнездовые образования алюнита гидротермального происхождения; 4) тип Тольфа — метасоматоз алюмосиликатных пород нисходящими сернокислыми растворами, образующимися за счет окисления пирита в условиях гипергенеза; 5) журравлинский тип — кристаллизация из сернокислых растворов в условиях разложения сульфидов и восстановление сульфатов в районах развития карбонатных пород.

Беганьесское алюнитовое месторождение по комплексу геологических условий образования должно быть отнесено ко второму генетическому типу, если не учитывать его внежерловое положение. Правда, в эту генетическую группу отнесены также месторождения, образующиеся «у кратеров вулканов или имеющие площадное распространение в их ареале», где «газы и гидротермы воздействуют на собственные же вулканогенные породы». Генетическими аналогами Беганьесского месторождения являются месторождения Камчатки и Курильских островов, детально изученные С. И. Набоко (1962, 1963; Набоко и др., 1963),

а также японские месторождения алюнита (Jwao, 1960, 1961; Midiyamo, 1959 и др.). Наличие гидротермальных жильных образований алюнита делает Беганьское месторождение сходным в некоторой степени с типом Мерисвейл, а признаки участия гипергенных процессов в его формировании могут служить указанием на наличие минерализации типа Тольфа.

Суммируя сведения, полученные в результате изучения геологических условий формирования Беганьского алюнитового месторождения и рудного поля в целом, можно отметить следующие его особенности: 1) развитие на месторождении прижерловых фаций; 2) отсутствие в пределах рудного поля гипабиссальных интрузивных образований; 3) приповерхностный, в основном субаREALНЫЙ характер гидротермальных процессов изменения пород и рудообразования; 4) четко выраженный контроль этих процессов разрывными тектоническими структурами; 5) наличие парагенетической связи гидротермальных процессов с очагом вулканизма, подтверждающейся, помимо общегеологических построений (позиция месторождения, вещественный состав пород и руд) повышенными первичноконституционными содержаниями элементов халькофильной группы в пирокластитах. Все эти признаки определяют место Беганьского рудного поля в общей систематике месторождений и рудных полей, связанных с вулканизмом (В. Н. Котляр, 1960₁, 1960₂, 1964). На основании выявленных особенностей строения и геологических условий образования оно может быть отнесено к генетическому типу гидротермальных внежерловых трещинных месторождений, которые сформированы в субазральной фации глубинности экскавационными рудоносными растворами, отделяющимися непосредственно из вулканического очага.

ТЕХНОЛОГИЯ ОБОГАЩЕНИЯ АЛУНИТОВЫХ РУД

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ОБОГАЩЕНИЯ
И ПЕРЕРАБОТКИ АЛУНИТОВОГО СЫРЬЯ**Современное состояние технологии обогащения алунитовых руд**

Опубликованных данных по обогащению алунитовых руд очень мало. Имеются данные (Таггарт, 1952), что алунит отделяется от кварца флотацией жирными кислотами в слабощелочной среде с применением жидкого стекла для подавления флотации кварца, полевых шпатов, глины и железосодержащих минералов.

А. М. Годен (1959) только лишь упоминает о том, что в 1938 г. проводилась флотация алунита.

Исследования по флотации алунита проводились Габриэлем и Дашером (Сазерленд и Уорк, 1958). Ими установлено, что собирателями для алунита могут являться олеиновая, пальмитиновая и лауриновая кислоты. Насыщенные кислоты более селективны, но более высокое извлечение достигается с олеиновой кислотой. Они также применяли жидкое стекло для подавления флотации кварца, глин и окислов железа.

В Японии запатентован процесс обогащения алунитовой руды, содержащей 40,5% алунита, 50% кварца с применением роданистого метилола (300 г/т). Получен алунитовый концентрат с содержанием алунита 89,0% при извлечении 70,5%.

Значительное количество научно-исследовательских работ по обогащению алунитовых руд различных месторождений Советского Союза выполнено за последние годы (Бахтеева, 1962, Быков, Андреев и др., 1966, 1967, Розенфельд и др.).

В табл. 8 приведены данные, характеризующие алунитовые руды различных месторождений Советского Союза.

Содержание алунита в рудах большинства месторождений низкое (от 15 до 40%). Такие руды не удовлетворяют времененным техническим условиям на алунитовое сырье, пригодное для металлургического передела (Скрипко, 1963 и Запольский, 1965). Кроме того, в рудах некоторых месторождений (Актайлак, Токмак в Средней Азии, Беганьское в Закарпатье и др.) содержатся растворимые в щелочах минералы (опал, халцедон) и глинистые минералы (каолинит, галлуазит, пирофиллит), которые являются вредными примесями при химико-металлургической переработке руд на глиноzem и попутные продукты. В связи с этим даже богатые по содержанию алунита руды необходимо подвергать обогащению с целью удаления вредных минералов-примесей.

Руды исследованных месторождений отличаются сложным минеральным составом. Основными пордообразующими минералами являются кварц, опал, глинистые минералы (каолинит, галлуазит, пирофиллит и др.), халцедон. В значительно меньших количествах в рудах встречаются гидроокислы железа, барит, кальцит, силлиманит, рутил, циркон, лейкоксен, топаз, пирит и др. Опал, халцедон, каолинит, пирофиллит, диккит встречаются в рудах не всех месторождений. Так, в рудах месторождения Актайлак содержится 30,2% алунита, 66% кварца и лишь 4% остальных минералов; в рудах месторождения Токмак (Средняя Азия) содержится свыше 38% пирофиллита, диккита и серицита. В некоторых рудах Беганьского месторождения содержание опала достигает 50%, а глинистых минералов — до 20—25%.

Таблица 8

Характеристика вещественного состава алюнита

вых руд различных месторождений

Месторождение	Результаты минералогического анализа, %							Результаты химического анализа, %							Щелочно-расторвиримый кремнезем	Примечания
	Алунит	Кварц	Каолинит, галуазит	Опал	Халцедон, вулканическое стекло	Пирофиллит, диккит, серицит	Гидроокислы железа	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SO ₃	K ₂ O + Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO		
Казахская ССР																
Актайлак	30,2	66,0	0,9	—	—	—	Незнач. кол.	66,8	12,2	11,85	6,98	1,43	0,45	0,47	—	Алунитизированные вторичные кварциты, руда характеризуется неравномерной вкрапленностью алунита
Басага Кашен	25,0 19,0	70,3 67,5	4,5 3,6	—	—	—	“	71,8 70,2	10,7 12,26	10,0 7,8	4,7 3,72	1,82 1,68	0,6	0,76	—	Алунит в руде мелковкрапленный, однако встречаются и крупные выделения (250–500 мкм)
Алтан-Бельское																
	Основными породообразующими минералами являются кварц, алунит, серицит и диккит. В незначительных количествах присутствуют халцедон, гидроокислы железа															
Азербайджанская ССР																
Заглик	52,7	40,2	3,82	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Руда имеет тонкокристаллическое строение, характеризуется тесным взаимным прорастанием алунита и кварца. Вкрапленность руды неравномерная от 15–20 до 2–5 мм
Узбекская ССР																
Аксакатинское	21,0	45,0	5	—	—	25,0	4	56,9	20,5	8,1	2,4	3,3	0,78	0,30	—	Алунит находится в тесном взаимном прорастании с кварцем и серицитом. Размер зерен алунита 0,001–0,15 мм
Токмак	15,4	38,0	—	—	—	38,0	1,5	—	—	—	—	—	—	—	—	Преобладающий размер зерен алунита 8–20 мкм
Гущсайское 1	39,8	50,0	—	—	—	3,0	—	54,3	16,3	15,7	7,0	3,8	1,2	0,3	—	Минералы находятся в тесном взаимном прорастании
Гущсайское 2	33,0	—	—	—	—	—	—	56,0	16,5	12,73	3,1	1,6	—	—	—	
Гущсайское 3	25,0	64,0	3,0	—	—	—	1,0	64,0	12,7	9,65	1,82	0,6	2,6	0,14	—	
Гущсайское 4	40	50,0	—	—	—	4,6	—	49,0	20,5	15,45	4,56	2,9	—	—	—	В руде содержится 4% пирита

Месторождение	Результаты минералогического анализа, %							Результаты химического анализа, %							Примечания	
	Алунит	Кварц	Каолинит, галлуазит	Опал	Халцедон, вулканическое стекло	Пирофильт, диккит, серицит	Гидроокислы железа	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SO ₃	K ₂ O + Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Щелочно-расторимый кремнезем	
Украинская ССР																
Беганьское	36,0	20,0		3,0	30,0	2,0	2,5	56,4	15,4	14,2	4,9	2,2	—	—	8,6	Алунит полностью раскрыт в классе минус 0,02 мм
Беганьское 14	30,0	20,0	23,0	20,01	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	24,0	
Беганьское 15	22,0	60,0	—	—	3,8	—	3,5	—	—	—	—	—	—	—	—	В незначительных количествах содержатся каолинит, галлуазит, опал, барит, серицит
Беганьское 19	32,5	55,6	3,2	1,5	0,5	—	4,4	58,83	13,76	12,75	3,7	2,87	0,14	0,56	1,8	
Беганьское 20	34,0	52,0	6,0	1,0	0,5	—	4,0	57,28	14,79	13,10	3,62	2,58	0,12	0,55	2,8	Размер зерен алунита от 0,005 до 25 мм
Беганьское 21	31,17	48,8	6,7	7,2	3,2	—	1,6	60,02	14,43	12,20	3,51	1,52	0,15	0,39	8,5	
Беганьское 22	32,4	30,4	6,18	16,5	9,5	—	1,5	58,5	15,17	18,10	3,61	0,75	0,17	0,43	25,2	
Гряда Каменистая (Дальний Восток)	33,0	61,1	—	—	—	—	—	61,0	14,2	12,84	3,7	2,35	—	—	—	

Алунитовые руды большинства месторождений характеризуются весьма тонкой вкрапленностью алунита в породе и тесным взаимным прорастанием минералов друг с другом. Алунит в породе, как правило, распределяется неравномерно. По крупности зерен алунит также распределяется весьма неравномерно. Например, размер зерен алунита Загликского месторождения колеблется от 0,002—0,005 до 0,15—0,20 мм, а иногда достигает нескольких сантиметров. Такая же картина наблюдается и в ряде других месторождений (Беганьское в Закарпатье, Аксакатинское в Узбекской ССР и др.).

Близость физических свойств минералов, слагающих алунитовые руды (удельный вес, магнитная восприимчивость, электропроводность и др.), а также весьма тонкая вкрапленность алунита в породе и тесное его прорастание с минералами пустой породы предопределили наиболее приемлемый метод их обогащения — флотацию.

Лабораторными исследованиями установлено (табл. 9), что алунит хорошо флотируется олеиновой кислотой, дистиллированным талловым маслом или жирнокислотной фракцией таллового масла в слабощелочной среде ($pH=9,5-9,8$), создаваемой содой или едким натром.

В зависимости от вкрапленности алунита в породе измельчение руды перед флотацией производится до 70—95% класса минус 0,074 мм.

Схемы флотации алунитовых руд, разработанные большинством исследователей, довольно близки между собой и, как правило, включают основную и контрольную флотацию алунита с одной—трехмя перечистками чернового концентрата. Промежуточные продукты в зависимости от содержания в них алунита могут направляться в соответствующий цикл флотации или перечищаться в отдельном цикле с получением конечного концентрата или продукта, направляемого в соответствующую операцию основного цикла флотации.

Учитывая склонность алунита к переизмельчению, а также его неравномерную вкрапленность в породе рядом исследователей (Бахтеева, 1962, Бахтина и Желанова, 1963) было предложено применение стадиального измельчения руды с межклетковой флотацией алунита. Однако применение таких сложных технологических схем обогащения не обеспечило заметного улучшения показателей флотации.

Большое влияние на флотацию алунита из руд оказывает содержание алунита в руде и размер его зерен, а также комплекс минералов, сопутствующих алуниту.

Две разновидности руд Гушайского месторождения (Узбекская ССР) содержат соответственно 25 и 40% алунита. Из этих руд в одном и том же технологическом режиме были получены концентраты, содержащие соответственно 52,7 и 62% алунита при извлечении 82,3 и 84%, т. е. более высокому содержанию алунита в руде соответствуют и более высокие технологические показатели обогащения. В руде месторождения Кашен (Казахская ССР) алунита содержится 19%, но основная масса алунита представлена крупновкрапленным: размер зерен алунита достигает 0,25—0,50 мм. При измельчении руды до крупности 60% класса минус 0,074 мм получен концентрат с содержанием алунита 70% при извлечении 80%. Содержание алунита в руде Загликского месторождения (Азербайджанская ССР) составляет 52,7%. Алунит в рудах этого месторождения тонковкрапленный: размер зерен алунита колеблется от 0,002—0,005 до 0,15—0,20 мм. По разработанной технологии обогащения руды этого месторождения (Бахтеева, 1962) при измельчении руды до 96% класса минус 0,074 мм получен концентрат с содержанием алунита 68% при извлечении 75%.

Значительно ухудшаются условия флотации алунита при наличии в руде таких минералов, как пирофильт, диккит и серицит. Практически не обога-

Таблица 9

Месторождение	Степень измельчения, %—0,074	Реагентный режим, г/т						
		Измельчение		Расход олеиновой кислоты		Расход таллового мыла		Расход соснового масла, г/т
		сода	едкий натр	в основной флотации	в контрольной флотации	в основной флотации	в контрольной флотации	
Казахская ССР								
Актайлак	93	1500	—	—	—	80	80	40
Басага	60	1500	—	—	—	80	80	40
Кашен	60	1500	—	—	—	80	80	40
Азербайджанская ССР								
Заглик 1	—	—	—	0,75—1,5	—	—	—	—
Заглик 2	70	2500	—	700	—	—	—	20
Заглик 3	70	4000	—	1000	—	—	—	—
Заглик 4	96	1500	—	100	3 раза по 50	—	—	50 и 4 раза по 20

руд различных месторождений

рН	Коли-чество пере-чисток	В концентрате содержится				Извле-чение алюнита	Примечания
		Алунит	Щелоч-но-раст-вори-мый крем-незем	Каоли-нит, галлу-азит	Железо		
9,8	3	73,6	—	—	—	84,0	Талловое масло может быть заменено олеиновой кислотой. В концентрате содержатся зерна алюнита, пронизанные прожилками кварца. Алюнит находится в хвостах в виде сростков с кварцем
—	3	62,0	—	2,4	1,4	90,0	
—	3	70	—	3,0	1,4	80	Алюнит находится в хвостах и в сростках с кварцем. Попытка улучшить показатели обогащения доизмельчением хвостов положительных результатов не дала
—	—	76	—	—	—	30	Введение жидкого стекла в пульпу ухудшает показатели обогащения
9,9	—	82	—	—	—	21,0	Отрицательный результат объясняется очень тонкой вкрапленностью минералов и их тесным взаимным прорастанием
—	4	79,5	—	—	—	50	Руда подвергалась сухому измельчению
9,6	3	68	—	—	—	75	Сода подавалась в основную флотацию. Применение жидкого стекла ухудшает показатели обогащения. Применение стадиального измельчения и межциклической флотации обеспечило получение 65% алюнитового концентрата при извлечении 88%. Олеиновая кислота может быть заменена талловым маслом

Продолжение табл. 9

Месторождение	Степень измельчения, %—0,074	Реагентный режим, г/т								pH	Коли-чество перечисток	В концентрате содержится				Извле-чение алюнита	Примечания				
		Измельчение		Расход олеиновой кислоты		Расход таллового мыла		Расход соснового масла, г/т				Алюнит	Щелочнопрастори-мый кремнезем	Каолинит, галлуазит	Железо						
		сода	едкий натр	в основной флотации	в контрольной флотации	в основной флотации	в контрольной флотации	г/т													
Узбекская ССР																					
Аксакатинское	90	5000	1000	400 „Новость“ —400	200 „Новость“ —200	—	—	—	—	3	55,5	—	—	—	83,7	Концентрат и хвосты представлены сростками с сопутствующими минералами В перечистных операциях в качестве регулятора флотации применен бихромат калия Алюнит в хвостах находится в сростках с кварцем, серцитом и диккитом. Измельчение руды тоньше 90%—0,074 не дало положительных результатов					
Аксакатинское	90	4000	—	600	200	—	—	—	—	2	51,3	—	—	—	59,3						
Аксакатинское	90	5000	—	600	200	—	—	—	—	2	54,3	—	—	—	82						
Токмак	80	2000	—	600	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—						
Гушайское 1	1 ст. 80	4000	—	1 ст. 150	150	—	—	—	—	1	19,8 67	—	—	—	78,8 76	В перечистку подавалось жидкое стекло 100 г/т					
Гушайское 2	2 ст. 92	—	—	2 ст. 200	—	—	—	—	—	1	52,7	—	—	—	82,1						
Гушайское 3	1 ст. 48	4000	—	—	—	1 ст. 300	—	100	—	—	—	—	—	—	—						
Гушайское 4	2 ст. 90	—	—	—	—	2 ст. 200	—	—	—	—	—	—	—	—	—						
Украинская ССР	80	3000	—	—	800	—	—	20	9,5	4	55	9,8	3,3	—	90	Жидкое стекло ухудшает показатели обогащения, в 1-ю перечистку подавался ПФС-100 г/т Флотация проводилась в 3 стадии. В 1-ю стадию подавалось 150 г/т жидкого стекла					
Беганьское	—	1000	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—						
Беганьское 14	68	1500	—	—	150	2 раза по 25	—	—	—	3	80	3,5	—	—	72						
Беганьское 15	68	1500	—	—	150	2 раза по 25	—	—	—	3	74	1,5	—	—	82						
Беганьское 19	72	1500	—	—	—	150	2 раза по 50	—	—	2	72—78	0,25	—	—	78—80	В основную флотацию и во 2-ю перечистку подавалось жидкое стекло 200 и 25 г/т (соответственно)					
Беганьское 20	72	1500	—	—	—	150	2 раза по 50	—	—	2	72—78	0,75	—	—	78—80						
Беганьское 21	72	1500	—	—	—	150	2 раза по 50	—	—	2	72—78	1,9	—	—	78—80						
Беганьское 22	72	1500	—	—	—	150	2 раза по 50	—	—	2	72—78	9—12	—	—	78—80						
Гряда Каменистая (Дальний Восток)	68	2000	—	400	—	200	—	—	—	—	61	—	—	—	88,5	В основную флотацию подавалась сода — 2000 г/т					

щаются руды месторождения Токмак, содержащие 38% пирофиллита, диккита и серицита. Из руды этого месторождения, содержащего 15,4% алюнита, получен концентрат с содержанием алюнита всего 19,8%. Концентрат с низким содержанием алюнита (51,3—55,5%) и при сравнительно невысоком извлечении (76—78%) получен из руд Аксакатинского месторождения Узбекской ССР, в которых содержится до 25% пирофиллита, диккита и серицита.

Некоторые разновидности руд Беганьского месторождения содержат значительные количества опала, халцедона и нераскристаллизованного вулканического стекла (до 30% и выше). Руды с таким содержанием щелочнорастворимого кремнезема не пригодны для химико-металлургической переработки. Однако задача получения из таких руд алюнитовых концентратов, удовлетворяющих требованиям химико-металлургической переработки, до настоящего времени не решена.

Таким образом, из приведенных данных видно, что вследствие низкого содержания алюнита в руде, а также наличия минералов, которые являются вредными технологическими примесями для последующей химико-технологической переработки, алюнитовые руды необходимо обогащать.

Близость удельных весов минералов, их магнитных и электрических свойств указывает, что наиболее приемлемым методом обогащения алюнитовых руд является флотация. Но и в этом случае алюнитовые руды являются сложным объектом для обогащения в связи с тонкой вкрапленностью и тесным взаимным прорастанием алюнита и основных породообразующих минералов.

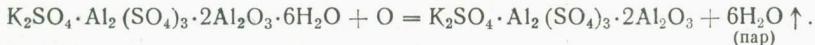
Методы переработки алюнитовых руд и концентратов

Требования промышленности к алюнитовому сырью

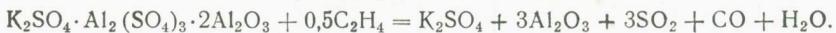
Известно несколько схем переработки алюнитовых руд и концентратов (Беляев, 1962, Запольский, 1965, Лабутин, 1965). В настоящее время наиболее перспективными являются «сернокислотный» метод, разработанный В. С. Сажиным и А. К. Запольским (ИОНХ АН УССР) и восстановительный, или «щелочной», метод, разработанный Г. В. Лабутиным (ВАМИ). Щелочной метод в свою очередь имеет три варианта: квасцовий, аммиачный и собственно восстановительный. При переработке алюнита по этому методу наряду с глиноземом получают квасцы (квасцовий вариант), комбинированные азотно-калийные удобрения (аммиачный метод) и серную кислоту и сульфат калия («восстановительный» метод). Применение того или иного варианта целесообразно в зависимости от потребности народного хозяйства и потребности тех отраслей промышленности — потребителей данной продукции, которые находятся вблизи от завода, а также близлежащих сельскохозяйственных районов.

На базе алюнитовых руд Загликского месторождения построен глиноземный завод, работающий по восстановительной схеме переработки алюнитовых руд.

Сущность восстановительной схемы: размолотая руда или концентрат обжигаются (дегидратируются) в печах, работающих по принципу «кипящего» слоя при температуре 570° С. При этом идет следующая реакция:



Обожженная руда затем подвергается восстановлению с использованием в качестве восстановителя нефтепродуктов:



Отходящие из восстановительного аппарата газы содержат (после конденсации паров воды) до 75% (объемных) сернистого газа и используются для производства серной кислоты.

Оставшийся после восстановления продукт выщелачивается оборотным раствором щелочи (концентрация Na₂O 100—110 г/л) при температуре 95° С:



Шламы отделяются отстаиванием, а полученный раствор обескремнивается и из него выделяется гидрат окиси алюминия декомпозицией. Маточный раствор отделяется от гидрата окиси алюминия и упаривается, при этом из него выпадает сульфат калия и сульфат натрия. Полученный крепкий раствор щелочи разбавляется промывными водами и вновь идет на выщелачивание новых порций алюнита, т. е. является оборотным.

По описанной технологии можно перерабатывать руды, содержащие незначительные количества щелочнорастворимого кремнезема (опал, халцедон и др.) и глинистых минералов (каолинит, галлуазит и др.), так как наличие этих минералов в руде приводит к увеличению кремневого модуля алюмосиликатного раствора и соответственно к перерасходу щелочи, а также к частичному связыванию глинозема в нерастворимый алюмосиликат и, следовательно, к потерям глинозема.

При переработке алюнитовых руд и концентратов по сернокислотной схеме измельченная руда подвергается обжигу для дегидратации при 560°С в печах «кипящего» слоя. Обожженный продукт направляется на варку с обратной серной кислотой, в процессе которой практически полностью извлекается глинозем, окись калия и серный ангидрид. Из содержащегося в руде каолинита также извлекается около 70% глинозема.

Полученная после варки пульпа отстаивается и разделяется методом декантизации. Осадок промывается, и промывные воды объединяются с декантатом. Объединенный раствор упаривается до концентрации сульфата калия 400 г/л и после восстановления трехвалентного железа до двухвалентного идет в автоклавы на кристаллизацию искусственного алюнита.

Необходимость восстановления железа вызвана тем, что соли трехвалентного железа образуют соединения, подобные алюниту (искусственный ярозит), которые кристаллизуются вместе с алюнитом. Восстановление трехвалентного железа до двухвалентного производится серным ангидридом, что приводит к потерям последнего и снижению выхода серной кислоты.

Полученный искусственный алюнит подвергается промывке горячей водой, а промывные воды направляются на противоточную промывку кремнийсодержащего остатка. Отмытый алюнит обжигается в печах «кипящего» слоя в две стадии при 540 и 600—650°С. В результате обжига получается концентрированный сернистый газ, содержащий до 75% SO₂, который идет на производство серной кислоты и частично на восстановление трехвалентного железа до двухвалентного.

Пульпа, полученная в результате выщелачивания сульфата калия из огарка, фильтруется. Глиноземный остаток промывается водой и сушится, а фильтрат направляется на выделение товарного сульфата калия, а небольшое количество его идет в процессе кристаллизации искусственного алюнита.

Утвержденных кондиций и стандартов на алюнитовое сырье до настоящего времени нет. Существуют временные технические условия применительно к каждому способу переработки.

Согласно времененным техническим условиям, разработанным в ВАМИ для восстановительной схемы переработки алюнитовых руд и концентратов, содержание алюнита в исходном сырье должно быть не ниже 50—70%. В этом случае экономическая целесообразность передела обеспечивается при условии извлечения алюнита в концентрат не ниже 70—80%.

Вредными примесями для данной схемы являются щелочнорастворимый кремнезем и глинистые минералы, предельное содержание которых может быть определено по формуле: (5K+Г)=не более 15%, где K — содержание щелочнорастворимого кремнезема, %; Г — содержание глинистых минералов, %.

Содержание окислов железа не должно превышать 5—10%.

При переработке концентратов по сернокислотной схеме содержание алюнита в нем должно быть не ниже 65%. В том случае, когда в концентрате содержатся значительные количества глинистых минералов, содержание алюнита в концентрате может быть снижено до 60% при условии валового содержания глинозема не менее 25%.

ИЗУЧЕНИЕ ФЛОТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ АЛУНИТА И ОСНОВНЫХ СОПУТСТВУЮЩИХ МИНЕРАЛОВ

Характеристика минералов и применяющихся реагентов

Характеристика минералов. Минералогический анализ алунитовых руд месторождений Закарпатья показывает, что алуниту в руде сопутствует кварц, опал, халцедон и каолинит, а также гидроокислы железа и некоторые другие минералы. Изучению подвергались чистые образцы минералов, отобранные непосредственно на месторождении.

Измельчение минералов проводилось в фарфоровой мельнице с использованием в качестве измельчающей среды глины. Крупность минералов минус 0,220 плюс 0,01 мм. Класс минус 0,01 мм выделялся отмучиванием. Сушка минералов — воздушная. Кварц, опал и халцедон обрабатывались раствором соляной кислоты в течение часа при подогреве до 60—80°С с целью очистки поверхности минералов от пленок и примазок гидроокислов железа.

Химический и спектральный анализы (табл. 10, 11) показывают, что степень чистоты алунита составляет 98,8%, кварца 97,9%, опала 91%, халцедона 92% и каолинита 99%.

Теоретическое содержание суммы щелочей, глинозема и серного ангидрида в алуните несколько выше, чем в изученном образце. Очевидно, это имеет место вследствие частичного замещения этих компонентов кремнием, кальцием, магнием и титаном. В кварце, опале и халцедоне основными примесями являются глинозем (очевидно, в форме алунита и каолинита, находящихся в виде тончайших включений в минералах), окислы железа, титана, кальция, натрия и калия.

Таблица 10

Химический анализ и удельные поверхности порошков минералов

Компоненты	Содержание, %				
	Минералы				
	алунит	кварц	опал	халцедон	каолинит
SiO ₂	0,48	97,94	90,79	92,15	45,10
TiO ₂	0,26	0,06	0,33	0,10	0,23
Al ₂ O ₃	36,50	0,58	5,11	4,73	39,58
Fe ₂ O ₃	0,02	0,16	0,19	0,23	0,07
CaO	0,35	1,00	1,60	0,30	0,50
MgO	0,18	0,11	0,04	0,09	0,16
Na ₂ O	1,00	0,07	0,43	0,30	Не обн.
K ₂ O	8,60	0,24	0,38	0,48	0,14
SO ₃	37,04		Не определялась		
H ₂ O	13,48	0,44	0,50	0,44	0,46
H ₂ O ⁺	Не обн.	Не обн.	1,16	1,02	14,05
Сумма	98,13	100,00	100,53	99,85	100,29
Удельная поверхность, см ² /г*	770	602	473	533	31 350

* Удельная поверхность порошков минералов определена на приборе Дерятина.

Спектральный анализ минералов

Элементы	Минералы				
	алунит	кварц	опал	халцедон	каолинит
Al	5	1	1	1	5
Si	0,1—0,5	1	1	1	1
Fe	0,01—0,05	0,01—0,025	0,1—0,25	0,2—0,25	0,1—0,25
Ca	Следы	0,1—0,25	0,5—1,0	0,5—1,0	0,1—0,25
Mo	0,01—0,05	0,01—0,025	0,1—0,25	0,25—0,5	0,06—0,1
Ba	0,05—0,10	Следы	0,01—0,025	Следы	0,01—0,025
Ti	0,001—0,005		0,1—0,25	0,025—0,05	Следы
V	0,001—0,005	0,001	0,001	0,001	"
Cu	0,0001	0,01—0,025	0,001—0,025	0,005—0,01	0,025—0,05
Mn	0,0005	0,01—0,025	0,01—0,025	0,025—0,05	Следы
Zr	0,005—0,01	0,005—0,01	0,05—0,1	0,005—0,01	"
Cr	0,005—0,01	0,005—0,01	0,025—0,1	0,02—0,025	0,005—0,01
Pb	0,01—0,05	0,01—0,025	—	—	Следы
Sn	0,01	—	—	—	—
Mo	Следы	—	—	—	—
Ta	—	—	—	0,01—0,025	—
La	0,01—0,05	—	—	—	—
Th	—	—	0,001—0,0025	Следы	—
Ca	0,01—0,05	—	Следы	"	0,001

В табл. 11 данные спектрального анализа показывают на присутствие в аль- ните циркония, хрома, свинца, ванадия, галлия и лантана. Галлий и лантан также обнаружены в кварце, уран в опале, торий в каолините и тантал в хал- педоне.

Характеристика флотационных реагентов. В качестве флотационных реагентов-собирателей изучались олеиновая кислота (олеат натрия), жирнокислотная фракция таллового масла, окисленный рисайкл (ОР-100), сульфоуреид и реагенты типа эстафатов.

В качестве регуляторов среды использовалась кальцинированная и каустическая сода, жидкое стекло и синтетический дубитель Синтан № 5. В процессе исследований применялось сернокислое железо и хлористый кальций.

Олеат натрия (олеиновокислый натрий). Состав и примеси определяются ТУ ОРУ-1254. Выпускается Харьковским заводом химреактивов.

Жирнокислотная фракция таллового масла — продукт вакуумной ректификации сырого таллового масла. Жирнокислотная фракция таллового масла содержит до 88% жирных кислот (линовая, олеиновая, линоленовая и др.) и не более 3,5% смоляных кислот.

Окисленный рисайкл (ОР-100) — продукт жидкого окисления фракции нефти с температурой кипения 260—350° С. Основной собирательной и пенообразующей частью реагента являются карбоновые и оксикарбоновые кислоты, составляющие до 50% окисленного рисайкла (Тутурина и др., 1962).

Химическая характеристика использованного рисайкла

Кислотное число, мг КОН	80
Число омыления, мг КОН	160
Содержание, %:	
жирных нерастворимых кислот	35
жирных водорастворимых кислот	3,1
оксикислот	7,0
неомыляемых	55,0
средний молекулярный вес жирных кислот	210,0

Технический сульфоуреид является продуктом конденсации сульфоклорированных парафинов с мочевиной и имеет формулу:



где R — углеводородный радикал C_{10} — C_{18} .

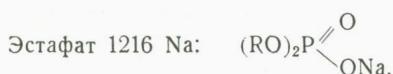
Способ получения его разработан во Всесоюзном научно-исследовательском институте синтетических жирозаменителей, и намечено его промышленное производство.

Технический сульфоуреид содержит 65—68% сульфоуреида, 20—22% гидрохлорида мочевины, 12—13% мочевины, 0,6—0,8% углеводородов C_{10} — C_{18} . Хорошо растворим в воде, особенно при подогреве. Предполагаемая стоимость 1 т сульфоуреида не превысит 300—350 руб. (Андреев, Гребнев, Волков и др., 1968).

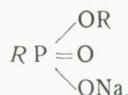
Технический сульфоуреид был изучен с помощью инфракрасной спектроскопии на приборе ИКС-14 в интервалах частот 700—4000 cm^{-1} с призмами из хлористого натрия и фтористого лития.

Группа сильных полос поглощения у 3050, 3200 и 3400 cm^{-1} полностью принадлежит симметричным и асимметричным колебаниям групп Н, связанных водородными связями в твердом состоянии вещества. К ней примыкает полоса поглощения у 2820, 2900 и 2920 cm^{-1} , относящаяся к поглощению метиленовых групп углеводородных радикалов. Ряд интенсивных полос в области 1590—1715 cm^{-1} определяется группой, взаимодействующей с группой NH (амиадные полосы). Основные полосы у 1030, 1080, 1120 и 1180 cm^{-1} определяются поглощением сульфогруппы и характерны для всех сульфосоединений.

Эстафаты. Реагент эстафат 7-Д и эстафат 1216 Na представляют собой соли алкилfosфорных кислот и имеют следующие формулы.



Эстафат МФ 1216 Na — эфир алкилфосфиновых кислот:



где R — во всех соединениях (изоспирты C_{12} — C_{16}) побочный продукт производства изоактилового спирта. Это темная жидкость без видимых в проходящем свете механических примесей. Производится на Кемеровском азотно-туковом заводе. Отпускная цена 40 руб. за 1 т.

Синтетический дубитель синтан № 5 представляет собой продукт конденсации суммарных фенолов, выделенных из вод полуоксования черемховских бурых углей формальдегидом, обработанных смесью сульфата натрия и формальдегида с последующей нейтрализацией слабой серной кислотой. Содержание танинов на абсолютно сухое вещество не менее 50%, нерастворимых остатков нет, окиси железа 0,12%, золы 24,6%, pH естественного раствора (1%) 4,1. Оптовая цена — 1050 руб. за 1 т танинов. Применен в качестве регулятора флотации на алюниловых рудах (Андреев, Мортен и др., 1965, Полькин, Андреев и др., 1965).

Методики исследований. При исследованиях применялись методики: радиометрия, инфракрасная спектроскопия, измерение электрокинетических потенциалов поверхности минералов методом электроосмоса, производился химический анализ водных вытяжек минералов и алюниевой руды, а также ставились непосредственные флотационные опыты в механической флотомашине емкостью 75 мл при окружной скорости импеллера 4,1 м/сек.

Изучение флотируемости минералов различными собирателями (расход, рН)

Изучением флотируемости чистого алунита занимался В. Г. Данилов (1948). Для исследований использовался алунит Акташского месторождения. По данным В. Г. Данилова, растворимость алунита при 18°С составляет 30 мг/л. Автор предполагал, что в процессе растворения алунита наряду с другими ионами в раствор переходят значительные количества катионов алюминия. В связи с этим расход олеата натрия при флотации будет значительно выше расхода собирателя, необходимого непосредственно для флотации, так как значительная часть его должна связываться ионами алюминия. Это положение В. Г. Данилов подтверждает результатами флотационных опытов (табл. 12).

Таблица 12

Влияние расхода олеата натрия и рН на флотируемость алунита (по В. Г. Данилову)

рН	Расход олеата натрия		Извлечение алунита, %	Примечания
	г/т	г-моль/л · 10 ⁻⁴		
6,35	100	0,514	17,2	
6,51	200	1,028	24,09	Продолжительность флотации 15 мин
6,27	300	1,542	35,50	
6,49	400	2,056	52,53	
6,68	500	2,570	67,00	
9,60	25	0,128	31,06	
9,62	50	0,256	65,80	
9,60	100	0,514	93,73	
10,43	25	0,128	23,37	
10,45	50	0,257	71,00	
10,53	100	0,514	74,32	

Из приведенных в табл. 12 данных видно, что в нейтральной среде даже при расходе олеата натрия 500 г/т извлечение алунита не превышает 67%.

Известно (Бриттон, 1936), что в растворе, имеющем рН=3,3, алюминий начинает выпадать в осадок вследствие образования гидроокиси алюминия. Этот процесс заканчивается при рН=7,8. При дальнейшем увеличении щелочности осадок вновь растворяется, переходя в алюминат. По мнению В. Г. Данилова, возможность связывания олеата натрия прекратится с образованием алюмината, когда алюминий будет находиться в виде аниона, что подтверждается данными табл. 12. Ухудшение флотируемости алунита при увеличении щелочности выше 10, по мнению В. Г. Данилова, происходит вследствие образования алюмината на поверхности минерала, в результате чего уменьшается количество активных точек и, следовательно, падает флотируемость алунита.

Изучение водных вытяжек из алунита (табл. 13) показывает, что без добавления щелочей олеат практически полностью связывается растворимыми солями, так как поверхностное натяжение вытяжки не уменьшается после введения собирателя. Доведение рН до 9 и выше практически полностью нейтрализует действие растворимых солей, и введенный олеат натрия остается активным. Исходя из этого, В. Г. Данилов считает, что основной функцией щелочи является предотвращение связывания собирателя в растворе катионами или гидроокисями алюминия в нефлотационно активные мыла (соединения).

Таблица 13

Влияние щелочи и олеата натрия на поверхностное натяжение водных вытяжек из алюнита (по В. Г. Данилову)

Исходный раствор	Введено г·МОЛЬ/л			pH	Поверхностное натяжение, эрг/см ²
	сода	ед. натр	01 Na·10 ⁻¹	р-ра	
Дистиллированная вода	Нет	Нет	Нет	—	72,4
Вытяжка из алюнита	"	"	1,542	—	72,8
То же	"	"	2,056	6,98	71,1
" "	0,003	"	1,542	7,12	73,0
" "	0,003	"	2,056	9,96	68,6
Дистиллированная вода	Нет	"	2,056	9,25	64,0
Вытяжка из алюнита	"	0,0027	2,056	8,79	62,0
				9,74	65,0

Имеется большое количество работ по изучению флотационных свойств кварца (Богданов и др., 1959, Годен, 1959, Глембоцкий и др., 1961, Долженкова и др., 1962 и др.), анализ которых позволяет сделать ряд общих выводов.

1. Неактивированный кварц практически не флотируется анионными собирающими и хорошо флотируется катионными собирающими.

2. Соли поливалентных металлов являются активаторами при флотации кварца анионными собирателями.

3. Ионы H^+ и OH^- являются для кварца потенциопределяющими.

Кварц, отобранный из месторождений Закарпатья, изучался впервые.

Опубликованных работ по изучению флотационных свойств опала, халцедона и каолинита нет.

Флотируемость минералов олеатом натрия

Флотация проводилась с навеской минерала 5 г в дистиллированной воде при постоянном pH=7. Время перемешивания навески минерала с собираителем 3 мин, время флотации 5 мин.

Алунит (рис. 25) успешно флотируется олеатом натрия в дистиллированной воде. При расходе собирателя 300 г/т (20 мг/л) алунит практически полностью переходит в пенный продукт. Неактивированные кварц, опал и халцедон флотируются олеатом натрия неудовлетворительно. При расходе собирателя до 1000 г/т извлечение минералов не превышает 10%. Каолинит флотируется олеатом натрия удовлетворительно и при расходе собирателя 200 г/т (13,4 мг/л) извлечение его составляет 38%, а с повышением расхода до 67 мг/л в пенный продукт переходит около 68% каолинита.

Флотируемость минералов жирнокислотной фракцией таллового масла (ЖКТМ)

Жирнокислотной фракцией таллового масла (рис. 26) успешно флотируются алюнит и каолинит. При расходе собирателя 500 г/т (33,5 мг/л) извлечение составляет соответственно 96 и 52%. Халцедон ЖКТМ практически не флотируется, а кварц и опал флотируются неудовлетворительно. При расходе собирателя 1000 г/т извлечение кварца составляет 21%, а опала 12%. Таким образом, флотация минералов ЖКТМ показывает на принципиальную возможность отделения алюнита от других минералов при расходах до 300—400 г/т.

Флотируемость минералов окисленным рисайклом (ОР-100)

Алунит также успешно флотируется и окисленным рисайклом (ОР-100). При расходе сорбента 700 г/т он полностью переходит в пенный продукт (рис. 27). Каолинит окисленным рисайклом флотируется значительно лучше, чем олеатом натрия и ЖКТМ. При расходе сорбента 1000 г/т извлечение каолинита составляет 78%. Флотируемость кварца ОР-100 также лучше, чем другими сорбителями и при расходе 1000 г/т составляет около 30%. Опал и халцедон окисленным рисайклом флотируются неудовлетворительно.

Флотируемость минералов техническим сульфоуреидом

Сульфоуреид для флотации алунитовых руд и минералов был испытан впервые. Алунит вполне удовлетворительно флотируется сульфоуреидом. При расходе сорбента 33,5 мг/л (500 г/т) извлечение алунита составило 87,5%. При таком

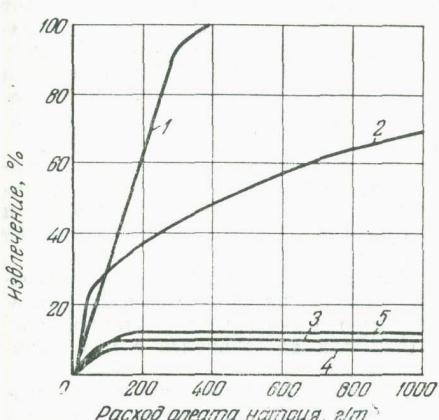


Рис. 25. Флотируемость минералов олеатом натрия

1 — алунит; 2 — каолинит; 3 — кварц; 4 — опал; 5 — халцедон

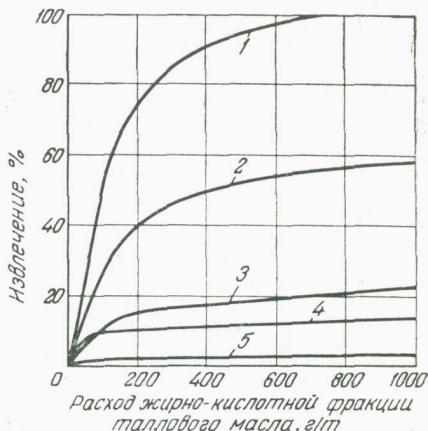


Рис. 26. Флотируемость минералов жирно-кислотной фракцией таллового масла

1 — алунит; 2 — каолинит; 3 — кварц; 4 — опал; 5 — халцедон

расходе сорбента каолинит извлекается на 48%, кварц на 32,5% и халцедон на 16,6%. Следовательно, сульфоуреид также может быть использован при флотации алунитовых руд.

Флотируемость минералов эстафатами

Эстафат МФ 1216 На является менее селективным сорбентом по сравнению с жирнокислотными сорбентами и сульфоуреидом. При расходе его 500 г/т извлечение алунита составляет 84,5%, каолинита 56%, кварца 42% и халцедона 26%. Следует отметить, что каолинит, кварц и халцедон достигают максимального извлечения уже при расходах сорбента до 200 г/т, когда извлечение алунита достигает всего 62%.

Эстафат 10 МФМ также является достаточно эффективным сорбентом для флотации алунита и каолинита. При расходе его 300 г/т извлечение алунита равно 75%, а каолинита 53%. Кварц при этих условиях извлекается на 30%, а халцедон на 20%. Более высокие расходы сорбента приводят к снижению извлечения каолинита, кварца и халцедона и к улучшению флотируемости алунита.

Таким образом, на основании изучения флотируемости чистых минералов всеми изученными собирателями в дистиллированной воде при $\text{pH}=7$ установлено, что изученные собиратели могут быть использованы при флотационном обогащении алунитовых руд. Наиболее эффективным собирателем является олеат натрия, но учитывая его дефицитность и высокую стоимость, наиболее перспективными собирателями следует считать окисленный рисайкл (OP-100) и технический сульфоуреид.

Влияние pH на флотируемость минералов жирнокислотными собирателями

В практике флотационного обогащения руд большое значение имеет концентрация водородных и гидроксильных ионов. Регулируя pH раствора можно оказывать весьма заметное, а иногда и решающее влияние на селективность флотационного процесса. Этому вопросу посвящено большое количество работ (Годен, 1959; Классен, 1959; Митрофанов, 1967; Сазерленд, 1958; Эйтес, 1964 и др.). Основными направлениями воздействия ионов H^+ и OH^- на процесс флотации можно считать следующие.

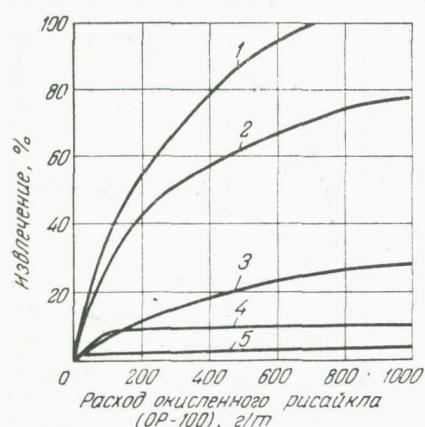


Рис. 27. Флотируемость минералов окисленным рисайклом (OP-100)

1 — алунит; 2 — каолинит; 3 — кварц; 4 — опал; 5 — халцедон

Кисильные ионы могут оказывать влияние на флотацию минералов; они могут способствовать или препятствовать растворению минералов.

4. Изменением концентрации гидроксильных ионов можно изменять процесс пенообразования.

Изучение влияния pH на флотацию минералов вышеуказанными собирателями проводилось с использованием соляной кислоты и едкого натра.

Олеатом натрия алунит успешно флотируется в интервале $\text{pH}7-10$ (рис. 28). При расходе собирателя 300 г/т извлечение алунита составило свыше 95%. В кислой и сильнощелочной средах флотируемость алунита резко падает. Изменение концентрации водородных ионов на флотируемость каолинита практически не влияет. Кварц, халцедон и опал плохо флотируются олеатом натрия при любых значениях pH пульпы.

Лучшая флотируемость алунита жирнокислотной фракцией таллового масла наблюдается в интервале $\text{pH}=8-11$, наиболее высокое извлечение каолинита имеет место при $\text{pH}=10-11$, кварца и опала около 8, а халцедона при $\text{pH}=10$. В сильнощелочной и кислой средах кварц, опал и халцедон практически не флотируются.

Характер кривой флотируемости алунита окисленным рисайклом (OP-100) в зависимости от pH среди замечено отличается от таковых при флотации с олеатом натрия и ЖКТМ (рис. 29). Максимальная флотируемость алунита OP-100 достигается в более узком интервале pH (7-9 с максимумом у $\text{pH}=8$).

а изменение флотируемости в более кислой и более щелочной средах имеет менее резкий характер. Лучшая флотируемость каолинита установлена также при $\text{pH}=9$, в более щелочной среде наступает весьма заметная депрессия минерала.

Максимальная флотируемость кварца также имеет место в щелочной среде ($\text{pH}=\text{около } 11$), а опал и халцедон незначительно улучшают свою флотационную активность при $\text{pH}=8$.

Влияние pH на флотируемость минералов техническим сульфоуреидом с эстафатами

Концентрация водородных ионов также оказывает существенное влияние на флотируемость алюнита сульфоуреидом, достигая максимума при $\text{pH}=9$. На каолинит и кварц pH среды существенного влияния при использовании в каче-

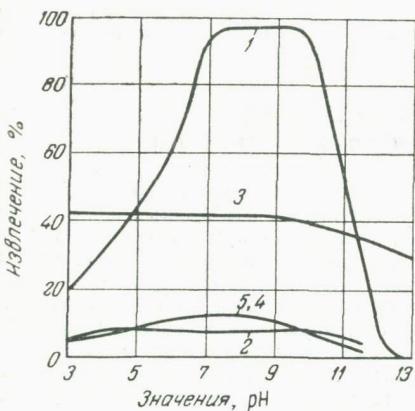


Рис. 28. Влияние pH на флотируемость минералов олеатом натрия
1 — алюнит; 2 — каолинит; 3 — кварц; 4 — опал; 5 — халцедон

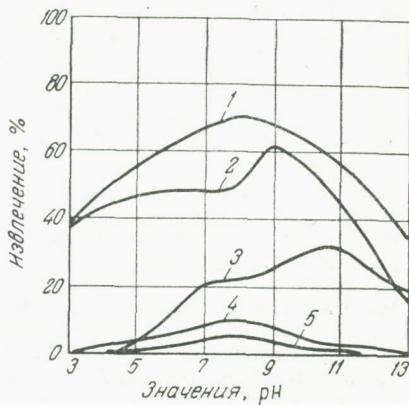


Рис. 29. Влияние pH на флотируемость минералов окисленным рисайклом (ОР-100)
1 — алюнит; 2 — каолинит; 3 — кварц; 4 — опал; 5 — халцедон

стве собирателя сульфоуреида не оказывает, а максимальное извлечение халцедона достигается при $\text{pH}=8$.

В случае же использования в качестве собирателя эстафата МФ 1216 Na (250 г/т) максимум флотации алюнита сдвигается к $\text{pH}=7-8$, каолинита к $\text{pH}=4-6.5$. Кварц с увеличением щелочности до 12 улучшает свою флотируемость эстафатом МФ 1216 Na, а наиболее высокое извлечение халцедона наступает при $\text{pH}=6$ и 12. Таким образом, можно сделать заключение о неудовлетворительной селекции изучаемых минералов при использовании в качестве собирателя эстафата 1216 Na.

Эстафат 10 МФМ (250 г/т) наиболее успешно флотирует алюнит при $\text{pH}=6.5$. Каолинит хорошо флотируется эстафатом 10 МФМ в интервале $\text{pH}=6-12$, аналогично ведет себя и кварц. На флотируемость халцедона изменение концентрации водородных и гидроксильных ионов практически никакого влияния не оказывает.

Приведенные данные показывают, что концентрация водородных и гидроксильных ионов оказывает существенное влияние на флотируемость минералов различными собирателями, причем максимальное извлечение для каждого собирателя имеет место при определенном, характерном для этого собирателя pH среды и, следовательно, при выборе собирателя для флотации руды необходимо в каждом конкретном случае экспериментально определять оптимальное значение pH пульпы.

Влияние солей некоторых металлов на флотируемость минералов различными сорбентами

Анализ водных, кислотных и щелочных вытяжек из алюнитовой руды показывает, что в рудной пульпе в основном присутствуют ионы и гидроокиси железа и катионы кальция и в незначительных количествах соединения алюминия и катионы магния. Содержание железа и его соединений в пульпе определяется наличием в руде значительных количеств (до 3,6%) гидроокислов железа и износом шаров и футеровки мельниц в процессе измельчения руды, наличие катионов кальция обусловлено повышенной жесткостью, применяемой при флотации технологической воды. Содержание катионов кальция в симферопольской воде колеблется от 40 до 120 мг/л, в среднем около 60 мг/л. В связи с этим для изучения влияния солей металлов на флотируемость минералов были использованы сернокислое железо и хлористый кальций. Выбор этих солей также определялся и тем, что как в рудной пульпе (вследствие растворимости алюнита), так и в технологической воде присутствуют значительные количества сульфат-ионов и ионов хлора (в технологической воде).

Влияние солей железа и кальция на флотируемость минералов олеатом натрия

В связи с тем что введение в пульпу сернокислого железа даже в незначительных количествах приводит к заметному снижению pH пульпы, во всех опытах pH пульпы поддерживалось постоянным (равный 7) путем введения щелочи. Сернокислое железо при флотации минералов олеатом натрия (200 г/т) оказывает существенное влияние на флотируемость всех минералов (рис. 30). Сернокислое железо без отмычки его избытка незначительно влияет на флотируемость алюнита и каолинита и резко активирует флотируемость кварца. Извлечение кварца увеличивается с 10 до 85% при расходе соли железа до 400 г/т. Опал и халцедон также активируются сернокислым железом, однако в значительно меньшей степени, чем кварц. При расходе соли 1000 г/т извлечение опала возрастает с 10 до 32%, а халцедона с 8 до 21%.

В результате трехкратной отмычки соли железа дистиллированной водой резко увеличивается извлечение алюнита в пенный продукт (с 61 до 92–93%) при расходе сернокислого железа 200–400 г/т. Отмыка избытка соли значительно снижает флотационную активность кварца. При расходе соли 1000 г/т его извлечение в результате отмычки снижается с 87 до 52%. На флотируемость каолинита отмычки избытка соли практически никакого влияния не оказывают. Опал и халцедон, также как и кварц, в результате отмычки избытка сернокислой соли железа ухудшают свою флотируемость.

Хлористый кальций (рис. 31) без отмычки его избытка активирует флотацию алюнита, а на флотируемость кварца, опала и халцедона практически не оказывает никакого влияния. Извлечение каолинита при расходе соли кальция до 200 г/т незначительно снижается. В результате трехкратной отмычки избытка соли флотируемость кварца, опала и халцедона практически прекращается, а алюнита и каолинита возрастает. Так, при расходе соли всего 100 г/т извлечение алюнита возрастает с 60 до 97%, а при дальнейшем увеличении незначительно снижается. Приведенные данные показывают, что катионы кальция при определенных расходах улучшают селекцию минералов. Следует отметить, что при изучении флотируемости алюнитовых руд Беганьского месторождения было замечено, что умягчение воды приводит к значительному снижению технологических показателей обогащения, а наиболее устойчивые и высокие показатели обогащения были получены при содержании в технологической воде около 40 мг/л кальция. Следовательно, регулируя концентрацию катионов кальция в пульпе можно управлять процессом флотации алюнитовых руд.

Поскольку изменением концентрации водородных и гидроксильных ионов можно усилить или ослабить действие катионов металлов или их соединений на процесс флотации (рис. 32), было изучено влияние pH раствора на флоти-

руемость минералов олеатом натрия (200 г/т), предварительно обработанных солью сернокислого железа (1000 г/т). Видно, что в случае присутствия в пульпе солей трехвалентного железа с увеличением щелочности пульпы (до pH=12) извлечение алунита увеличивается, достигая при pH=10—12 96—98%, в то

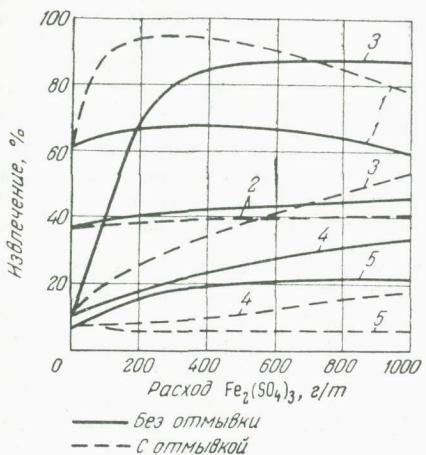


Рис. 30. Влияние сернокислого железа на флотируемость минералов олеатом натрия (200 г/т)

1 — алунит; 2 — каолинит; 3 — кварц; 4 — опал; 5 — халцедон

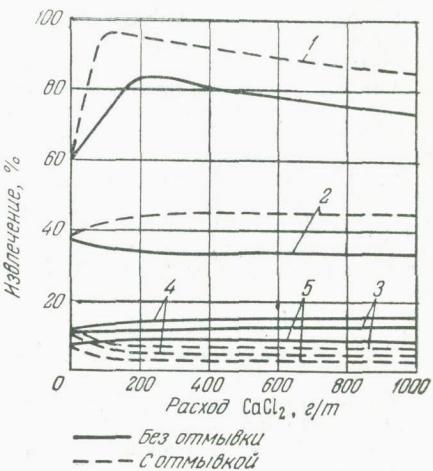


Рис. 31. Влияние хлористого кальция на флотируемость минералов олеатом натрия (200 г/т)

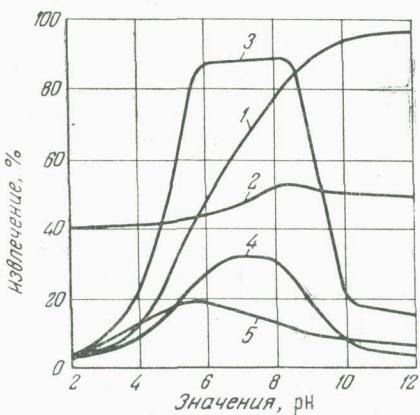


Рис. 32. Влияние pH на флотируемость минералов олеатом натрия (200 г/т) в присутствии сернокислого железа (1000 г/т)

время как без соли железа (см. рис. 28) максимум флотируемости алунита имеет место в интервале pH=7—10. Максимальное извлечение кварца в пенный продукт имеет место в интервале pH=5,8—8,2 и уже при pH=10 извлечение кварца падает с 88 до 20%. На флотируемость каолинита, так же как и при

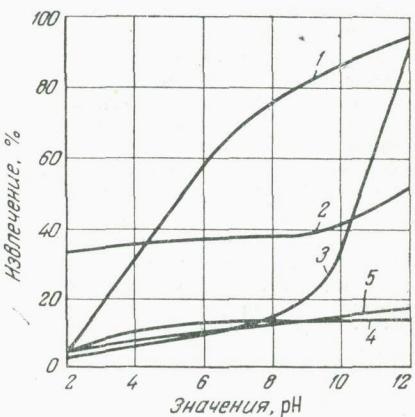


Рис. 33. Влияние pH на флотируемость минералов олеатом натрия (200 г/т) в присутствии хлористого кальция (1000 г/т)

отсутствии в пульпе сернокислого железа, изменение pH среды существенного влияния не оказывает, максимум флотируемости опала, так же как и кварца; имеет место при pH=6—8, а халцедона при pH=6.

Хлористый кальций (рис. 33) также весьма существенно влияет на флотируемость минералов олеатом натрия, в зависимости от концентрации гидроксильных и водородных ионов в пульпе. Имеет место увеличение выхода в пенный продукт алунита с увеличением pH до 12; флотируемость кварца начинает улучшаться только при pH=9—10, а в более щелочной среде извлечение его резко возрастает, достигая при pH=12 выше 90%. Флотируемость каолинита в зависимости от pH изменяется незначительно. Опал и халцедон практически не изменяют своего поведения в интервале pH=2—12.

На рис. 32 и 33 видно, что оптимальными условиями для разделения алунита от сопутствующих минералов и особенно от кварца и растворимых в щелочах минералов (опала и халцедона) при наличии в пульпе «неизбежных» ионов является pH в пределах 9—10. При таком значении pH обычно успешно протекает флотация алунита из руд.

Аналогичное влияние на флотируемость минералов оказывают также сернокислый алюминий и сернокислый магний (Люшня, Андреев, Быков, 1968).

Влияние солей железа и кальция на флотируемость минералов техническим сульфоуреидом и эстафатами

Сернокислое железо при расходах до 100 г/т незначительно снижает извлечение алунита при использовании в качестве собираителя технического сульфоуреида при pH=9,2, а на флотируемость каолинита не оказывает какого-либо влияния. Сернокислое железо также незначительно ухудшает флотируемость сульфоуреидом опала и халцедона; флотируемость кварца заметно активируется при расходах сернокислого железа до 250 г/т, а затем снова падает до 10% при расходе соли железа 1000 г/т. В целом можно сделать заключение, что при флотации минералов сульфоуреидом соли железа сколько-нибудь существенного влияния не оказывают, а в случае флотации опал- и халцедонсодержащие руды могут оказаться даже полезными.

Хлористый кальций при расходах до 50 г/т незначительно активирует флотацию алунита и каолинита сульфоуреидом, не влияет на флотируемость опала и весьма существенно активирует флотацию кварца; при расходе хлористого кальция 250 г/т извлечение кварца повышается с 13 до 25%, а при расходе соли кальция 1000 г/т его извлечение составляет уже 36%; извлечение алунита при этом равно 37,5%, а каолинита 32%. Таким образом, наличие катионов кальция в пульпе при флотации минералов сульфоуреидом приводит к полному нарушению селекции.

Сернокислое железо активирует флотируемость алунита и кварца эстафатом МФ 1216 Na: при расходе сернокислого железа 250—300 г/т извлечение алунита возрастает на 12,5%, а кварца на 20,6%. Дальнейшее увеличение расхода сернокислого железа приводит к резкому ухудшению флотации кварца и медленному ухудшению флотируемости алунита. Уже при расходе соли 500 г/т извлечение кварца снизилось с 50 до 13%, а алунита с 80 до 73%. Флотируемость каолинита и опала уже при расходе соли железа 50—100 г/т резко ухудшается. Следовательно, присутствие в пульпе солей трехвалентного железа может способствовать селекции минералов при флотации их эстафатом МФ 1216 Na, особенно при необходимости разделения алунита от минералов-носителей щелочно-растворимого кремнезема и каолинита.

При использовании в качестве собираителя эстафата МФ 1216 Na особенно благоприятное влияние оказывают катионы кальция. При расходе собираителя 250 г/т хлористого кальция 100—200 г/т извлечение алунита возрастает с 67 до 83%, а извлечение каолинита, кварца и опала снижается соответственно с 55,40 и 25% до 32,9 и 4%.

Наиболее благоприятной средой при флотации минералов эстафатом МФ 1216 Na в присутствии солей кальция является нейтральная или даже слабо-кислая (pH=6). В этом случае алунит может быть успешно отделен от кварца 100

и опала. В свете вышеизложенного возможно предположить, что эстафат МФ 1216 № может явиться весьма перспективным собирателем для флотации алюнитовых руд.

Изучение влияния солей металлов и pH среды на флотируемость минералов эстафатом 10 МФМ и эстафатом 7-Д показало, что эти собиратели не могут быть использованы при обогащении алюнитовых руд.

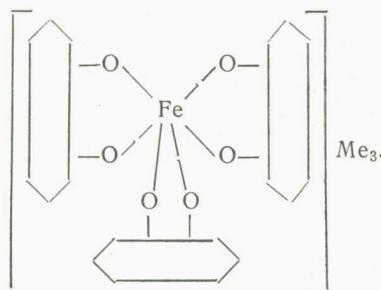
Влияние регуляторов на флотируемость минералов различными собирателями

Присутствующие в пульпе ионы металлов или их соединения активируют флотацию кварца, опала и халцедона и для успешного отделения их от алюнита требуется поддерживать pH среды в весьма узком интервале. Практика флотационного обогащения алюнитовых руд показывает, что без применения регуляторов флотации получить высококачественные алюнитовые концентраты трудно, а в ряде случаев и вообще невозможно.

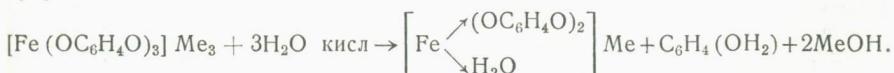
В некоторых случаях (Бахтеева, 1962; Розенфельд, Андреев и Рыжевская, 1964 и др.) с целью подавления минералов породы при флотации алюнитовых руд применяли жидкое стекло. Однако применение этого реагента не всегда обеспечивает получение требуемых результатов обогащения. В связи с этим для подавления минералов породы был предложен реагент типа Синтанов — полифенолсульфит натрия (Полькин, Андреев, 1965; Андреев, Морген и др., 1965), обеспечивающий получение концентратов, удовлетворяющих требованиям металлургической промышленности, из труднообогатимых тонковрапленных алюнитовых руд Беганьского месторождения Закарпатья, содержащих свыше 30% щелочорастворимого кремнезема.

Этими работами была доказана принципиальная возможность использования при обогащении алюнитовых руд танина или его заменителей синтетических дубителей, наиболее эффективным из которых является Синтан № 5.

Танинды образуют соединения, выпадающие в осадок с ионами ряда металлов (кальция, бария, железа, алюминия и др.). Древнейшей качественной реакцией на дубильные вещества, применяемой и в настоящее время, является реакция взаимодействия дубильных веществ с солями трехвалентного железа. Механизм взаимодействия солей железа с танинами полностью не выяснен, однако предполагается, что в щелочной среде образуется комплекс, в котором атом железа имеет три основных и три дополнительных валентности (Запрометов, 1964; Страхов, 1964).

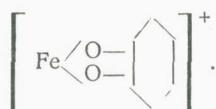


При подкислении происходит замещение одной молекулы дубителя на молекулу воды:



При добавлении к танинной вытяжке нескольких капель раствора окисной железной соли жидкость приобретает зеленый цвет (пирокатехиновые дубящие вещества) или синефиолетовый (пирогалловые танинды).

Цветные реакции с солями железа характерны и для других соединений фенольного характера

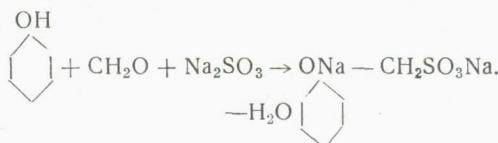


Аналогичные соединения, но только без окрашивания раствора, получаются при взаимодействии алюминия с фенольными соединениями.

Искусственные дубители, при производстве которых исходные органические соединения известного или неизвестного строения (или их технические смеси) синтезируются в более сложные вещества и называются синтетическими дубящими веществами, или синтанами (Кубелко и др., 1959, ЦИНТИ, Легпром, 1961).

Из всех выпускаемых промышленностью синтанов синтан № 5 обладает наибольшей чувствительностью к присутствующим в растворе ионам железа (Левченко, 1965). В связи с этим синтан № 5 и был выбран для исследований.

Это соединение получают одновременным конденсированием и сульфированием смеси полифенолов, выделенных из вод полуококсования бурых черемховских углей. Реакция идет по схеме:



Техническую смесь полифенолов конденсируют с формальдегидом, полученную смолу подвергают одновременной обработке формальдегидом и сульфитом натрия. Полученный продукт подкисляют сначала серной кислотой, а затем молочной и упаривают до содержания влаги 25—30%. Оставшаяся масса превращается в твердую глыбу темно-коричневого цвета. Выпускается отечественной промышленностью.

Синтан № 5 при расходах до 100 г/т (рис. 34) активизирует флотацию алюнита олеатом натрия (200 г/т). Извлечение минерала при этом составило 92%, или на 31% выше, чем без дубителя. Каолинит при 50 г/т и кварц при 150 г/т также незначительно активируются синтаном № 5, а опал и халцедон своей флотируемости практически не изменяют. Более высокие расходы синтана № 5 приводят к некоторому подавлению флотации минералов олеатом натрия.

На рис. 35 для сравнения приведены результаты флотации минералов олеатом натрия в присутствии жидкого стекла. Жидкое стекло при расходах до 50 г/т также активирует флотацию алюнита, но в значительно меньшей степени, чем синтан № 5, а при расходах выше 50 г/т наступает резкая депрессия алюнита и, как видно из рис. 47, возможность селекции минералов с увеличением расхода жидкого стекла становится маловероятной, так как флотируемость кварца при этом улучшается, а флотируемость алюнита и каолинита снижается.

На рис. 36 приводятся кривые, показывающие влияние синтана № 5 на флотируемость минералов, предварительно обработанных сернокислым железом (1000 г/т). Собиратель — олеат натрия (200 г/т), pH среды 7. Видно, что сернокислое железо и синтан № 5 (100 г/т) активируют флотацию алюнита, а при дальнейшем увеличении расхода синтана № 5 флотируемость минерала не изменяется, в то время как у кварца, а также и опала, флотируемость резко ухудшается даже при незначительных расходах синтана № 5. Флотируемость халцедона также снижается с увеличением расхода дубителя, а флотируемость каолинита, так же как и алюнита, улучшается до расхода дубителя 100 г/т. Анализ кривых, приведенных на рис. 36, показывает, что применение синтана № 5 при наличии в пульпе «неизбежных» ионов обеспечивает высокую степень селекции минералов, что дает возможность рекомендовать его в качестве регулятора флотации при обогащении алюнитовых руд с использованием собирателей жирнокислотного типа.

Влияние концентрации водородных и гидроксильных ионов на флотируемость минералов, обработанных сернокислым железом (1000 г/т) в присутствии синтана № 5 (200 г/т) и расходе олеата натрия (200 г/т), показано на рис. 37. Алунит в присутствии синтана № 5 успешно флотируется в более широком ин-

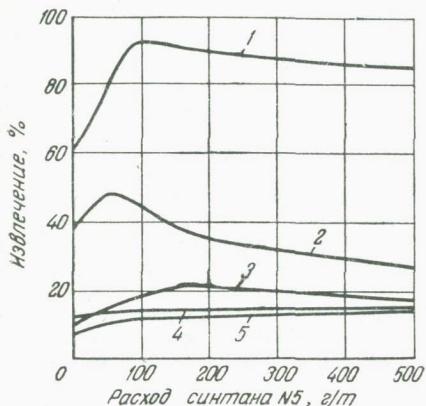


Рис. 34. Влияние синтана № 5 на флотируемость минералов олеатом натрия (200 г/т)

1 — алунит; 2 — каолинит; 3 — кварц; 4 — опал; 5 — халцедон

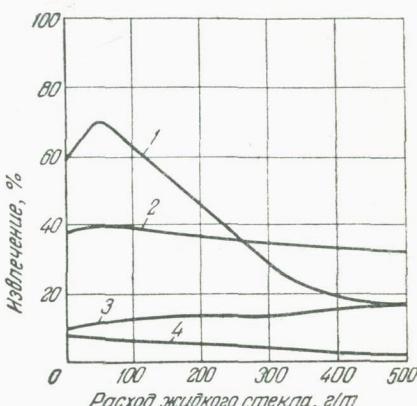


Рис. 35. Влияние жидкого стекла на флотируемость минералов олеатом натрия (200 г/т)

1 — алунит; 2 — каолинит; 3 — кварц; 4 — опал

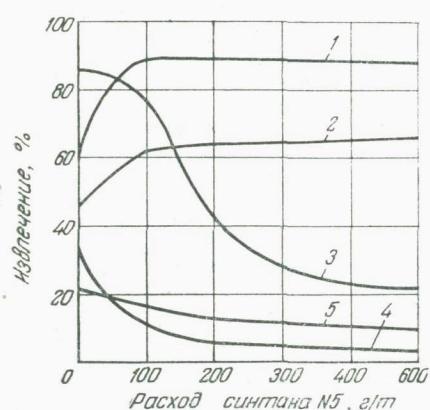


Рис. 36. Влияние синтана № 5 на флотируемость минералов олеатом натрия (200 г/т) в присутствии сернокислого железа (1000 г/т)

1 — алунит; 2 — каолинит; 3 — кварц; 4 — опал; 5 — халцедон

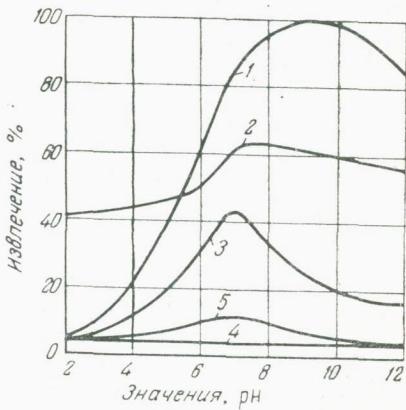


Рис. 37. Влияние pH на флотируемость минералов олеатом натрия (200 г/т) в присутствии сернокислого железа (1000 г/т) и синтана № 5 (200 г/т)

1 — алунит; 2 — каолинит; 3 — кварц; 4 — опал; 5 — халцедон

тервале pH среды (от 8 до 10,5), в то время как без применения синтана № 5 оптимальная среда определялась интервалом pH=9—10 (см. рис. 37). Наиболее высокое извлечение кварца, опала и халцедона имеет место при pH=7.

На флотируемость минералов сульфоуреидом синтан № 5 сколько-нибудь заметного влияния не оказывает. Незначительно (на 8%) активируется флотация

кварца и на 10% снижается флотируемость алюнита. На каолинит, опал и халцедон в этих условиях синтан № 5 не действует.

Синтан № 5 также оказывает весьма слабое влияние на флотируемость минералов, предварительно обработанных сернокислым железом (1000 г/т) и хлористым кальцием (500 г/т).

В связи с этим синтан № 5 при флотации минералов техническим сульфоуреидом не может быть рекомендован как регулятор флотации.

При флотации минералов эстафатом МФ 1216 Na, предварительно обработанных сернокислым железом (500 г/т), в присутствии синтана № 5 (до 25—50 г/т) имеется определенная возможность усилить селекцию процесса. Флотация алюнита при этом незначительно улучшается, а флотация кварца резко подавляется. Флотируемость халцедона и каолинита также в некоторой степени улучшается.

В случае предварительной обработки минералов хлористым кальцием (500 г/т) с последующей их флотацией эстафатом МФ 1216 Na (250 г/т) в присутствии синтана № 5 существенных изменений во флотируемости минералов не наблюдается, за исключением незначительной активации каолинита при расходе синтана № 5 до 50 г/т.

Концентрация водородных и гидроксильных ионов весьма существенно влияет на флотируемость алюнита, предварительно обработанного сернокислым железом (500 г/т) в присутствии синтана № 5 (100 г/т) и с использованием в качестве собираителя эстафата МФ 1216 Na 250 г/т. Максимум флотации алюнита достигается при pH около 7 и составляет 74%. В более щелочной и более кислой средах флотируемость алюнита резко снижается и при pH=5 и 9 извлечение алюнита равно всего соответственно 44 и 37%. Наибольшее извлечение кварца (19%) достигается при pH=8, а каолинита при pH=6 (34%). На флотируемость халцедона концентрация водородных и гидроксильных ионов не оказывает влияния. Оптимальные условия для отделения алюнита от сопутствующих минералов создаются при расходе синтана № 5 50—100 г/т и флотации с эстафатом МФ 1216 Na при pH=7. Извлечение алюнита в этом случае составляет 74%, а кварца и халцедона соответственно 15 и 6%. Извлечение каолинита составляет 31,5%.

Влияние pH пульпы на флотируемость минералов, предварительно последовательно обработанных хлористым кальцием (500 г/т) и синтаном № 5 (100 г/т), с использованием в качестве собираителя эстафата МФ 1216 Na (250 г/т), также весьма существенно. Максимальное извлечение алюнита достигается при pH=6, флотируемость халцедона при этом практически не изменяется. Флотируемость каолинита в этих условиях также изменяется незначительно.

Таким образом, в результате изучения регулирующих свойств синтетического дубителя синтана № 5 установлено, что при обогащении руды или флотации минералов с собираителями жирнокислотного типа синтан № 5 является весьма эффективным реагентом, обеспечивающим наиболее благоприятные условия для разделения алюнита и сопутствующих минералов в сравнительно широком интервале значений pH пульпы.

Определенное положительное влияние синтан № 5 оказывает и на флотацию минералов реагентом эстафатом МФ 1216 Na. При этом оптимальное значение pH пульпы из щелочной среды сдвигается в сторону кислой среды и равно 6—7. Это обстоятельство исключает необходимость применять в значительных количествах щелочь.

Синтан № 5 не оказывает существенного влияния на флотируемость минералов техническим сульфоуреидом. При любых расходах дубителя улучшений условий для селекции минералов не наблюдается.

О механизме взаимодействия флотационных реагентов с минералами

Механизм взаимодействия жирнокислотных собираителей с поверхностью минералов изучался с применением радиометрии (меченный по C^{14} олеат натрия), инфракрасной спектроскопии с использованием прибора ИКС-14 и замера элект-

рекинетических потенциалов поверхности минералов методом электроосмоса (Андреев, Люшня, Быков, 1967).

Использование радиометрии при изучении механизма взаимодействия флотореагентов с поверхностью минералов позволяет изучить количественную сторону этого процесса. В основу данного метода положено непосредственное измерение радиоактивного излучения флотореагентов, адсорбировавшихся на поверхности минералов (Бергер, 1962; Глембоций, Классен и Плаксин, 1961; Полькин, 1960 и др.). Для исследований использовались минералы флотационной крупности (минус 0,220 плюс 0,01 мм). Навеска минерала 0,5 г, объем суспензии 25 мл. После декантации раствора порошок, обработанный меченым реагентом, сушился при комнатной температуре и затем измерялось его излучение. В связи с наличием в каолините значительных количеств тонких шламов (точнее 0,01 мм) и в силу длительности отстаивания каолинитовая суспензия подвергалась фильтрации на фильтрах Шотта № 3.

Адсорбция олеата натрия на алюните (рис. 38) возрастает с увеличением расхода собирателя и при расходе реагента 500 г/т на минерале закрепилось 65 г/т собирателя. На каолините собиратель адсорбируется в значительно больших количествах и при расходе реагента 500 г/т его закрепляется 132 г/т. На неактивированной поверхности кварца, опала и халцедона собиратель адсорбируется в весьма незначительных количествах, причем его адсорбция происходит только до расходов 200 г/т. Очевидно, адсорбция собирателя на этих минералах происходит на изоморфно включенных в них катионах металлов. Аналогичная картина наблюдалась и при флотации минералов олеатом натрия (см. рис. 25). Из рис. 55 также следует, что наибольшее количество собирателя закрепляется на поверхности алюнита в кислой среде ($\text{pH}=2,5$) и наименьшее — в щелочной ($\text{pH}=9,5$).

Если пересчитать количество адсорбированного собирателя на единицу поверхности минералов (поверхность минералов определялась на приборе Дерягина), то видно, что максимальное количество собирателя (расход 200 г/т) закрепляется на алюните. В порядке убывания количества адсорбированного олеата натрия на единицу поверхности минералы можно расположить в следующий ряд: алюнит $11 \cdot 10^{-5}$, кварц $2 \cdot 10^{-5}$, опал $1,7 \cdot 10^{-5}$, халцедон $1,1 \cdot 10^{-5}$ и каолинит всего $0,51 \cdot 10^{-5}$ мг/см², т. е. на каолините закрепилось собирателя в 22 раза меньше, чем на алюните, и в 2—4 раза меньше, чем на кварце, опале и халцедоне. Более высокая флотируемость каолинита по сравнению с кварцем и другими силикатными минералами может быть объяснена более высокой природной гидрофобностью каолинита и наличием большого количества тонких классов (Стрельцин, 1952).

Изучение влияния концентрации водородных и гидроксильных ионов на адсорбцию минералами олеата натрия (200 г/т) показывает (рис. 39), что максимальная адсорбция олеата натрия на всех минералах имеет место в кислой среде ($\text{pH}=2$). С повышением концентрации гидроксильных ионов количество закрепившегося собирателя выполняется, а затем снова резко падает. В интервале $\text{pH}=7,5$ —9,5 наблюдается максимальное извлечение алюнита в пенный продукт. В кислой среде, несмотря на значительно большее количество адсорбированного собирателя, флотируемость алюнита весьма низкая. На кварце, опале и халцедоне, начиная с $\text{pH}=4$ —4,5, адсорбция собирателя с повышением кон-

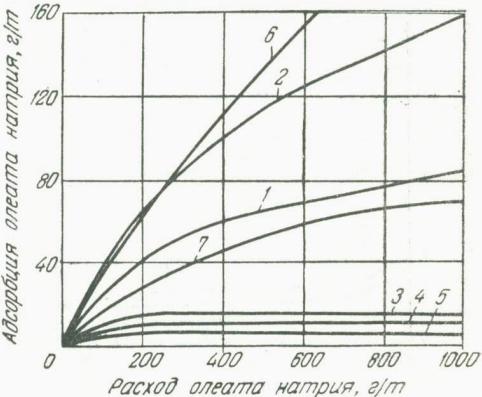


Рис. 38. Адсорбция олеата натрия на минералах
1 — алюнит; 2 — каолинит; 3 — кварц; 4 — опал;
5 — халцедон; 6 — алюнит ($\text{pH}=2,5$); 7 — алюнит
($\text{pH}=9,6$)

центрации гидроксильных ионов практически не изменяется, хотя максимум флотации также имеет место в более щелочной среде. Таким образом, сравнивая результаты, полученные по изучению адсорбции олеата натрия на минералах и их флотируемости, видно, что флотируемость минералов не однозначна величине адсорбции на них собирателя. Возможно, что в этом случае важную роль играет форма закрепления собирателя. Снижение адсорбции и ухудшение флотируемости алюнита в сильнощелочной среде может иметь место в связи с растворимостью алюнита в щелочах, а также за счет конкуренции гидроксильных ионов и олеат-иона. Измерение электрохимического потенциала поверхности минералов показывает, что ионы H^+ и OH^- являются для алюнита потенциал-определяющими, что и определяет преимущественную адсорбцию на алюните в щелочной среде гидроксильных ионов и ухудшение флотируемости минерала.

Электрохимический потенциал характеризует качественную сторону адсорбции реагентов на минералах.

Большое количество работ (Айлер, 1959; Григоров и др., 1955, 1956; Долженкова, 1962; Жуков, 1949; Эйгелес и др., 1961 и др.), посвященных изучению влияния электрохимического потенциала поверхности минералов на их флотационные свойства, сводится в основном к выяснению следующих вопросов.

1. Влияние знака заряда поверхности минералов на адсорбцию ионов и молекул реагента.

2. Влияние первоначальной величины электрохимического потенциала минерала на адсорбцию на его поверхности ионов или молекул собирателя.

3. Зависимость между изменениями величины электрохимического потенциала минерала и его флотоактивностью, вызванными введением в раствор собирателя.

Рис. 39. Влияние pH на адсорбцию минералами олеата натрия (200 g/t)
1 — алюнит; 2 — каолинит; 3 — кварц; 4 — опал;
5 — халцедон

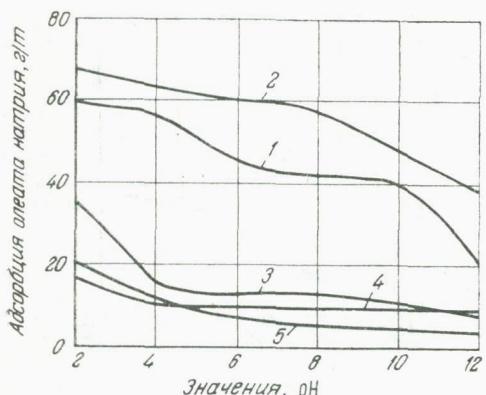
нениями величины электрохимического потенциала минерала и его флотоактивностью, вызванными введением в раствор собирателя.

4. Соответствие между степенью гидратированности поверхности минерала и величиной его электрохимического потенциала.

Полученные результаты и выводы довольно противоречивы, однако измерение электрохимического потенциала минералов в различных условиях может дать ценные сведения о физико-химическом состоянии поверхности и характере закрепления на ней флотационных реагентов.

Проведенные исследования по измерению электрохимического потенциала в зависимости от концентрации водородных и гидроксильных ионов показали (рис. 40), что в кислой среде электрохимический потенциал всех изученных минералов (за исключением халцедона и очищенного от примесей кварца) имеет положительный знак заряда: у алюнита + 58 мв, каолинита + 10 мв и кварца неочищенного (природного) + 42 мв ($pH=2.0$). Очищенные от примесей кварц и халцедон даже при $pH=2$ имеют отрицательное значение электрохимического потенциала. С увеличением щелочности пульпы электрохимический потенциал всех минералов изменяется в отрицательную сторону, а у алюнита при $pH=8$, каолинита при $pH=3.5$ и неочищенного кварца при $pH=2.8$ наступает изоэлектрическое состояние. В щелочной среде при $pH=9.0-9.5$ (рН пульпы, при котором проводится флотация руды) электрохимический потенциал минералов имеет отрицательное значение: алюнит — 8.4 мв, каолинит — 8 мв, кварц неочищенный — 32 мв, кварц очищенный — 33 мв и халцедон — 20 мв.

Приведенные данные показывают (см. рис. 40), что гидроксильные и водородные ионы являются для изученных минералов (кроме каолинита) потенциал-определяющими и оказывают существенное влияние на адсорбцию реаген-



тов и процесс флотации. Электрокинетический потенциал алюнита в слабощелочной среде незначительно отличается от нуля (изозелектрического состояния), и гидратная оболочка на его поверхности является весьма тонкой по сравнению с кварцем и халцедоном, что приводит к преимущественной адсорбции собирателя на алюните и обеспечивает его более высокую флотируемость. Более толстая гидратная оболочка на кварце и халцедоне, с одной стороны, препятствует адсорбции на них собирателя, но одновременно повышает природную гидрофильность этих минералов и, следовательно, приводит к ухудшению их флотации (Полькин, 1960).

Влияние гидроксильных и водородных ионов на электрокинетический потенциал поверхности каолинита в пределах $\text{pH}=4-10$ весьма незначительно. Аналогичную картину мы наблюдаем и при флотации каолинита жирнокислотными собирателями в зависимости от pH среды. Изменение электрокинетического потенциала поверхности алюнита и халцедона при pH более 10 в положительную сторону и соответственно снижение их флотируемости имеет место в связи с растворимостью этих минералов в щелочах.

Электрокинетический потенциал поверхности алюнита изменяется неодинаково в зависимости от расхода олеата натрия при различных значениях pH раствора (рис. 41). В кислой среде ($\text{pH}=2-2,5$) при расходе собирателя до 100 g/t дзета-потенциал резко изменяется в отрицательную сторону. Электрокинетический коэффициент при этом равен 40 мв, а при дальнейшем увеличении расхода собирателя электрокинетический потенциал алюнита изменяется незначительно и при расходе олеата натрия 1000 g/t он равен +3 мв. Электрокинетический коэффициент при этом возрастает до 57 мв, т. е. увеличивается всего на 17 мв, в то время как адсорбция собирателя с увеличением его расхода возрастает весьма значительно (см. рис. 38). По-видимому, в кислой среде при расходе олеата натрия до 100 g/t адсорбция его на активных (положительных) участках поверхности алюнита происходит преимущественно хемосорбционно; по мере увеличения расхода собирателя уменьшается количество активных точек на поверхности минерала, и имеет место преимущественно молекулярная адсорбция, возможно, просто налипание молекул собирателя на поверхность минерала, что в конечном счете и определяет его низкую флотируемость в кислой среде.

В нейтральной среде (при $\text{pH}=6,5-7$) электрокинетический потенциал алюнита при изменении расхода собирателя изменяется незначительно. Электрокинетический коэффициент равен всего около 10 мв. В этом случае, по-видимому, основная часть собирателя адсорбируется на минерале хемосорбционно в результате обменной реакции между гидроксильными группами минерала и олеат-ионами. Как будет показано далее, основная часть собирателя в этом случае взаимодействует с катионом алюминия кристаллической решетки минерала с образованием олеатов алюминия и только лишь незначительная часть реагента адсорбируется в молекулярной форме.

В слабощелочной среде электрокинетический потенциал алюнита при изменении расходов олеата натрия до 1000 g/t не изменяется. Такое явление может иметь место только при осуществлении на поверхности алюнита обменной реакции между олеат-ионами и гидроксильными группами минерала. Такая реакция

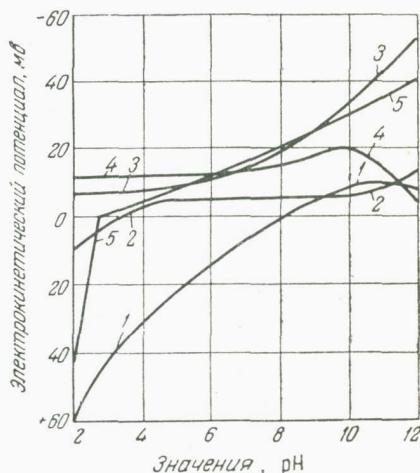


Рис. 40. Влияние pH на электрокинетический потенциал минералов
1 — алюнит; 2 — каолинит; 3 — кварц; 4 — опал; 5 — халцедон

является вполне вероятной, если исходить из структуры алунита (рис. 42), где алюминий минерала связан с двумя молекулами гидроксила, которые при взаимодействии с собираителем могут вытесняться последним. В области отрицательных значений электрохимического потенциала (что имеет место при рН выше

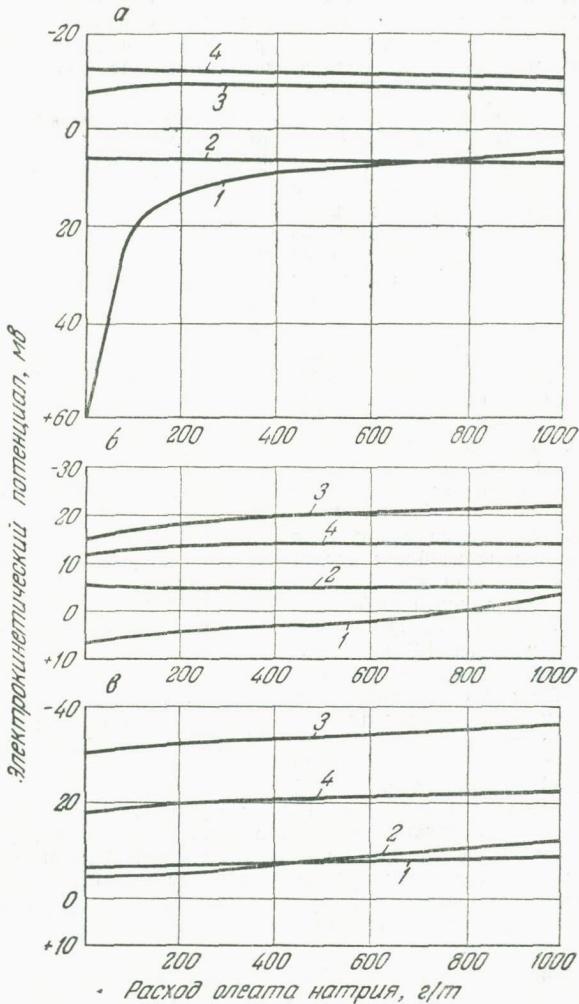


Рис. 41. Влияние расхода олеата натрия на электрохимический потенциал минералов
1 — алунит; 2 — каолинит; 3 — кварц; 4 — опал; а — в кислой среде ($\text{рН}=2,5$), б — в нейтральной среде ($\text{рН}=6,8$), в — в щелочной среде ($\text{рН}=9,6$)

8) все активные центры поверхности алунита заняты гидроксильными группами, и адсорбция собираителя в этом случае может произойти только путем обмена иона реагента на анион минерала.

Каолинит в кислой среде имеет положительный знак электрохимического потенциала (+6 мВ) и при введении собираителя практически не изменяется. Аналогичное явление на поверхности каолинита наблюдается в нейтральной

среде с той лишь разницей, что электрохимический потенциал в этом случае имеет отрицательный знак заряда. В щелочной среде поверхность каолинита также имеет отрицательный знак электрохимического потенциала, но при введении в пульпу собирателя его отрицательное значение растет, достигая при расходе олеата натрия 1000 г/т 12 мв. Электрохимический коэффициент при этом составляет 7 мв.

Олеат натрия в кислой среде практически не изменяет электрохимический потенциал кварца и халцедона и весьма незначительно изменяет его в нейтральной и щелочной средах, что объясняется незначительной адсорбцией собирателя на поверхности этих минералов.

Определение формы закрепления реагентов на поверхности минералов наиболее успешно решается с применением метода инфракрасной спектроскопии (Плаксин и Солнышкин, 1966; Хайнман и Богданов, 1960 и др.).

Изучение инфракрасных спектров минералов и флотационных реагентов проводилось с использованием инфракрасного спектрофотометра ИКС-14. Перед

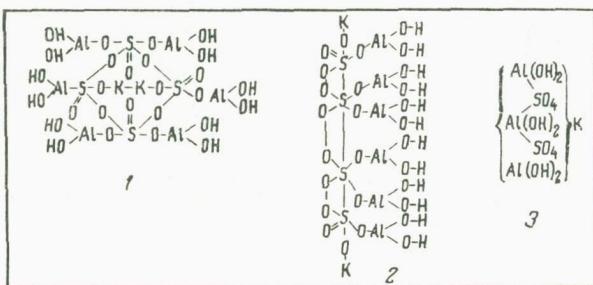


Рис. 42. Предполагаемая структурная формула алюнита
1 — по V. P. H. Hebrad and Penfield; 2 — по Н. В. Owley;
3 — по Н. В. Шишкину, К. А. Кргиус и П. А. Львович

исследованиями образцы минералов измельчались в агатовой ступке до крупности минус 0,005 мм.

При обработке минералов собирателем расход последнего был увеличен (в г/т) во столько раз, во сколько раз поверхность минералов, измельченных до крупности минус 0,005 мм, больше поверхности минералов флотационной крупности. Определение удельной поверхности минералов проводилось на приборе Дерягина и составило для алюнита 30 600 см²/г, кварца 25 300 см²/г, халцедона 17 300 см²/г и каолинита 39 300 см²/г.

Порошки минералов помещались в вазелиновое масло в кюветах из бромистого калия, устанавливались в рабочем канале прибора и снимались спектры поглощения. Полосы поглощения, отмеченные на рисунках звездочками, относятся к поглощению вазелинового масла и при рассмотрении спектров во внимание не принимались.

Для кварца наблюдается мощная раздвоенная полоса поглощения у 1070—1160 см⁻¹, в области валентных колебаний атома кремния и кислорода относительно друг друга, и две узкие деформационные полосы у 765 и 785 см⁻¹.

В спектрах опала и халцедона полосы, соответствующие поглощению силикатов, шире, чем полосы кварца, что может свидетельствовать как о нарушении кристаллической решетки, так и о присутствии энергетически различных связей Si—O, а также о присутствии примесей.

Все полосы каолинита широкие, размытые и представляют суммарные кривые нескольких полос поглощения Si—O и Al—O.

Спектр алюнита (рис. 43) имеет сильные полосы поглощения у 970, 1060 и 1180 см⁻¹. На участке спектра 1550—1750 см⁻¹ алюнит не имеет собственных полос поглощения.

Существенно, что все исследуемые минералы оказались прозрачными в области поглощения реагентов типа жирных кислот (олеиновой кислоты, жирно-

кислотной фракции таллового масла и окисленного рисайкла). Полосы поглощения жирнокислотных собирателей находятся в области 1500 — 1700 см^{-1} . Минералы же в этой области не имеют сильных полос поглощения.

Сравнение этих спектров показывает, что окисленный рисайкл и жирнокислотная фракция таллового масла содержат жирные кислоты в качестве основной поглощающей компоненты. Спектры их мало отличаются от спектров олеиновой кислоты и могут исследоваться по инфракрасным спектрам у 1710 — 1712 см^{-1} .

Спектральное расстояние между полосами ионной и молекулярной формы олеиновой кислоты достаточное, чтобы четко разделить их в спектре.

Предварительно по известной методике (Полькин, 1960) взаимодействием стехиометрических количеств сернокислого алюминия и олеата натрия был получен олеат алюминия; аналогичным путем был получен и олеат железа. Спектрограммы их показаны на рис. 44. Полоса олеата алюминия находится у

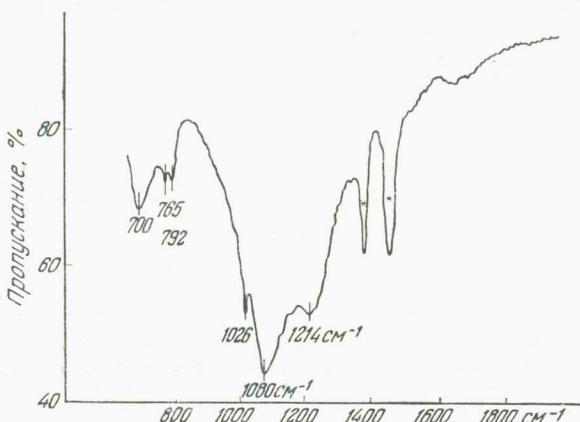


Рис. 43. Инфракрасный спектр алюнита

1580 см^{-1} . Полоса у 1710 см^{-1} свидетельствует об избытке олеиновой кислоты, очевидно, не прореагировавшей с алюминием в процессе синтеза олеата алюминия.

На рис. 45 приведены инфракрасные спектры алюнита, обработанного олеатом натрия в кислой ($\text{pH}=2,5$), нейтральной ($\text{pH}=6,8$) и слабощелочной ($\text{pH}=9,5$) средах. Для сравнения даны спектры олеиновой кислоты с максимумом поглощения у 1708 см^{-1} (пунктирная линия) и олеата натрия с максимумом поглощения у 1568 см^{-1} (штрих-пунктирная линия).

Полоса поглощения алюнита, обработанного олеатом натрия в кислой среде, совпадает с полосой поглощения олеиновой кислоты у 1708 см^{-1} . Менее интенсивная полоса у 1580 см^{-1} совпадает с полосой поглощения олеата натрия. По отношению высот пиков у 1708 и 1580 см^{-1} видно, что при обработке алюнита олеатом натрия в кислой среде собиратель на его поверхности адсорбируется преимущественно в молекулярной форме, хотя частично имеет место и закрепление его в ионной форме. Полученные данные подтверждают выводы, сделанные на основании измерения электрокинетического потенциала поверхности алюнита в кислой среде в зависимости от расхода собирателя.

Полосы 2 и 3 соответствуют спектрограммам олеатов, адсорбированных на поверхности алюнита из нейтральной и слабощелочной сред. Полосы поглощения имеют максимумы около 1580 см^{-1} , характерные для олеатов в ионной форме. Пик у 1708 см^{-1} , характерный для молекул олеиновой кислоты, здесь отсутствует.

Полоса у 1580 см^{-1} принадлежит олеату алюминия (см. рис. 44). Следовательно, в инфракрасном спектре алюнита, обработанного олеатом натрия, полоса

поглощения у 1580 см^{-1} говорит об образовании на поверхности алунита олеата алюминия.

Прочность закрепления олеата в ионной и молекулярной формах на поверхности алунита различна.

Образующийся в результате сил химического взаимодействия олеат алюминия не отмывается спиртом, в то время как олеиновая кислота, адсорбированная на поверхности минерала в результате физической адсорбции, легко десорбируется спиртом.

Для определения формы закрепления олеата натрия на поверхности каолинита исследовались инфракрасные спектры образцов каолинита, обработанных олеатом натрия при различных значениях pH среды. Записывался участок спектра в области поглощения олеиновой кислоты и ее солей (1400 — 1800 см^{-1}).

В спектре каолинита, обработанного олеатом натрия в кислой среде, наблюдается сильная полоса поглощения, соответствующая молекулярной форме олеиновой кислоты с максимумом поглощения у 1710 см^{-1} . В спектрах образцов каолинита, обработанных олеатом натрия в нейтральной и слабощелочной средах, полосы поглощения, соответствующие ионной или молекулярной формам олеиновой кислоты, отсутствуют.

Если каолинит, обработанный олеатом натрия в кислой среде, промыть этиловым спиртом, то закрепившийся на поверхности минерала собиратель удаляется практически полностью, что свидетельствует о непрочности связи между адсорбировавшимся собирателем и поверхностью минерала.

Независимо от pH среды собиратель на поверхности кварца закрепляется только в молекулярной форме. Доказательством этого являются полосы поглощения на всех трех кривых у 1705 см^{-1} . В нейтральной и слабощелочной средах олеат натрия закрепляется весьма незначительно, а с уменьшением pH среды адсорбция олеата натрия возрастает, о чем свидетельствует рост полосы поглощения у 1705 см^{-1} , а также результаты адсорбции олеата натрия на кварце в зависимости от концентрации водородных и гидроксильных ионов (см. рис. 39). Аналогичные результаты получены также В. Я. Хайнманом и О. С. Богдановым (1960).

Аналогично с алунитом и каолинитом адсорбированная на поверхности кварца олеиновая кислота легко десорбируется этиловым спиртом. В то же время попытки удалить адсорбированную олеиновую кислоту промывкой минерала в дистиллированной воде оказались безуспешными; значительная часть олеиновой кислоты остается на минерале. На рис. 39 для сравнения приведены

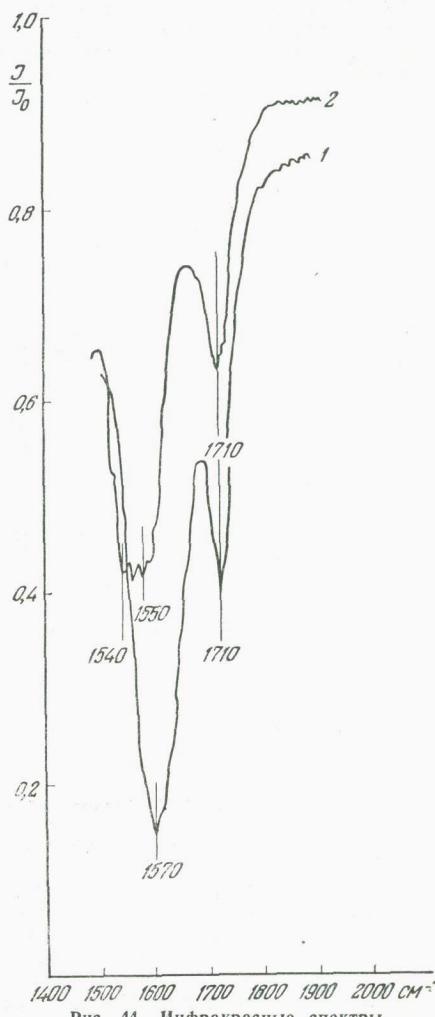


Рис. 44. Инфракрасные спектры
1 — олеата алюминия; 2 — олеата железа

спектры чистого кварца и кварца, обработанного олеатом натрия в кислой среде.

В инфракрасных спектрах халцедона, обработанного олеатом натрия внейтральной или щелочных средах, не наблюдается полос поглощения, характерных для олеиновой кислоты или олеата натрия. На минерале, обработанном олеатом натрия в кислой среде, имеется полоса поглощения в области 1710 см^{-1} , что говорит об адсорбции олеиновой кислоты на халцедоне в молекулярной форме. Однако прочность закрепления олеиновой кислоты на халцедоне незначительна. Если халцедон, обработанный олеатом натрия в кислой среде, промыть этиловым спиртом, то в полученном после этого спектре минерала исчез-

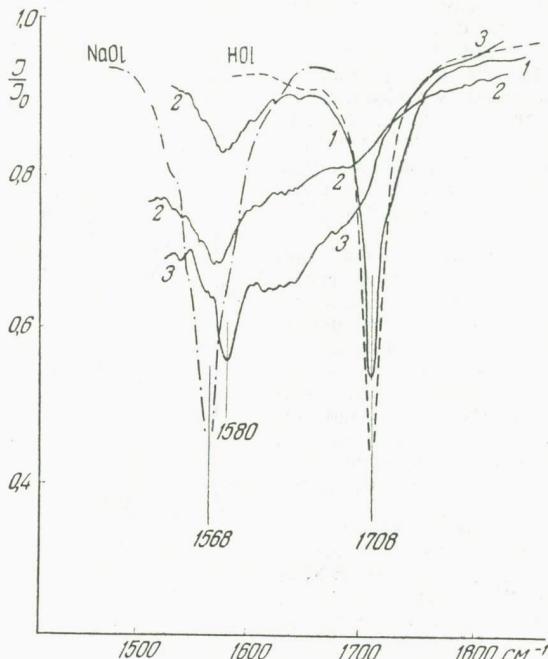


Рис. 45. Инфракрасный спектр алунита, обработанного олеатом натрия

1 — при $\text{pH}=2.5$; 2 — при $\text{pH}=6.8$; 3 — при $\text{pH}=9.6$

зает полоса поглощения у 1710 см^{-1} . Это свидетельствует о физическом характере адсорбции олеиновой кислоты на поверхности халцедона.

Таким образом, в результате изучения механизма взаимодействия олеиновой кислоты с поверхностью алунита, каолинита, кварца и халцедона установлено следующее.

1. Олеат натрия адсорбируется на поверхности алунита как в ионной (нейтральная и слабощелочная среда), так и в ионной и молекулярной (кислая среда) формах. Ионная форма закрепления собирателя приводит к образованию олеатов алюминия. Олеаты алюминия образуются как при непосредственном взаимодействии свободных валентностей алюминия на поверхности минералов (в основном в кислой среде), так и в результате обменной реакции между гидроксильными группами кристаллической решетки минерала и олеат-ионами. Молекулярная форма адсорбции собирателя осуществляется, очевидно, как за счет водородных связей, так и в результате налипания молекул или мицелл собирателя на поверхность минерала. Флотационно-активной формой собирателя является ионная форма. Олеаты алюминия на поверхности алунита образуются в основном в виде одно- и двухзамещенных олеатов, так как произведение раствори-

ности $\text{Al}(\text{OH})_3$ равно $3,2 \cdot 10^{-26}$, а произведения растворимости $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ и $\text{Al}(\text{OH})^{+2}$ равны соответственно $1 \cdot 10^{-32}$, $1 \cdot 10^{-23}$ и $1,6 \cdot 10^{-13}$ (Лурье, 1967). О возможности образования однозамещенных олеатов алюминия говорят и данные других исследователей (Трапезников, 1952; Виноградов, 1951). Об образовании на поверхности алунита олеатов алюминия говорит и тот факт, что при pH выше 5,3 получить олеаты алюминия не удалось, а в полученных олеатах алюминия (при $\text{pH} < 5,3$) при исходных стехиометрических соотношениях олеата натрия и сернокислого алюминия оказался значительный избыток олеиновой кислоты, указывающий, что прореагировала не вся, а только часть олеиновой кислоты. Это возможно при образовании неполностью замещенных олеатов алюминия. Не исключено, что такой же механизм действия имеет место и на поверхности минерала, о чем также свидетельствует и спектр поглощения олеиновой кислоты у 1580 м^{-1} . Ухудшение флотируемости алунита в сильнощелочной среде объясняется как конкуренцией между олеат-ионами и гидроксильными группами (ионы H^+ и OH^- являются для алунита потенциалопределяющими), так и частичным растворением алунита в сильнощелочной среде.

2. На каолините в кислой среде собиратель адсорбируется в молекулярной форме; внейтральной и слабощелочной средах форма адсорбции собирателя на каолините остается невыясненной. Для каолинита гидроксильные и водородные ионы не являются потенциалопределяющими и существенной роли в процессе адсорбции и флотации не играют.

3. На поверхности кварца, опала и халцедона собиратель адсорбируется только в молекулярной форме независимо от pH среды, причем максимальное количество собирателя адсорбируется в кислой среде.

Адсорбция жирнокислотных собирателей на поверхности неактивированных силикатных минералов имеет, по-видимому, беспорядочный (неориентированный) характер. Вследствие этого не происходит гидрофазация поверхности минералов и отсутствует их флотация. Аналогичные выводы сделаны О. С. Богдановым (1959).

О механизме взаимодействия солей двух- и трехвалентных металлов с минералами

Сернокислое железо способствует адсорбции олеата натрия (расход олеата натрия во всех опытах принят 200 г/т) на алуните при расходах соли до 300 г/т (рис. 46). В этом случае количество олеата натрия, адсорбированного на алуните, возрастает с 46 до 60 г/т . Более высокие расходы сернокислого железа снижают адсорбцию собирателя на алуните. Кривая флотируемости алунита олеатом натрия в присутствии сернокислого железа симметрична кривой адсорбции (см. рис. 30). pH раствора во всех случаях после введения соли железа доводилось до 7 . Если же избыток соли железа удалить промывкой в дистиллированной воде, то адсорбция олеата натрия возрастает вплоть до расхода соли железа 1000 г/т (40 мг/л).

Адсорбция олеата натрия на кварце в присутствии сернокислого железа увеличивается с 11 до 51 г/т (при расходе сернокислого железа 1000 г/т). Однако значительная часть катионов железа закрепляется на минерале непрочно и после трехкратной промывки дистиллированной водой адсорбция олеата натрия на кварце снижается, что указывает на уменьшение количества адсорбированного железа на минерале.

Адсорбция олеата натрия на каолините в присутствии солей железа значительно снижается, особенно при расходах его до 300 г/т , когда количество адсорбированного олеата натрия уменьшается с 69 до 32 г/т . После промывки минерала от избытка и слабозакрепившегося железа адсорбция олеата натрия на каолините снижается незначительно.

Сернокислое железо приводит к росту адсорбции олеата натрия на опале и халцедоне и при расходе соли железа 1000 г/т количество адсорбированного на опале олеата натрия возрастает в $7,4$ раза, а на халцедоне в $5,4$ раза. Промывка минералов после обработки их сернокислым железом до расхода соли железа 400 г/т улучшает адсорбцию олеата натрия минералами, а при более

высоких расходах сернокислого железа адсорбция собирателя снижается. При промывке минералов ионы железа, находящиеся в растворе, удаляются, в результате этого большему количеству олеат-ионов представляется возможность адсорбироваться на поверхности минералов. При расходах сернокислого железа более 400 г/т некоторая часть его адсорбируется непрочно и при последующей промывке удаляется с поверхности минерала, следствием чего является ухудшение адсорбции олеата натрия.

По абсолютному количеству железа, адсорбирующегося на поверхности, минералы располагаются в следующий убывающий ряд (рис. 47): каолинит, кварц, халцедон, опал и алюнит. Соли железа способствуют адсорбции олеата

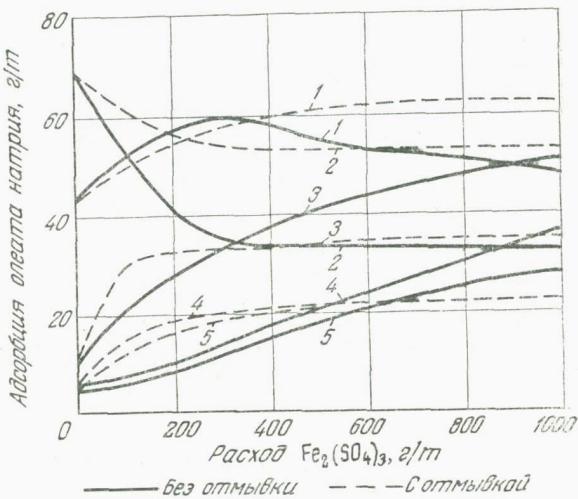


Рис. 46. Влияние сернокислого железа на адсорбцию олеата натрия (200 г/т) на минералах
1 — алюнит; 2 — каолинит; 3 — кварц; 4 — опал; 5 — халцедон

натрия минералами: количество адсорбированного олеата натрия на опале, халцедоне и кварце возрастает соответственно в 7,4; 5,4; 4,6 раза, в то время как на алюните всего в 1,3 раза.

Влияние катионов кальция на адсорбцию минералами олеата натрия менее заметно, за исключением алюнита (рис. 48). На алюните при расходе хлористого кальция 100 г/т количество адсорбированного собирателя возросло с 46 до 73 г/т, при дальнейшем увеличении расхода хлористого кальция адсорбция собирателя на алюните не снижается. В результате отмычки хлористого кальция при расходах его до 100 г/т имеет место увеличение адсорбции олеата натрия, а затем незначительное уменьшение.

На сорбцию олеата натрия каолинитом хлористый кальций практически не влияет вплоть до расхода 1000 г/т. Слабое влияние хлористый кальций оказывает и на адсорбцию собирателя на кварце, опале и халцедоне, однако при расходах соли до 100 г/т количество адсорбированного олеата натрия на этих минералах возрастает в 1,5—2 раза.

При сравнении данных по адсорбции олеата натрия чистыми минералами (см. рис. 38) с данными по адсорбции собирателя на минералах, предварительно обработанных солями поливалентных металлов, видно резкое различие в количестве адсорбированного собирателя.

Соли трехвалентных металлов способствуют значительному увеличению адсорбции олеата натрия на кварце, опале и халцедоне и в значительно меньшей степени оказывается их влияние на адсорбцию олеата натрия на алюните.

Ионы кальция, наоборот, обеспечивают высокую адсорбцию собирателя на алюните и практически никакого влияния не оказывают на адсорбцию его на кварце, опале, халцедоне и каолините.

В условиях, в которых исследовались вопросы флотируемости минералов и адсорбции собирателя на их поверхности, электрохимическая характеристика поверхности минералов различна: кварц и халцедон (очевидно, и опал) имеют отрицательный электрохимический потенциал и, следовательно, их поверхность более гидратирована, чем поверхность алюнита, электрохимический потенциал которого в этих условиях (при pH=7) близок к изоэлектрической точке.

В этих условиях, т. е. в нейтральной среде, ионы трехвалентных металлов представлены в растворе в виде одно-, двух- и трехзамещенных гидроокислов металлов (Долженкова, 1962; Сазерленд и Уорк, 1958; Эйгелес, 1964 и др.). Ионы двухвалентных металлов в этом случае представлены в растворе в виде катиона Ca^{2+} .

Исходя из этого предположения и учитывая, что кварц, опал и халцедон на своей поверхности имеют значительно большее количество гидроксильных групп (чем и объясняется высокий отрицательный электрохимический потенциал этих минералов), происходит взаимодействие гидроксильных групп поверхности минералов с гидроксильными группами гидроокисей трехвалентных металлов: Fe(OH)_2^+ , Fe(OH)^{2+} , Fe(OH)_3 , аналогично и гидроокиси алюминия. Результатом такого взаимодействия является изменение электрохимического потенциала минералов в положительную сторону, что в свою очередь способствует адсорбции собирателя на поверхности минералов. В то же время ионам двухвалентных металлов пробиться к сильногидратированным поверхностям кварца и халцедона трудно, что проявляется в отсутствии влияния Ca^{2+} на электрохимический потенциал минералов.

И действительно, электрохимический потенциал алюнита при введении в раствор сернокислого железа изменяется незначительно (рис. 49). Электрохимический коэффициент равен всего 3 мв при расходе сернокислого железа 1000 г/т.

Электрохимический потенциал каолинита при введении в раствор солей трехвалентных металлов вообще не изменяется.

Электрохимический потенциал кварца заметно уменьшается в присутствии сернокислого железа и при расходе последнего (1000 г/т) достигает —2 мв при первоначальной величине —12 мв, а электрохимический потенциал халцедона в этих условиях изменяется с минус 13 до минус 9 мв.

Из приведенных данных видно, что в результате обработки минералов солью трехвалентного железа их электрохимический потенциал изменяется в положительную сторону, что свидетельствует о преимущественной адсорбции на поверхности минералов ионов трехвалентного железа. Если минералы предварительно обработать солью трехвалентного железа (1000 г/т) с последующим введением в раствор олеата натрия, то электрохимический потенциал минералов изменяется в отрицательную сторону в результате повышенной адсорбции на поверхности минералов олеат-ионов.

При обработке минералов солью двухвалентного металла (хлористого кальция) электрохимический потенциал кварца, халцедона и каолинита практически не изменяется, а для алюнита имеет место сдвиг электрохимического по-

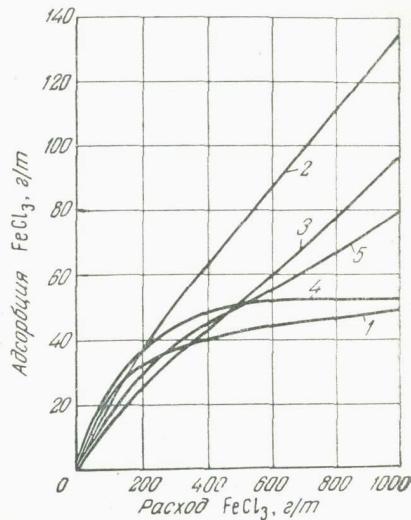


Рис. 47. Адсорбция сернокислого железа на минералах

1 — алюнит; 2 — каолинит; 3 — кварц;
4 — опал; 5 — халцедон

тенциала в положительную сторону и при расходе хлористого кальция 1000 г/т электрокинетический коэффициент равен 2 мв.

Наибольшее влияние на электрокинетический потенциал алюнита сернокислое железо оказывает при pH=10 (рис. 50). Сравнивая значения электрокинетического потенциала алюнита в зависимости от pH среды без сернокислого железа (см. рис. 40) и после обработки сернокислым железом видно, что он увеличивается с —8 до —18 мв.

Электрокинетический потенциал каолинита претерпевает некоторые изменения в нейтральной среде: —5 мв при pH=6 в дистиллированной воде и —2 мв при том же значении pH в присутствии в пульпе сернокислого железа. С увеличением pH раствора наблюдается сдвиг электрокинетического потенциала као-

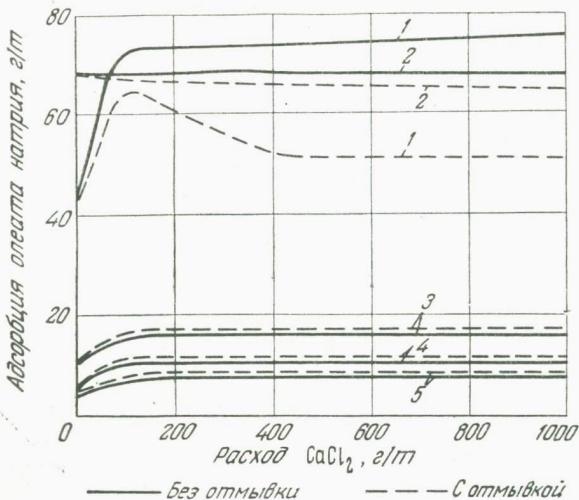


Рис. 48. Влияние хлористого кальция на адсорбцию олеата натрия (200 г/т) на минералах
1 — алюнит; 2 — каолинит; 3 — кварц; 4 — опал; 5 — халцедон

линита в отрицательную сторону до pH=8,5. Однако в более щелочной среде кривая электрокинетического потенциала каолинита как и алюнита изменяется в положительную сторону.

В области pH=2—4 сернокислое железо не влияет на электрокинетический потенциал кварца. Увеличение pH до 7 изменяет электрокинетический потенциал кварца в положительную сторону до —2,5 мв, в то время как в дистиллированной воде значение электрокинетического потенциала равно —15 мв. Дальнейшее увеличение щелочности пульпы приводит к резкому возрастанию отрицательного значения электрокинетического потенциала кварца, обработанного сернокислым железом и при pH=12 электрокинетический потенциал кварца равен —137 мв.

Изменение электрокинетического потенциала халцедона по характеру кривой до pH=10 аналогично кварцу, а при более высокой щелочности пульпы он начинает изменяться в положительную сторону. Последнее вызвано значительной растворимостью халцедона в щелочах.

Влияние хлористого кальция на электрокинетический потенциал минералов (рис. 51) наиболее четко проявляется в сильнощелочных средах. При pH выше 10 электрокинетический потенциал кварца и алюнита (второй раз) переходит через изоэлектрическую точку и при pH=12 он равен соответственно +2 и +6 мв. Для каолинита и халцедона также наблюдается уменьшение отрица-

тельного значения электрохимического потенциала в этих же пределах рН. Электрохимический потенциал каолинита при рН=12 равен —4 мв, а халцедона —13 мв. В дистиллированной воде (см. рис. 40) при рН=12 электрохимический потенциал минералов равен: для алюнита —8, кварца —52, каолинита —12 и халцедона —45 мв.

Из приведенных данных следует, что соли трехвалентных металлов заметно влияют на электрохимический потенциал минералов как в щелочной, так и в нейтральной средах, причем наибольшему влиянию подвержен кварц, а наименьшему алюнит.

Соли двухвалентных металлов наибольшее влияние на электрохимический потенциал минералов оказывают только в щелочной среде. Несомненно, что адсорбирующиеся на поверхности минералов ионы поливалентных металлов будут оказывать определенное влияние и на последующую адсорбцию минералами собирателя, а следовательно, и на флотируемость минералов. В зависимости от рН среды ионы трех- и двухвалентных металлов будут находиться в растворе или в виде Fe^{3+} , Ca^{2+} и т. д. или в виде Fe(OH)^{2+} , Fe(OH)_2 , Fe(OH)_3 , Ca(OH)^+ , Ca(OH)_2 , а возможно и в виде Fe(OH)_4^- . В каком виде ионы металлов способствуют повышению адсорбции собирателя на поверхности минералов? Для выяснения этого вопроса было изучено влияние солей вышеуказанных металлов (расход соли постоянный — 1000 г/т или 40 мг/л) на адсорбцию минералами олеата натрия при различных значениях рН среды.

Оптимальные условия для адсорбции олеата натрия на алюните в этом случае (при обработке алюнита сернокислым железом) имеют место при рН=8—9 (рис. 52) — на минерале закрепляется 52 г/т собирателя. В более кислой и более щелочной средах количество закрепившегося на минерале олеата натрия уменьшается.

Максимальное количество олеата натрия адсорбируется на кварце при рН=6,5 (58 г/т), а дальнейшее повышение щелочности пульпы весьма интенсивно снижает адсорбцию собирателя на минерале.

При рН=7—8 ионы соли железа оказывают положительное влияние на адсорбцию собирателя на халцедоне. Так, если при рН=2 и 12 на халцедоне адсорбируется 20 и 10 г/т собирателя, то при рН=7 уже 26 г/т. На каолините в присутствии сернокислого железа практически не наблюдается никакой зависимости между рН среды и адсорбцией олеата натрия.

На опале имеет место снижение адсорбции собирателя с увеличением рН среды, особенно при рН более 10. На опале и халцедоне это явление может быть связано также с их повышенной растворимостью в щелочах.

Прежде чем характеризовать адсорбцию ионов железа на поверхности минералов, необходимо рассмотреть состав раствора, содержащего ионы железа при различных значениях рН.

Возможный ионный состав раствора может состоять из: $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$, Fe^{3+} , $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$. При рН=2 в растворе в основном находятся катионы трехвалентного железа, при рН=3 отношение $\text{Fe}(\text{OH})^{2+} + \text{Fe}(\text{OH})_2^+$ к Fe^{3+} приближается к единице и возрастает до $4,5 \cdot 10^6$ при рН=6. В области рН=6 доминирующим ионом является $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, общая же концентрация ионов железа уменьшается в результате выпадения в осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (Mackenzie, 1966).

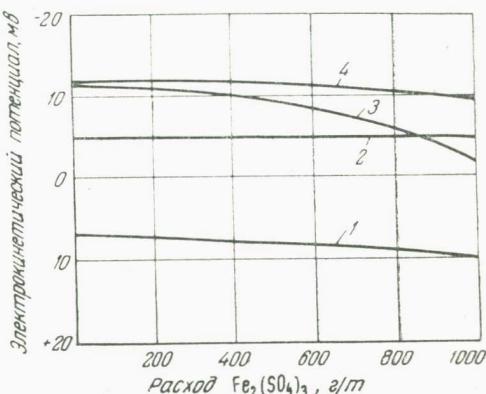


Рис. 49. Влияние сернокислого железа на электрохимический потенциал минералов

1 — алюнит; 2 — каслинит; 3 — кварц; 4 — халцедон

Данные по измерению электрокинетической подвижности гидроокиси железа показали, что изоэлектрическое состояние наблюдается при $\text{pH}=6,7$. В пределах $\text{pH}=6,7-7,2$ коллоидные частицы несут как положительный, так и отрицательный заряд. При pH выше 8 потенциал становится более отрицательным.

При изменении pH пульпы от 2 до 8 количество железа, адсорбированшегося на алюните, остается практически постоянным (43 g/t) и является наименьшим для минералов исследуемого комплекса при этих значениях pH . Это, очевидно, объясняется тем, что электрокинетический потенциал поверхности алюнита (см. рис. 40) и коллоидные частицы гидроокиси железа имеют одинаковый (положительный) заряд. Адсорбция железа на поверхности других минералов также, вероятно, определяется зарядом коллоидных частиц и электрокинетическим потенциалом поверхности минералов.

Адсорбция железа на кварце возрастает с увеличением pH среды, достигая максимума при $\text{pH}=10$. Наибольшее количество ионов железа адсорбируется

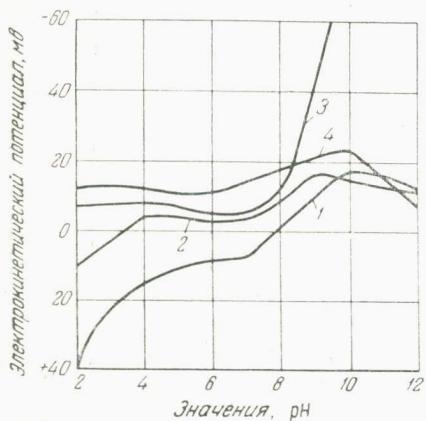


Рис. 50. Влияние pH на электрокинетический потенциал минералов, обработанных сернокислым железом (1000 g/t)
1 — алюнит; 2 — каолинит; 3 — кварц; 4 — халцедон

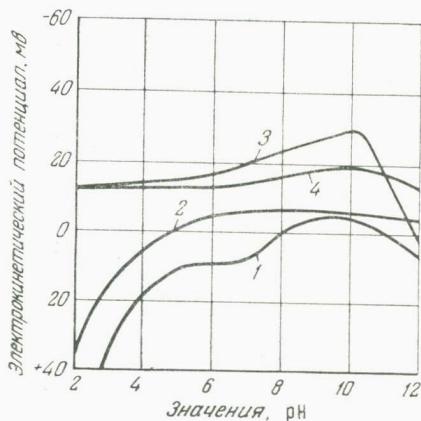


Рис. 51. Влияние pH на электрокинетический потенциал минералов, обработанных хлористым кальцием (1000 g/t)
1 — алюнит; 2 — каолинит; 3 — кварц; 4 — халцедон

на каолините при $\text{pH}=10$. При более высоком pH раствора адсорбция ионов железа на каолините резко падает, уменьшаясь при $\text{pH}=12$ с 190 до 86 g/t .

Кривые адсорбции железа на опале и халцедоне можно разделить на три отрезка: 1) от $\text{pH}=2$ до $\text{pH}=7$, на котором количество адсорбированного железа с увеличением pH практически остается постоянным; 2) от $\text{pH}=7$ до $\text{pH}=10$, когда количество железа, адсорбированного на минералах, с увеличением щелочности пульпы резко возрастает и 3) при pH выше 10, когда имеет место резкое ухудшение адсорбции железа на опале и халцедоне.

На всех кривых существует точка ($\text{pH}=10$), при которой адсорбция железа на поверхности минералов остается неизменной (алунит и кварц) или наступает резкое ухудшение адсорбции (каолинит, опал и халцедон). Возможно, это связано с тем, что при pH выше 10 электрокинетический потенциал поверхности минералов и заряд гидроокиси достигают такой величины (отрицательной), когда силы отталкивания между ними начинают преобладать над силами притяжения, что и является причиной ухудшения адсорбции.

С повышением pH среды (рис. 53) увеличивается активация хлористым кальцием адсорбции олеата натрия на алюните. Так, при $\text{pH}=6$ на минерале адсорбируется 74 g/t собирателя, а при $\text{pH}=12$ 92 g/t . Аналогичная картина наблюдается для кварца и халцедона. Хлористый кальций практически не оказывает никакого влияния на адсорбцию олеата натрия опалом и в значительной

степени снижает закрепление собирателя на каолините. Из приведенных данных видно, что максимальное влияние хлористого кальция на адсорбцию олеата натрия минералами имеет место при $\text{pH}=12$. Это же значение pH соответствует началу образования в растворе гидроокиси кальция.

В спектре алюнита, обработанного солями железа при $\text{pH}=6$ в области $3000-4000 \text{ см}^{-1}$, имеется полоса поглощения группы OH , входящей в кристаллическую решетку минерала с максимумом поглощения у 3430 см^{-1} . В спектре гидроокиси железа в этой области наблюдается полоса поглощения с максимумом около 3340 см^{-1} , т. е. максимумы полос поглощения алюнита и гидроокиси железа не совпадают.

В инфракрасном спектре алюнита, обработанного сернокислым железом, при $\text{pH}=6$ появляется полоса поглощения гидроокиси железа в области 3340 см^{-1} , что свидетельствует о присутствии гидроокиси железа на поверхности алюнита.

Аналогичная картина наблюдается и при обработке алюнита хлористым кальцием при $\text{pH}=11$. И в этом случае спектр алюнита, обработанного солями кальция при pH , соответствующем образованию гидроокиси кальция, отличается от спектра алюнита, не обработанного хлористым кальцием, а именно: появляется полоса поглощения (совпадающая с полосой поглощения гидроокиси кальция) у 3290 см^{-1} .

Как в случае гидроокиси железа, так и в случае гидроокиси кальция инфракрасные спектры свидетельствуют о присутствии этих соединений в исследуемых образцах, однако остается неясным, закреплена ли гидроокись на поверхности минерала или присутствует в виде примеси в образце. Наблюдать же смещение полосы, обвязанной взаимодействию гидроксильной группы гидроокиси и гидроксильной группы поверхности минерала, не представилось возможным из-за большой ширины полосы поглощения. Следует заметить, что перед снятием спектров поглощения с алюнита, обработанного солями железа и кальция при pH , соответствующем образованию соответствующих гидроокисей металлов, минералы промывались раствором, при pH , соответствующем растворению гидроокисей с целью растворения не вступившей во взаимодействие с поверхностью минерала части гидроокисей. В этом случае не исключена возможность растворения и тех гидроокисей, которые адсорбировались на поверхности минерала.

Все сказанное также относится и к кварцу, обработанному солями железа и кальция при pH , соответствующем осаждению гидроокисей этих металлов.

При рассмотрении вопроса о влиянии солей железа на адсорбцию собирателя минералами было установлено, что максимальная адсорбция собирателя не совпадает с максимальной адсорбцией на минералах солей железа по абсолютному значению. По количеству железа, адсорбированного на единице поверхности, минералы могут быть расположены в следующий убывающий ряд: кварц $16 \cdot 10^{-5}$, халцедон $15 \cdot 10^{-5}$, опал $11 \cdot 10^{-5}$, алюнит $6,2 \cdot 10^{-5}$ и каолинит $0,43 \cdot 10^{-5} \text{ мг}/\text{см}^2$. Соответственно количеству железа, закрепившегося на единице поверхности минерала, улучшается адсорбция олеата натрия на этих минералах. Это, очевидно, и является основной причиной низкой селекции алюнита от сопутствующих минералов при флотации алюнитовых руд.

Большее активирующее действие на алюнит ионов двухвалентных металлов, по сравнению с ионами трехвалентных металлов, объясняется тем, что производство растворимости олеатов железа и алюминия значительно меньше произве-

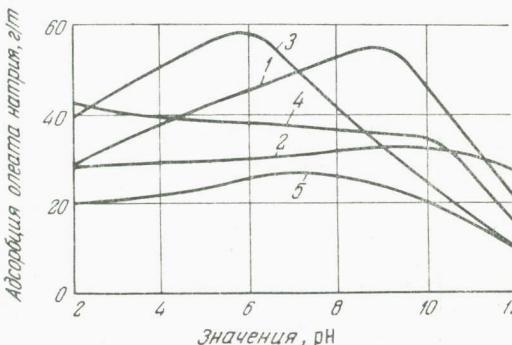


Рис. 52. Влияние pH на адсорбцию олеата натрия ($200 \text{ г}/\text{т}$) на минералах в присутствии сернокислого железа ($1000 \text{ г}/\text{т}$)

1 — алюнит; 2 — каолинит; 3 — кварц; 4 — опал;
5 — халцедон

дения растворимости олеатов кальция. Произведения растворимости олеатов железа, алюминия и кальция соответственно равны $1 \cdot 10^{-29,7}$, $3,2 \cdot 10^{-26}$ и $1 \cdot 10^{-12,4}$ (Эйгелес, 1964 и др.).

По В. П. Надеинскому (1956), произведение растворимости есть произведение активностей ионов труднорастворимого электролита в его насыщенном растворе. От величины произведения растворимости зависит полнота осаждения ионов, участвующих в образовании осадка. Чем меньше произведение растворимости образующейся соли, тем более полный переход ионов в осадок. Следовательно, меньшему произведению растворимости образующихся олеатов (железа и алюминия) соответствует более полное связывание олеат-ионов в нефлотационноактивные металлические мыла. В этом случае меньшее количество олеат-ионов выполняет непосредственные сорбционные функции по отношению к флотируемому минералу. Активирующее действие железа и кальция (в случае избытка солей этих металлов в пульпе) находится в такой же последовательности, как и произведения растворимости ионов этих металлов с олеат-ионами, т. е. меньшему произведению растворимости олеатов железа соответствует и меньшее активирующее действие ионов железа по отношению к алюминию и большему активирующему влиянию ионов кальция соответствует и большее произведение растворимости олеата кальция.

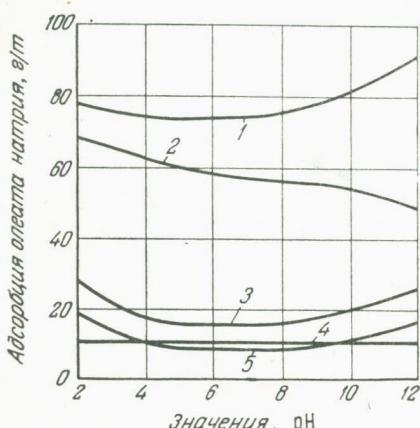


Рис. 53. Влияние pH на адсорбцию олеата натрия (200 г/т) на минералах в присутствии хлористого кальция (1000 г/т)
1 — алюнит; 2 — каолинит; 3 — кварц; 4 — опал; 5 — халцедон

1964). Возможно предположить, что и механизм закрепления гидроокисей трехвалентных металлов на поверхности кварца и алюнита различен. Более тонкая и менее размытая гидратная оболочка у поверхности алюнита дает возможность возникнуть более прочной водородной связи в непосредственной близости у поверхности минерала, а у кварца вследствие большей гидратированности его поверхности имеется и более толстый, менее упорядоченный слой гидроксильных ионов. Это обуславливает большее удаление ионов железа от поверхности кварца, чем от поверхности алюнита. Более толстая и более рыхлая гидратная оболочка у поверхности кварца предопределяет возникновение и менее прочной водородной связи, что подтверждается более эффективной отмыкой ионов железа с поверхности кварца.

Известно (Плаксин, Шаффеев и др., 1965), что между pH в объеме раствора (pH_v) и pH в слое жидкости, прилегающей непосредственно к поверхности минерала (pH_s), существует такая зависимость:

$$\text{pH}_s = \text{pH}_v \pm \varphi,$$

где $\text{pH} = 17,3\varphi$; φ — полный потенциал поверхности минерала.

Минерал в этом случае является проводником электрического тока.

При крашении тканей имеется аналогичная зависимость (Сазерленд, Уорк, 1958):

$$\text{pH}_s = \text{pH}_v + \frac{\eta}{60},$$

где η — электрокинетический потенциал твердого тела, мв.

Возможно, что и для минералов полупроводников и непроводников также существует аналогичная зависимость.

При $\text{pH}=8$ электрокинетический потенциал кварца и алюнита равен соответственно -20 и 0 мв . Вполне вероятно, что в такой же степени будет отличаться и pH слоя жидкости, прилегающей к поверхности этих минералов. Кроме того, ионы металлов, находящиеся у поверхности кварца, подвержены большему влиянию изменения pH среды вследствие их большего удаления от поверхности минерала. Таким образом, условия, в которых находятся ионы металлов у поверхности алюнита и у поверхности кварца, неравнозначны между собой. С повышением pH раствора выше 8 основной формой нахождения железа в пульпе является Fe(OH)_3 , которая имеет отрицательный заряд (Mackenzie, 1966). При pH выше 8 железо, закрепившееся на поверхности кварца, также, вероятно, приобретает отрицательный заряд, в связи с этим общий отрицательный заряд поверхности кварца резко возрастает. Это приводит к ухудшению флотируемости минерала.

В то же время отрицательный заряд гидроокиси железа, находящейся в объеме раствора, препятствует взаимодействию этих ионов с олеат-ионами, тем самым предотвращается связывание собирателя в нефлотационноактивные металлические мыла.

Ионы железа, закрепившиеся на поверхности алюнита, претерпевают меньшие изменения при повышении pH в объеме раствора и продолжают сохранять свое активирующее влияние на поверхности алюнита.

По этой причине при pH выше 8 ухудшается флотируемость кварца (аналогичная картина, очевидно, имеет место для опала и халцедона), в то время как флотируемость алюнита достигает максимума.

По механизму взаимодействия солей двухвалентных и трехвалентных металлов с поверхностью минералов можно сделать ряд общих выводов.

1. В результате адсорбции железа на поверхности минералов их электрокинетический потенциал изменяется в положительную сторону, что способствует адсорбции отрицательно заряженных олеат-ионов на поверхности этих минералов и улучшению их флотируемости. Ионы кальция аналогичное влияние оказывают на алюнит.

2. Железо в большем количестве адсорбируется на поверхности кварца, опала и халцедона, чем на поверхности алюнита, следствием этого является большая активация флотации силикатных минералов. В этом, по-видимому, основная причина плохой селекции алюнита из руд без применения регуляторов флотации.

Активацию кварца, опала и халцедона ионами железа можно предотвратить, проводя флотацию при $\text{pH}=9,5-9,8$.

3. Влияние, оказываемое солями металлов на флотационные свойства минералов, находится в большой зависимости от pH среды.

Железо при $\text{pH}=5,5-6,5$, кальций при $\text{pH}=10-12$ сдвигают электрокинетический потенциал минералов в положительную сторону, тем самым способствуя адсорбции олеат-ионов на поверхности минералов и улучшению их флотируемости.

Можно предположить, что ионы железа и кальция, которые при этих значениях pH находятся в пульпе в виде неполностью образованных гидроокисей металлов, а также в виде осадков гидроокисей, закрепляются на поверхности минералов в результате возникновения водородной связи между гидроксильной группой поверхности минералов и гидроксильной группой гидроокиси металла.

4. Одной из важнейших задач при обогащении алюнитовых руд является устранение вредного влияния ионов железа, которые активируют флотацию кварца, опала и халцедона. Следовательно, необходимы поиски новых флотационных реагентов, которые бы предотвращали активирующее влияние ионов металлов.

Синтетический дубитель синтана № 5 при небольших расходах (до 20 г/т) оказывает положительное влияние на адсорбцию олеата натрия на алюните, дальнейшее увеличение расхода синтана № 5 приводит к некоторому ухудшению адсорбции олеата натрия на минерале (при расходе синтана № 5 0, 20 и 200 г/т адсорбировалось олеата натрия соответственно 46, 64 и 40 г/т). Адсорб-

щия олеата натрия в присутствии синтана № 5 на каолините заметно снижается (с 65 до 45 г/т при расходе синтана № 5 200 г/т). На поверхности кварца при расходе синтана № 5 до 60 г/т адсорбция собирателя незначительно повышается, а в дальнейшем практически остается неизменной. Некоторое ухудшение адсорбции олеата натрия имеет место на опале с увеличением расхода синтана № 4 и практически неизменным остается на халцедоне.

Наблюдается резкое разграничение в действии синтана № 5 на минералы, обработанные сернокислым железом: адсорбция олеата натрия на алюните и каолините значительно возрастает, а на кварце, опале и халцедоне имеет место весьма заметное ухудшение адсорбции собирателя (рис. 54).

При обработке алюнита сернокислым железом большая часть ионов железа остается в объеме раствора, а меньшая адсорбируется на поверхности минерала.

Та часть ионов железа, которая находится в объеме раствора, взаимодействует с олеат-ионами и тем самым снижает концентрацию собирателя в растворе. В том случае, если перед олеатом натрия в пульпу вводится синтан № 5, ионы железа, находящиеся в объеме раствора, будут связываться синтаном № 5 и поэтому после введения в раствор олеата натрия последний не связывается ионами железа, а взаимодействует с поверхностью алюнита. Действительно, сравнение рис. 46 и рис. 54 показывает, что количество олеата натрия, адсорбированного на алюните (73 г/т при расходе олеата натрия 200 г/т) после удаления из пульпы избытка сернокислого железа (см. рис. 46), практически равно количеству олеата натрия, адсорбированному на алюните, предварительно обработанного сернокислым железом, а затем обработанного синтаном № 5 — 79 г/т (см. рис. 54).

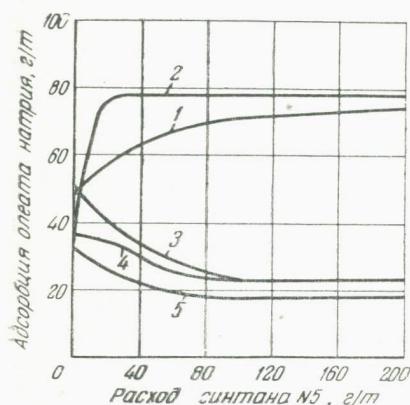


Рис. 54. Влияние синтана № 5 на адсорбцию олеата натрия (200 г/т)

1 — алюнит; 2 — каолинит; 3 — кварц;
4 — опал; 5 — халцедон

халцедона препятствует последующему взаимодействию этих ионов с олеатом натрия, тем самым снижается адсорбция собирателя на поверхности этих минералов. В данном случае, очевидно, существенное значение имеет соотношение адсорбировавшихся на поверхности и находящихся в объеме раствора ионов железа при обработке алюнита и силикатных минералов. Когда ионы железа в растворе больше, синтетический дубильный синтан № 5 улучшает адсорбцию собирателя на поверхности минерала; когда концентрация ионов железа в растворе незначительна и они адсорбированы преимущественно минералом, введение синтана № 5 приводит к снижению адсорбции собирателя. Следовательно, регулируя количество синтана № 5, в пульпе можно оказывать определенное воздействие на адсорбцию собирателя и, следовательно, на процесс селекции минералов.

Носителями заряда в структуре дубильных веществ являются фенольные гидроокислы, иногда карбоксильные группы (Михайлов, 1953), а в ряде случаев и сульфитные группы. Следовательно, при адсорбции синтанов на поверхности минералов должно иметь место увеличение отрицательного заряда поверхности минералов. Синтан № 5 незначительно изменяет электрохимический потенциал поверхности алюнита и каолинита, практически не оказывает никакого влияния на электрохимический потенциал халцедона, но весьма заметно изменяет электрохимический потенциал кварца в отрицательную сторону. При расходе синтана № 5 200 г/т электрохимический коэффициент минералов равен для кварца 14 мв, каолинита 1 мв, алюнита 3 мв и халцедона 0 мв.

В случае предварительной обработки минералов сернокислым железом (1000 г/т) с последующей обработкой их синтаном № 5 (200 г/т) электрохим-

тический коэффициент минералов (рис. 55) равен для каолинита 2 мв, алюнита 4 мв, халцедона 6 мв, кварца 22 мв.

Приведенные данные по изменению электрохимического потенциала поверхности минералов показывают, что синтан № 5 наиболее интенсивно взаимодействует с теми минералами, на поверхности которых адсорбируется большее количество ионов железа.

Согласно М. Н. Запрометову (1964), дубильные вещества могут образовывать с ионами железа комплексные соли. Образование этого комплекса (наиболее успешно эта реакция протекает в слабощелочной среде) предотвращает связывание собирателя в нефлотационноактивные металлические мыла. Кроме этого, при небольших расходах дубителя имеет место повышение устойчивости суспензии (имеются сведения, что танииды используются для стабилизации глинистых растворов при бурении глубоких нефтяных скважин), что естественно приводит к улучшению условий для адсорбции собирателя на минералах. Этим, очевидно, и можно объяснить некоторое увеличение адсорбции олеата натрия на алюните при расходе синтана № 5 до 20–30 г/т, а также соответственно и улучшение его флотируемости (см. рис. 36, 54).

Таким образом, из полученных результатов видно, что оптимальные условия для флотации алюнита жирнокислотными собирателями создаются в области рН=7–9,5.

Ионы железа (наличие которых в пульпе алюнитовых руд является неизбежным) активируют флотацию кварца, опала и халцедона. Для предотвращения активации флотации силикатных минералов необходимо проводить при рН=9,2–9,8. В этих условиях успешно флотируется алюнит и депрессируются активированные кварц, опал и халцедон.

С целью улучшения селекции алюнита от сопутствующих минералов необходимо применение регуляторов флотации. Одним из наиболее перспективных является синтетический дубитель синтан № 5.

Проверка этих основных результатов была осуществлена на синтетических смесях чистых минералов.

Флотация алюнита из синтетических смесей

Результаты, полученные при изучении флотационных свойств чистых минералов, были проверены на синтетических смесях минералов.

Смесь минералов содержала: алюнита 30%, кварца 64%, каолинита 4% и халцедона 2%, принятное соотношение минералов практически такое же, как и в рудах микрокварцевого типа Беганьского месторождения Закарпатья. Все минералы, исключая каолинит, имели одинаковую крупность (минус 0,220 плюс 0,010 мм). Флотация проводилась в дистиллированной воде и в водной вытяжке алюнитовой руды. Навеска смеси минералов 5 г. Отношение Т:Ж=1:15. Продукты обогащения контролировались химическим методом по содержанию серного ангидрида с коэффициентом пересчета на алюнит, равном 2,53 (исходя из теоретического содержания серного ангидрида в чистом алюните).

При флотации алюнита из искусственной смеси минералов олеатом натрия (200 г/т) получены концентраты (табл. 14) с содержанием алюнита 62% при извлечении 93%.

При более низких расходах собирателя получены концентраты более высокого качества (до 78%), но при сравнительно низком извлечении. Вода при

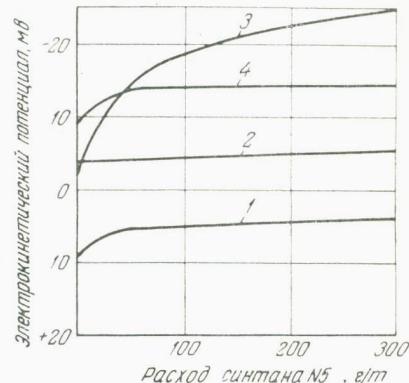


Рис. 55. Влияние синтана № 5 на электрохимический потенциал минералов, обработанных сернокислым железом (1000 г/т)

1 — алюнит; 2 — каолинит; 3 — кварц; 4 — халцедон

Таблица 14

Результаты флотации алюнита из смеси минералов олеатом натрия

Расход олеата натрия, г/т	50	100	200
Содержание алюнита в концентрате, %	78,0	70,0	62,0
Извлечение алюнита в концентрат, %	71,0	80,0	93,0

флотации дистиллированная. Флотация проводилась в нейтральной среде при $\text{pH}=7$.

Влияние концентрации водородных и гидроксильных ионов на флотацию алюнита из смеси минералов олеатом натрия (200 г/т) показано в табл. 15.

Таблица 15

Результаты флотации алюнита из смеси минералов олеатом натрия при различных значениях pH среды

Значения pH	2	4	6	8	10	12
Содержание алюнита в концентрате, %	32,0	50,0	70,0	80,0	84,0	65,0
Извлечение алюнита в концентрат, %	8,0	46,0	95,0	97,0	95,0	75,0

Наиболее высокое содержание алюнита в концентрате может быть получено в интервале $\text{pH}=8-10$. Содержание алюнита в концентрате составляет 80—84% при извлечении 97—95%. Полученные результаты показывают, что алюнит из смеси минералов может быть сфлотирован без применения регуляторов. Наличие в пульпе солей поливалентных металлов значительно изменяет процесс флотации (табл. 16).

Таблица 16

Результаты флотации алюнита из смеси минералов, предварительно обработанных сернокислым железом (1000 г/т), олеатом натрия (200 г/т)

Значения pH	2	4	6	8	10	12
Содержание алюнита в концентрате, %	42,0	48,0	55,0	70,0	73,0	60,0
Извлечение алюнита в концентрат, %	6,0	22,0	66,0	95,0	96,0	88,0

Сернокислое железо значительно снижает результаты флотации. Если при $\text{pH}=8$ без применения сернокислого железа были получены концентраты с содержанием алюнита 80% при извлечении 97%, то при расходе сернокислого железа 1000 г/т при таком же pH пульпы содержание алюнита в концентрате составило 70% при извлечении 95%.

Синтетический дубитель синтан № 5 в значительной степени нейтрализует вредное влияние ионов железа на процесс селективной флотации алюнита из

смесей минералов (табл. 17). Полученные результаты хотя и ниже результатов, полученных при отсутствии в пульпе сернокислого железа (см. табл. 16), но тем не менее они значительно выше результатов, которые получены без применения синтана № 5. Оптимальный расход синтана № 5 200 г/т.

Максимальное влияние на флотацию алюнита из смеси минералов синтан № 5 оказывает в слабощелочной среде при pH=8 (табл. 18).

Таблица 17

**Результаты флотации алюнита олеатом натрия (200 г/т)
из смеси минералов, активированных солями железа (1000 г/т)
в присутствии синтана № 5 (рН-7)**

Расход синтана № 5, г/т	0	100	200	300	500
Содержание алюнита в концентрате, % . . .	63,0	65,0	66,0	67,0	50,0
Извлечение алюнита в концентрат, % . . .	80,0	90,0	88,0	85,0	68,0

Таблица 18

**Результаты флотации алюнита из смеси минералов олеатом натрия (200 г/т)
в присутствии сернокислого железа (1000 г/т) и синтана № 5 (200 г/т)
в зависимости от рН пульпы**

Значения рН	2	4	6	8	10	12
Содержание алюнита в концентрате, %	35,0	36,0	38,0	76,0	72,0	59,0
Извлечение алюнита в концентрат, %	15,0	24,0	43,0	96,0	92,0	86,0

При изучении флотируемости чистых минералов установлено, что хорошим заменителем олеата натрия является окисленный рисайкл (OP-100) и жирно-кислотная фракция таллового масла. С целью проверки этого положения в качестве собирателя при флотации алюнита из смеси минералов был использован также окисленный рисайкл (OP-100).

При расходе окисленного рисайкла (OP-100) 300 г/т в концентрат извлекается практически весь алюнит (97,2%) при содержании его в концентрате 55%. Таким образом, подтверждается вывод о том, что алюнит может быть успешно отделен от сопутствующих минералов флотацией окисленным рисайклом (OP-100) в нейтральной среде без дополнительной загрузки регуляторов при отсутствии в пульпе «неизбежных» ионов.

Концентрация гидроксильных и водородных ионов оказывает существенное влияние на показатели флотации смеси минералов.

Наиболее высокое качество концентратов получено при pH пульпы, равном 9, а максимальное извлечение при pH=6—8.

При pH=9 содержание алюнита в концентрате составило 82% при извлечении 95%. В кислой среде получены концентрат низкого качества при извлечении менее 10%. Таким образом, как при изучении флотируемости чистых минералов, так и при флотации синтетических смесей минералов в кислой среде не было получено положительных результатов. Флотация алюнита должна проводиться в слабощелочной среде при pH=8—9. Расход окисленного рисайкла (OP=100) составил 300 г/т.

Положение несколько меняется, если в пульпе присутствуют ионы трехвалентного железа. Более высокое качество концентратов (70%) в этом случае

получено при $\text{pH}=8,5-10,5$, а наиболее высокое извлечение (98%) при $\text{pH}=8-10$. Однако содержание алюнита в концентрате при этом значительно (на 12%) ниже, чем при флотации смеси минералов без предварительной обработки их сернокислым железом. Следовательно, только регулированием pH раствора нельзя обеспечить высоких показателей флотации в присутствии в пульпе ионов железа.

Использование в качестве регуляторов флотации синтетического дубителя синтана № 5 обеспечивает некоторое повышение показателей флотации. Из смеси минералов, обработанных сернокислым железом (1000 г/т), при расходе окисленного рисайкла (ОР-100) 300 г/т в нейтральной среде ($\text{pH}=7$) получены концентраты с содержанием алюнита до 63% при извлечении 84—85%. Расход синтана № 5 при этом составил 200 г/т. Без применения синтана № 5 в этих условиях получен концентрат с содержанием алюнита 60% при извлечении 80%.

Эффект от применения синтана № 5 увеличивается, если флотацию проводить в слабощелочной среде. При $\text{pH}=8$ получен концентрат с содержанием алюнита 73% при извлечении 97%.

В аналогичном режиме, но при более высоком расходе синтана № 5 (300 г/т) при флотации алюнита из смеси минералов в водной вытяжке из алюнитовой руды, полученной на технологической воде, содержащей около 60 мг/л кальция, получен концентрат с содержанием алюнита 74% при извлечении 94%.

Таким образом, на основании проведенных исследований для обогащения алюнитовых руд может быть рекомендован следующий реагентный режим: флотация алюнита окисленным рисайклом (ОР-100) или в слабощелочной среде ($\text{pH}=8-9$) другим жирнокислотным собирателем в присутствии синтетического дубителя синтана № 5.

ФЛОТАЦИЯ АЛУНИТОВЫХ РУД ЗАКАРПАТЬЯ

В результате изучения флотационных свойств чистых минералов, алюнита, кварца, каолинита, опала и халцедона имеется возможность наметить следующий реагентный режим для флотации алюнитовых руд.

Флотация алюнита должна проводиться в содовой среде собирателями жирнокислотного типа — олеиновая кислота, жирнокислотная фракция таллового масла или окисленный рисайкл (ОР-100), — а также технических сульфуроидом и реагентами типа эстафатов.

Исследования по разработке схем обогащения проводились на нескольких разновидностях алюнитовых руд Беганьского и Береговского месторождений Закарпатья.

Характеристика алюнитовых руд

Технологические исследования алюнитовых руд различных типов проводились с учетом их удельных запасов на месторождении. Как указывалось выше, наиболее распространенными на всех месторождениях Закарпатья являются руды микрокварцевого типа. В соответствии с этим были изучены руды собственно микрокварцевой разновидности не только Беганьского месторождения (пробы А, Б и В), но также Мужиевского (проба Г) и Добросельского (проба Д) участков Береговского Холмогорья. Кроме того, на Беганском месторождении изучены опалово-микрокварцевые (проба Е), галлуазит-микрокварцевые (проба И) и галлуазитсодержащие (проба Ж и З), а на Добросельском участке — каолинитсодержащие (проба К) алюнитовые руды.

Опаловый тип руды был изучен на пробах руд из Беганского месторождения, при этом исследовались собственно опаловые (проба Л), галлуазитопаловые (проба Р) и галлуазитсодержащие (проба П) опаловые алюнитовые руды.

В качестве пиритсодержащей руды была изучена проба С из Беганского месторождения.

Алунитовые руды глинистого типа в связи с их незначительными удельными запасами на месторождении не изучались как не представляющие существующего практического интереса.

Ниже дается характеристика изученных руд.

Микрокварцевый тип алунитовых руд

Алунитовые руды микрокварцевого типа, возникшие как и другие типы и разновидности за счет метасоматической переработки липаритовых туфов, характеризуются тем, что основу их каркаса (более 50%) составляет тонко-зернистый халцедоновидный кварц.

Собственно микрокварцевая разновидность алунитовой руды Беганьского месторождения (пробы А, Б, В) представляет собой пористую, местами кавернозную породу бело-серого, розовато-серого или бурого цвета. Распределение пор неравномерное, размеры их колеблются от долей миллиметра до 2—3 см.

Структура породы неравномерно-мелкозернистая, аполитокристаллокластическая или литокластическая. Обломки пород представлены аргиллитами, алевролитами, песчаниками и кварцитами, кроме того, наблюдаются обломки кварца. Нередки псевдоморфозы по вкрапленникам полевых шпатов, выполненные кварцем, алунитом, галлуазитом. Структура основной массы, представленной криптокристаллическим и мелкозернистым кварцем, микрогранобластовая.

Состав руды: алунит, кварц, халцедон, барит, пирит, гидроокислы железа, реже каолинит (диккит), галлуазит, а в качестве аксессорных — циркон, анатаз (табл. 19).

Алунит в руде представлен четырьмя разновидностями¹.

1. Наиболее широко развит аллотриоморфный алунит, заполняющий поры и пустоты выщелачивания и представляющий собой псевдоморфные агрегаты по зернам полевого шпата и обломкам. Зерна почти изометричные. Размеры их колеблются от 0,003—0,005 до 0,1—0,2 мм. Размеры агрегатов 0,2—1,5 мм. В агрегатах часто видны участки перекристаллизации.

Алунит, развивающийся в основной массе туфа, образует мелкие зерна размером от 0,005—0,025 до 0,04 мм изометричной формы

2. Ромбодрические кристаллы алунита, образующего друзы по краям пустот выщелачивания. Размеры зерен от 0,07 до 0,3 мм.

3. Жильный мелкозернистый алунит. Размер кристаллов 0,03—0,07 мм.

4. Жильный крупнозернистый шестоватый алунит. Размер кристаллов 0,2—0,3 мм.

Кварц представлен тремя разновидностями: 1) халцедоновидный микрокварц, составляющий псевдоморфный по основной массе «каркас» породы; размер зерен 0,002—0,006 мм; 2) вкрапленники — кристаллы в виде тригональных бипирамид размером 0,5—1,5 мм; 3) обломки неправильной формы, размер которых варьирует от 0,05 до 1 мм.

Халцедон встречается довольно редко в виде небольших сгустков среди микрокварцевой основной массы.

Гидроокислы железа представлены гётитом и гидрогётитом, образующими взаимопереходы. Они окаймляют кристаллы алунита, барита, кварца, устилают в виде тонких пленок стеки пустот. В массе пород развиваются по пириту, равномерно рассеяны в межзерновом пространстве в микрокварцевой связующей массе туфа, окрашивая породу в красно-бурые тона. Размер глобуль 0,005—0,056 мм.

Пирит образует гнезда, прожилки, друзы кубовидных кристаллов; в виде мельчайших (менее 0,005 мм) зерен включен в массу алунита и микрозернистого кварца. Пирит замещается гётитом, часто можно наблюдать продукты различных стадий этого процесса.

Спектральный, химический и минеральный состав руды приведен в табл. 19 (пробы А, Б и В).

¹ В пробах Б и В жильные разновидности алунита не установлены.

Таблица 19

Минеральный и химический состав

Технологические пробы	Место взятия пробы	Минеральный состав, %												
		алунит		кварц										
		всего	в том числе средне-крупнозернистый, отн. %	всего	в том числе крипто-кристаллический, отн. %	гидроокислы железа	глинистые минералы	опал и халцедон	пирит	барит	кальцит	минералы-примеси	преобладающие размеры зерен алунита, кварца, м.м.	
Собственно микрокварцевая разновидность														
A	Бегань	28,5	85,0	61,3	86	3,2	3,5	1,7	0,6	0,3	0,9	Сфалерит, галенит, анатаз, циркон, апатит	0,02—0,04 0,002—0,006	
B	"	36,0	72	52,0	90,0	0,3	4,6	2,5	—	0,3	—	—	—	—
V	"	32,0	75,0	60,0	95,0	3,2	3,0	2,0	—	0,4	—	Циркон, анатаз	0,002—0,008 0,005—0,04	
G	Берегово	44,3	85	48,5	95	1,6	5,2	—	—	—	—	Циркон, анатаз	0,08 0,003—0,006	
D	Берегово	46,2	20—30	49,4	95	0,15	3,5	—	—	0,14	—	Сфен, лейкоксен, циркон, апатит	0,04—0,08 0,003—0,010	
Опало-микрокварцевая разновидность														
E	Бегань	31,2	80	48,3	—	1,6	6,7	10,4	0,5	1,3	—	—	0,005	—
Галлуазитсодержащая микрокварцевая разновидность														
J	Бегань	32,2	63	52	90	3,9	6,6	1,4	0,75	0,25	2,8	Циркон, анатаз	0,002—0,10 0,001—0,005	

алунитовых руд микрокварцевого типа

Химический состав, %	Содержание свободного алунита при измельчении руды до													
	Содержание свободного алунита при измельчении руды до													
	SiO ₂	в том числе щелочно-растворимый	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	BaO	R ₂ O	Na ₂ OSO ₃	H ₂ O ⁺	микроэлементы
63,8	1,7	0,3	11,6	3,2	Не обн.	0,5	Следы	Не обн.	3,6	0,1	11,1	5,8	V, Cu, Mn, Cr, Ni Pb, Ag, Y, Yb, Cd	67 1 00
55,2	3,4	0,3	15,9	2,0	Не обн.	Не обн.	Не обн.	—	3,8	0,04	15,1	6,1	—	60 100
58,8	1,8	0,3	13,8	2,9	—	0,14	0,6	0,9	3,6	0,1	12,8	5,6	—	70 100
50,8	—	0,3	18,3	0,8	—	—	—	—	4,7	0,27	17,33	7,2	Cu, Cr, V, Ag, Sn, Ca, Y, La	45 91
51,2	—	0,1	18,5	0,14	—	0,4	—	0,1	4,7	0,6	18,1	5,5	V, Cu, Mn, Zr, Cr, Pb, Ni, As, Mo, Sn, Cd, Y, La, Sc	28 83
60	8,5	0,3	14,4	1,5*	—	0,15	0,4	0,7	3,4	0,11	12,2	5,7	—	75 100
58,1	2,1	Сл.	14,4	2,80	0,35	1,6	0,14	—	2,94	0,08	12,8	5,39**	V, Zr, Cr, Pb, Mn, As, Cd	56 95

Продолжение табл. 19

Технологические пробы	Место взятия пробы	Минеральный состав, %											
		алунит		кварц									
		всего	в том числе средне- крупнозернистый, отн. %	всего	в том числе крипто- кристаллический, отн. %	гидроокислы железа	глинистые минералы	опал и халцедон	пирит	барит	кальцит	минералы- примеси	преобладаю- щие размеры зерен алунита кварца, мм
3	Бегань	35	63	51	90	2,2	9,0	1,6	—	—	Циркон, анатаз	0,002—0,1 0,001—0,005	
I	•	32	59	52	—	3,8	11,2	+ + +	Апатит, циркон	—			
K	Берегово	30,0	75	51,8	90	0,4	17,3	— —	0,3	—	Циркон, лейко- ксен, сфен, апатит	0,006—0,015 0,003—0,010	

* 1,5% — сумма.

** 3,8% — сумма щелочей.

Микрокварцевая руда участка Доброселье (проба Д) отличается большим однообразием в отношении текстур пород, большей пористостью и меньшим количеством гидроокислов железа, что определяет ее окраску в более светлых тонах.

В процессе измельчения алунит во всех рассмотренных пробах начинает раскрываться и освобождаться от сростков с кварцем в классе минус 0,16 мм, в котором свободного алунита содержится 4,7%. Полное раскрытие алунита наступает лишь при измельчении руды до крупности минус 0,005—0,010 мм. В ряде проб даже в классе минус 0,01 мм около 10% алунита находится в виде сростков с кварцем.

В микрокварцевой руде участка Мужнево (проба Г) выделены разновидности по текстурно-структурным признакам и содержанию алунита: алунититы (содержащие алунита 80—100%), алунититы микрокварцевые (60—80% алунита) и микрокварциты алунитовые (алунита менее 60%).

Среди алунититов наблюдаются крупнозернистые, мелкозернистые и микрозернистые разности. Текстура пород равномернозернистая, массивная или слабопористая.

Химический состав, %													Содержание свободного алунита при измельчении руды до	
	SiO ₂	в том числе щелочно- растворимый	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	BaO	R ₂ O	Na ₂ OSO ₄	H ₂ O ⁺	
56	3,4	0,3	16,0	1,7	0,4	—	Не обн.	0,2	3,7	0,04	14,5	6,0	W, Cu, Mg, Zr, Cr, Pb, Ag, Cd, La	57 91
57,6	—	0,4	15,3	2,5	—	—	—	—	3,8**	—	14,5	6,3	—	37 86
цевая разновидность														
60,0	—	0,2	18,0	0,3	—	0,2	—	—	2,9	0,5	11,7	5,5	V, Cu, Mn, Cr, Ni, Zn, As, Sn, Cd, La, Sc	61 95
цевая разновидность														

Алунититы микрокварцевые обычно более пористые с равномерным или беспорядочным расположением пор выщелачивания, текстура слабопористая, сильнопористая, шлаковая, кавернозная, реже массивная, плотная или рыхловатая. В последнем случае порода приобретает «каолиноподобный» облик.

Микрокварциты также обладают массивной, кавернозной или рыхлой текстурой. Структура породы неравномернозернистая, аполитокристаллокластическая. Обломки пород и полевых шпатов в основном выщелочены.

Отдельные обломки, сохранившие первоначальную структуру и отчасти состав, представлены аргиллитами, алевролитами и кислыми эфузивными породами.

Структура основной массы (сложена алунитом или алунитом и кварцем) гранобластовая, микрогранобластовая, лепидобластовая, лепидогранобластовая, гранолепидобластовая.

По минеральному составу пробы Г и Д близки к вышеописанным А, Б и В (см. табл. 19). Отличаются большим содержанием алунита, установлены следующие его разновидности.

В пробе Г: 1) ромбоэдрические, псевдооктаэдрические и пинаконидальные кристаллы в пустотах; 2) жильный шестоватый крупнозернистый; 3) жильный мелкозернистый и 4) аллотриоморфный в виде агрегатов в пустотах и сгустков в основной массе.

Размер зерен алунита колеблется в широких пределах: в пустотах от 0,056 до 1 мм , жильный шестоватый 3,8—6,2 мм , жильный мелкозернистый 0,003 мм и аллотриоморфный алунит 0,018—0,03 мм .

В пробе Д: 1) кристаллы псевдооктаэдрического типа или их агрегаты, образующие псевдоморфозы по обломкам и вкрапленникам в туфах. Размеры зерен колеблются в пределах 0,04—0,08 мм ; такие выделения алунита составляют 20—30% всего алунита; 2) мелкозернистый аллотриоморфный алунит в основной массе туфа (70—80%); размеры зерен 0,005—0,015 мм .

Кварц в береговской микрокварцевой руде представлен теми же разновидностями, что и в Беганьской. Размеры вкрапленников и обломков 0,2—1 мм , кварц основной массы имеет размеры 0,003—0,006 мм и роговиковую или мостовую структуру.

В исследованных береговских рудах пирит не установлен.

При измельчении руды до минус 0,074 мм освобождается из сростков около 52% алунита, а полное раскрытие алунита наступает после измельчения руды до минус 0,02 мм .

Опалово-микрокварцевая разновидность (проба Е) отличается от собственного микрокварцевого типа более высоким (свыше 10%) содержанием опала (см. табл. 19). Последний выполняет пустоты совместно с алунитом и галлуазитом. Агрегаты алунита в руде выполняют пустоты, а также развиты по основной массе туфа. Алунит пустот более крупнозернистый, размеры зерен колеблются от 0,2 до 1,5 мм и составляют около 80% всего алунита, содержащегося в руде. Размеры тонкокристаллического алунита основной массы не превышают 0,02—0,08 мм .

Кварц халцедоновидный, тонкозернистый. Размеры зерен не превышают 0,005 мм ; слагают цементирующую массу.

Галлуазитсодержащая микрокварцевая руда отличается от руды собственного микрокварцевого типа повышенным содержанием галлуазита (до 10%). Структура пород аналогична вышеописанным микрокварцевым рудам (А, Б, В). Алунит представлен теми же разновидностями, что и в микрокварцевой руде (проба Д).

Галлуазит образует сгустки и мелкие стяжения в микрокварцевой основной массе и в незначительных количествах присутствует в пустотах выщелачивания.

Алунит в породе находится в тесном взаимном прорастании с кварцем и галлуазитом, его полное освобождение из сростков наступает лишь при измельчении руды до минус 0,02 мм .

Галлуазит-микрокварцевая руда (проба И) отличается от галлуазитсодержащей более высоким содержанием галлуазита (от 10 до 25%).

Алунит в руде представлен тонкой вкрапленностью в основной массе микрокварца и находится в тесном взаимном прорастании с кварцем и галлуазитом.

Полное освобождение алунита из сростков с другими минералами наступает лишь в классе минус 0,03 мм .

Каолинит-микрокварцевая руда Береговского месторождения (проба К) макроскопически отличается от собственного микрокварцевой руды того же месторождения большим содержанием глинистых минералов, заполняющих крупные пустоты выщелачивания, более желтой окраской пород за счет гидроокислов железа и отсутствием сильнопористых шлаковых и кавернозных текстур пород.

В этой разновидности руды преобладает алунит в основной массе пластинчатой и чешуйчатой формы, размером от 0,006 до 0,005 мм (75—80%); остальные 20—25% приходятся на алунит, образующий агрегаты в пустотах. Размеры зерен 0,06—0,15 мм .

Глинистые минералы (каолинит, галлуазит и переходные между ними разности) развиваются за счет вкрапленников полевых шпатов и обломков пород. Основная часть глинистых минералов (70—80%) участвует в заполнении пустот выщелачивания и около 20% входит в состав криптокристаллических

ского базиса основной массы в виде мелких агрегатов между зернами алунита и кварца.

Алунит в процессе измельчения начинает раскрываться в классе минус 0,315 мм. Содержание свободного алунита в нем составляет около 4%. Полное раскрытие зерен алунита из сростков с другими минералами наступает только при измельчении руды до 100% класса минус 0,01 мм.

Опаловый тип алунитовых руд

Руды этого типа представлены алунитоносными опализованными туфами липаритов.

Собственно опаловая разновидность характеризуется интенсивной, но весьма неравномерной опализацией. Опал образует здесь крупные, окрашенные в различные цвета, сгустки. Встречаются туфы, почти полностью превращенные в опалиты.

Породы неравномернозернистые, текстура массивная, рыхлая, слабопористая.

Структура туфа аполитокристаллокластическая. Кластический материал представлен аргиллитами, алевролитами, песчаниками, кварцем. Основная масса породы представляет собой колломорфный апогиалиновый агрегат опала со сгустками галлуазита и вкрашенностю мелких зерен алунита.

В изученной руде (табл. 20, проба Л) установлено несолько морфологических разновидностей алунита: 1) крупнозернистый ромбоздирический алунит (размер зерен 0,05—0,15 мм), заполняющий пустоты выщелачивания и образующий кристаллы на стенах пустот; 2) мелкозернистый аллотриаморфный алунит (0,015—0,05 мм) в виде мономинеральных псевдоморфоз по обломкам пород и фенокристаллам полевого шпата; 3) криптокристаллический (микроаллотриоморфный) алунит (размер зерен 0,001—0,010 мм) образует псевдоморфозы по обломкам пород и небольшие сгустковые агрегаты в основной массе. Более половины всего алунита руды находится в виде псевдоморфных выполнений, около 30% алунита приходится на крупнозернистый алунит и 10—15% составляет микроаллотриоморфный алунит.

Основным минералом руды является опал, который выполняет пустоты вместе с алунитом и галлуазитом, но главным образом участвует в построении каркаса породы, слагая ее цементирующую массу.

Кварц и галлуазит содержатся в руде в незначительных количествах, причем кварц представлен обломками и вкраепленниками, а галлуазит образует сгустки в основной массе и выполняет вместе с другими минералами пустоты выщелачивания.

Гётит развивается в породе неравномерно. В цементирующей массе образует небольшие (0,005—0,02 мм) глобулярные выделения. В пустотах — пятна, корки, линзы, покрывающие агрегат алунита или галлуазита.

Алунит находится в тесном взаимном прорастании с опалом, галлуазитом и другими минералами породы. Полное раскрытие зерен алунита наступает только после измельчения руды до 0,01 мм. В классе минус 0,074 мм около 35% алунита находится в сростках с опалом.

Опаловая галлуазитсодержащая разновидность алунитовых руд (см. табл. 20, проба П) представлена пестроокрашенными измененными туфами липаритов. От собственно опаловой руды рассматриваемая разновидность отличается наличием многочисленных прожилков галлуазита мощностью 0,1—2 см, в плоскости которых наблюдаются гнезда плотного микроаллотриоморфного алунита.

По структуре, минеральному составу и разновидностям основных минералов рассматриваемые руды близки к опаловому типу. В отдельных участках наблюдается переход опала в халцедон.

Исходя из особенностей вещественного состава и размеров основных минералов определяется следующий порядок их раскрытия в процессе измельчения руды: друзовый крупнозернистый алунит (0,05—0,15 мм) начинает раскрываться в классе минус 0,5 мм. Криптокристаллический алунит из псевдоморфных агрегатов и основной массы выделяется в самых мелких классах, но часть этих

Таблица 20

Минеральный и химический состав алюнитовых руд опалового типа и пиритсодержащих алюнитовых руд

Технологические пробы	Место взятия	Минеральный состав, %										Преобладаю- щие размеры зерен алюнита, кварца, м.м.	
		алунит		кварц		гидро- окислы железа	глини- стые мине- ралы	опал и хал- цедон	пирит	барит	кальцит		
		всего	в том числе средне- крупно- зернистой, отн. %	всего	в том числе криpto- кристал- лический, отн. %								

Собственно опаловая разновидность

Л	Бегань	39,9	67	3,4	0	2,4	3,4	4,9	—	0,4	1,0	Циркон, лейкоксен, анатаз, апатит	$\frac{0,02}{0,05}$
---	--------	------	----	-----	---	-----	-----	-----	---	-----	-----	--------------------------------------	---------------------

Опаловая галлуазитсодержащая разновидность

П	Бегань	37,0	64	3,9	—	1,9	9,7	45,3	—	0,4	1,4	Анатаз, циркон	$\frac{0,001}{0,005}$
---	--------	------	----	-----	---	-----	-----	------	---	-----	-----	----------------	-----------------------

Галлуазит-опаловая разновидность

P	Бегань	24,4	45—50	5,0	—	0,5	14,0	54,8	—	0,7	—	Сфен, анатаз, лей- коксен, циркон, апатит	$\frac{0,002}{0,007}$
C	Бегань	26	65	60	82	2,7	3,1	0,6	6,7	0,7	—	Сфен, анатаз, лейко- ксен, циркон, апатит	$\frac{0,015—0,050}{0,001—0,003}$

Продолжение табл. 20

Технологическая единица	Место взятия	всего	в том числе щелоч- но-раст- вори- мый	Химический состав, %										Микроэле- менты	Содержание свободного алюминия при измельчении рудо до		
				TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	BaO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃				
Собственно опаловая разновидность																	
Л	Бе- гань	53,4	49,6	0,4	15,8	2,2	—	0,6	—	0,26	4,34	0,09	15,53	6,9	Mg, V, Cu, Mn, Zn, Cr, Pb, Zr, Y	55	100
Опаловая галлуазитсодержащая разновидность																	
П	Бе- гань	53,1	48,0	0,44	17,2	1,8	—	0,8	—	0,24	4,2	0,16	14,8	5,76	Mg, V, Cu, Mn, Zr, Pb, As, Ga, Y, Cr, Zn, Sn	52	90
Галлуазит-опаловая разновидность																	
Р	Бе- гань	64,7	57,0	0,46	14,4	0,5	—	0,35	—	0,44	2,67	0,1	9,8	5,85	Mg, V, Cu, Mn, Zr, Cr, Pb, As, Mo, Ga, Y, La	82	100
С	Бе- гань	64,8	0,6	0,4	10,9	0,8	5,3	0,3	Не обн.	0,45	2,47	Не обн.	10,5	3,81	Mg, V, Cu, Mn, Zr, Ni, Pb, Zn, Ag, Ga, Cr, Co, As	62	98

агрегатов освобождается от опала в классе минус 0,05 мм. Мелкозернистый алунит начинает раскрываться в классе минус 0,16 мм. При измельчении руды до 100% класса минус 0,074 мм в свободном состоянии находится только 30% алунита, а остальная часть — в сростках с опалом и другими минералами. Только в классе минус 0,01 мм освобождается из сростков весь алунит.

Галлуазит-опаловая разновидность алунитовых руд Беганского месторождения (см. табл. 20, пробы Р) макроскопически представлена породами белого, желто-белого, розовато-белого цвета с реликтовой структурой туфа. Бывшие обломки пород и кристаллов полевых шпатов замещены агрегатами алунита, галлуазита и опала.

От галлуазита содержащей опаловой руды отличается более высоким содержанием галлуазита (см. табл. 20), большая часть которого заключена в основной массе туфа и в пустотах выщелачивания. Прожилки галлуазита в рассматриваемой руде очень редки.

Алунит присутствует в виде трех разновидностей: 1) крупных ромбоэдрических кристаллов (от 0,006 до 0,1 мм), образующих друзевые агрегаты (около 20% всего алунита); 2) мелкозернистого аллотриоморфного (размер зерен 0,02—0,04 мм), выполняющего пустоты выщелачивания (около 40% всего алунита); 3) криптокристаллического колломорфного (мучнистого), с размером зерен от 0,001 до 0,02 мм, образующего небольшие сгустки в основной массе туфа, и реже выполняющего пустоты совместно с опалом и галлуазитом (около 40% всего алунита).

Опал составляет основную массу породы, входит в состав псевдоморфных выделений по выщелоченным обломкам пород и кристаллам.

Галлуазит образует сгустки в основной массе и выполняет центральные части пустот.

В процессе измельчения руды в классе минус 0,315 мм начинает раскрываться крупнозернистый алунит, полное освобождение его из сростков наступает в классе минус 0,01 мм. Мелкозернистый алунит псевдоморфоз начинает освобождаться из сростков с галлуазитом и опалом в классе минус 0,1 мм и полностью раскрывается лишь при измельчении до 0,03 мм; криптокристаллический алунит раскрывается при измельчении руды до минус 0,005 мм.

Характерной особенностью алунита в руде галлуазит-опалового типа (разновидности) является наличие крупных стяжений, где он присутствует в виде сростков с опалом и галлуазитом. Содержание алунита в таких стяжениях достигает 75—80%, что позволяет в процессе обогащения применить сравнительно грубый помол (85—90% класса минус 0,074 мм), обеспечивающий получение алунитовых концентратов высокого качества по содержанию основного компонента — алунита.

Пиритсодержащие алунитовые руды

Пиритсодержащие алунитовые руды представлены алунитизированными туфами липаритов, минеральный и вещественный состав которых приведен в табл. 20 (проба С).

Макроскопически выделяются две разновидности пород: темно-серые с зеленым оттенком пористые туфы с друзьями кристаллов алунита на стенках пустот и зеленовато-серые, более плотные породы с белыми крупными стяжениями микроллоториоморфного алунита. Руда содержит также жильные образования крупнозернистого и мелкозернистого алунита. Пирит присутствует в виде неравномернорассеянной вкрапленности, что придает породе зеленый оттенок, реже сгустковых агрегатов, друзовых корочек и присыпок на стенах пустот.

Структура породы неравномернозернистая аполитокристаллокластическая. Полевые шпаты разложены, на их месте развивается алунит и частично галлуазит. Основная цементирующая масса туфа замещена агрегатом кварца мелкозернистой до криптокристаллической структуры.

Алунит в руде имеет следующие разновидности.

1. Друзевые агрегаты пинакоидального алунита, выполняющие пустоты выщелачивания. Размер зерен от 0,08 до 0,5 мм. Друзы таких кристаллов рас-

полагаются на стенках пустот, центральная часть которых остается полой или заполнена галлуазитом. С этим типом алунита тесно ассоциирует пирит, который в виде тонкой вкрапленности насыщает друзовский агрегат алунита. Это обстоятельство предопределило невозможность выделения пирита в самостоятельный продукт. Часто в пустотах совместно с алунитом присутствуют кристаллики барита и бипирамидального кварца.

2. Алунит мелкозернистый аллотриаморфный (размер зерен от 0,021 до 0,07 мм), образующий агрегатные псевдоморфозы по обломкам эфузивных пород. Он имеет форму пластинок, чешуек. Иногда наблюдаются сгустковые агрегаты мелкозернистого алунита, имеющие «ячеистое» строение. Агрегат алунита в этом случае состоит из сфероидальных ячеек, окаймленных друзовой корочкой зерен пирита. Размер таких агрегатов колеблется от 10 до 30 мм , а ячеек — от 1 до 5 мм . Мелкозернистый алунит ассоциирует в основном с пиритом, иногда с галлуазитом.

3. Алунит жильный крупнозернистый, размеры кристаллов 0,2—1 мм .

4. Алунит жильный мелкозернистый, имеющий размер зерен от 0,02 до 0,08 мм .

5. Микроаллотриоморфный (криптокристаллический) алунит основной массы наблюдается в очень небольшом количестве в виде мелких сгустков и зерен размером 0,007—0,012 мм .

Наиболее значительная роль в руде принадлежит мелкозернистым, частично перекристаллизованным псевдоморфным агрегатам алунита (35—40% всего алунита). Друзовые образования алунита в пустотах составляют около 25%. Агрегаты криптокристаллического алунита составляют около 20%; на жильный алунит приходится 5—10%.

Кварц является ведущим минералом руды, составляя в целом около 60% породы. При этом криптокристаллический кварц составляет 80—85% всего кварца породы. Размер зерен его менее 0,005 мм . Ксеногенный обломочный кварц (размер зерен 0,14—1,2 мм) составляет около 10%. Реликтовые фенокристаллы кварца размером от 1 до 10 мм составляет около 5% всего кварца.

Пирит составляет около 7% руды. Присутствует в виде тонких прожилков и макроскопических гнездообразных выделений, но значительно чаще в виде тонкой вкрапленности в основной массе породы.

Жильный и гнездовой пирит составляет 15—20% всего пирита руды.

Гидроокислы железа образуют пятна и пленки на стенках трещин пород, реже присутствуют в жилках алунита в виде тонкой вкрапленности и пленок.

Освобождение зерен алунита из сростков с кварцем начинается в классе минус 0,16 мм , а полное раскрытие алунита наступает лишь после измельчения руды до минус 0,01 мм , но даже в самых тонких классах алунит не освобожден от тончайших включений пирита.

Данные химического и спектрального состава руд по типам и разновидностям приведены в табл. 19 и 20.

Исследования по разработке схем флотации алунитовых руд месторождений Закарпатья

В соответствии с выделенными типами и разновидностями алунитовых руд были разработаны технологические схемы их обогащения.

Микрокварцевый тип алунитовых руд

Для собственно микрокварцевых алунитовых руд установлена оптимальная степень измельчения руды перед флотацией 85—90% класса минус 0,074 мм . В качестве регулятора среды при флотации использовалась кальцинированная сода, pH пульпы перед флотацией 9,2—9,8. В качестве собирателей испытаны сульфатное мыло, жирнокислотная фракция таллового масла, мыло сырого таллового масла, окисленный рисайлк (ОР-100), окисленный рисайлк сульфиро-

ванный (OPC), комплексообразующий реагент ИМ-50, кубовые остатки от производства синтетических жирных кислот, олеат натрия, технический сульфоуреид и реагенты типа эстафатов. Результаты основной флотации собственно микрекварцевых руд (пробы А, Б и В) различными собирателями в оптимальных режимах приведены в табл. 21.

Мыло сырого таллового масла и мыло жирнокислотной фракции таллового масла обеспечивают высокое извлечение алюнита в концентрат, но при весьма низком его качестве. Наиболее высокие показатели обогащения руды пробы А получены с окисленным рисайклом (OP-100). Содержание алюнита в концентрате составило 50,3% при извлечении 94,6%. В целом следует отметить, что все изученные реагенты успешно флотируют алюнит.

Для флотации руды пробы Б успешно могут использоваться эстафат 7-Д и технический сульфоуреид. Полученные концентраты содержат 54—57% алюнита при извлечении свыше 92%.

Повышение качества концентратов может быть достигнуто применением регуляторов флотации. Из изученных регуляторов наиболее высокие показатели получены с синтетическим дубителем синтапоном № 5. Так, при обогащении руды

Таблица 21

**Результаты основной флотации алюнитовой руды
собственно микрекварцевого типа (А, Б и В) различными собирателями
в оптимальных условиях**

Тип собирателя и его расход, г/т	Содержание алюнита в руде, %	Выход концентрата, %	Алюнит, %	
			содержание	извлечение
Проба А				
Сульфатное мыло — 400	27,0	57,5	43,4	92,3
Мыло сырого таллового масла-400	27	73,1	35,0	95,2
Мыло жирнокислотной фракции таллового масла-400	27	80,2	32,9	97,5
Окисленный рисайкл (OP-100)-400	27	51,0	50,3	94,6
Реагент ИМ-50-600	27	61,0	41,9	94,4
Кубовые остатки от производства синтетических жирных кислот-800	27	62,5	39,5	91,5
Олеат натрия-300	27	55,2	44,1	90,0
Проба Б				
Мыло жирнокислотной фракции таллового масла-400	36,0	62,8	51,5	90,3
Окисленный рисайкл (OP-100)-800	36,0	63,5	51,0	90,3
Окисленный рисайкл сульфированный (OPC)-1500	36,0	52,3	60,0	86,5
Сульфоуреид-700	36,0	61,3	54,1	93,0
Эстафат 7-Д-500	36,0	51,6	60,9	87,5
Эстафат 7-Д-700	36,0	57,5	57,0	92,0
Эстафат 7-9 МД-500	36,0	63,0	53,0	92,8
Проба В				
Мыло жирнокислотной фракции таллового масла-250	32,0	61,7	48,0	92,6*

* Исследования руды по пробе В выполнены В. Г. Ба хтеевой.

пробы А синтан № 5 (200 г/т) обеспечивает получение концентратов с содержанием алюнита 56,5% при извлечении 94,1%. Расход ОР-100 составил 400 г/т. Из руды пробы Б с применением синтана № 5 также получены более высокие показатели обогащения.

Доводка черновых концентратов проводилась путем их перечисток. Две перечистки концентрата обеспечивают получение конечных концентратов с содержанием алюнита 64–66% при извлечении до 85%. Из практики обогаще-

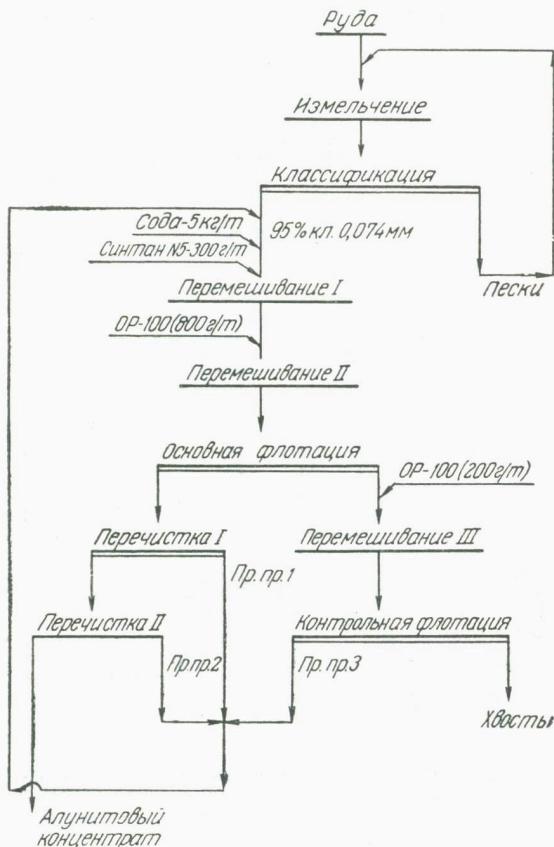


Рис. 56. Схема флотации руды микрокварцевого типа по принципу непрерывного процесса

ния руд известно, что при флотации руды в открытом цикле значительная часть ценного компонента теряется с промежуточными продуктами. Применение условно замкнутой схемы (рис. 56) обеспечило получение концентратов с содержанием алюнита 72,1–68,5% (соответственно для руды проб А и Б) при извлечении 82–86%.

При использовании в качестве собирателя технического сульфоуреида (700 г/т в основной и 100 г/т в контрольной флотации) получен концентрат с содержанием алюнита 66% при извлечении 91,5% (проба Б).

Проба руды Б обогащалась на непрерывной лабораторно-укрупненной установке производительностью около 1 т/сутки по схеме рис. 57. Полученные концентраты содержат 68,3% алюнита при извлечении 84,7%.

Схема и реагентный режим в этом случае аналогичны приведенным на рис. 56, за исключением дополнительной операции доизвлечения алюнита из промежуточных продуктов и концентрата контрольной флотации (расход окисленного рисайкла в эту операцию 200 г/т). При обогащении руды по схеме рис. 56 при аналогичном реагентном режиме получен концентрат с содержанием алюнита 71% при извлечении 82%.

В табл. 22 приведен химический анализ полученных концентратов.

Такие концентраты пригодны для переработки их как по «восстановительной», так и «сернокислотной» схемам химико-металлургического передела.

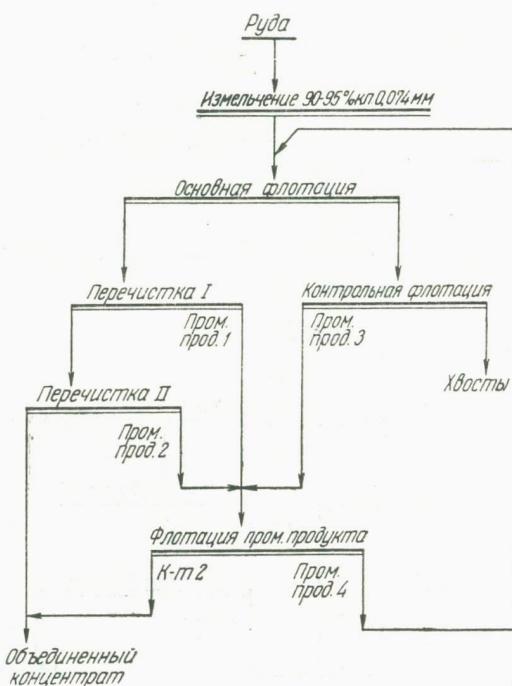


Рис. 57. Схема флотации алюнитовой руды микроКварцевого типа по принципу непрерывного процесса

Схема цепи аппаратов непрерывной лабораторно-укрупненной установки при обогащении руды приведена на рис. 58. Руда из бункера (1) ленточным питателем (2) подается на первую стадию измельчения в шаровую мельницу (3), работающую в замкнутом цикле с односпиральным классификатором (4). Пески классификатора шнековым питателем (5) подаются на вторую стадию измельчения в шаровую мельницу (6), работающую в замкнутом цикле с классификатором (7). Слив классификатора (7) песковым насосом (8) перекачивается в классификатор (7), из которого самотеком поступает в контактный чан (10а), а затем насосом (9) в контактный чан (10). Из контактного чана пульпа самотеком направляется во флотационную машину (11) на основную и контрольную флотацию алюнита. Концентрат основной флотации самотеком поступает во флотомашину (12) на первую и вторую перечистные операции. Все промежуточные продукты песковым насосом (13) перекачиваются в контактный чан (10). Готовый концентрат отстаивается (сгущается) и фильтруется на нутч-фильтре (14).

Химический анализ алюнитовых концентратов

Алунит	Каолинит	Al_2O_3 общий	Al_2O_3 алюнитовый	Fe_2O_3	SiO_2 щелочно-растворимый
Проба А					
72,1	3,5	27,9	26,7	3,8	2,1
Проба Б					
68,5	4,1	26,8	25,3	2,7	2,0
68,3	3,1	26,0	25,1	2,0	1,4
71,0	3,8	27,7	26,3	1,7	1,5

Флотация руды пробы В проводилась омыленной жирнокислотной фракцией таллового масла. Схема флотации предусматривает измельчение руды до 72% класса минус 0,074 мм в содовой среде (1,5 кг/т) с последующей трехстадиальной флотацией алунита (расходы собираителя 150, 50 и 50 г/т) с двумя-тремя перечистками чернового концентрата. В основную флотацию загружается жидкое стекло (200 г/т и 20 г/т — в первую перечистку). Полученный концентрат содержит 80,4% алунита при извлечении 78%.

Химический анализ полученных концентратов: глинозем 29,2%, растворимый в щелочах кремнезем 0,31%, окись железа 3,1%.

Алюнитовые руды микрокварцевого типа Добросельского участка (проба Д) и Мужиевского участка (проба Г) флотировались с использованием в качестве собираителя сульфатного мыла, мыла сырого, таллового масла реагента ИМ-50, окисленного рисайкла (ОР-100), окисленного рисайкла сульфированного (ОРС), реагента ДНС-3 и технического сульфоуреида (табл. 23, Андреев, Быков и др. 1967).

Из табл. 23 видно, что алюнитовые руды Мужиевского участка обогащаются значительно легче, чем руды Добросельского участка. С применением окисленного рисайкла из руды Мужиевского месторождения получен только в операции основной флотации концентрат, удовлетворяющий требованиям металлургов: содержание алунита 66,7% при извлечении выше 92%. Из руды Добросельского участка окисленным рисайклом (ОР-100) также получен концентрат с содержанием алунита выше 60%, удовлетворяющий требованиям металлургов, при извлечении 83,6%. Содержание алунита в обеих пробах руды составляет 45%. Хорошие результаты получены также и с техническим сульфоуреидом и реагентом ДНС-3, которые могут быть рекомендованы для обогащения алюнитовых руд собственно микрокварцевого типа. Реагент ИМ-50, а также сульфатное мыло и его смесь с талловым маслом и алкилсульфатом натрия обеспечивают высокое извлечение алунита в концентрат, но при значительно более низком качестве концентратов (содержание алунита не превышает 51%). Мыло сырого таллового масла является наиболее слабым из всех изученных собираителей.

Низкая избирательность действия сульфатного мыла и мыла жирнокислотной фракции таллового масла объясняется наличием в них значительных количеств смоляных кислот, обладающих сильными пенообразующими свойствами. Добавление небольших количеств алкилсульфата натрия не устраниет обильного пенообразования, а более высокие расходы алкилсульфата натрия также не целесообразны в связи с высокой стоимостью этого реагента и слабыми по отношению к алуниту собираительными свойствами. Удовлетворительные показатели флотации получены при использовании окисленного рисайкла (ОР-100) совместно с сульфатным мылом.

Для руд Добросельского участка применение перечистных операций с целью повышения качества концентратов не увенчалось успехом: при незначительном повышении содержания алюнита в концентрате весьма существенно снижается извлечение минерала, так как в процессе перечистных операций в камерный

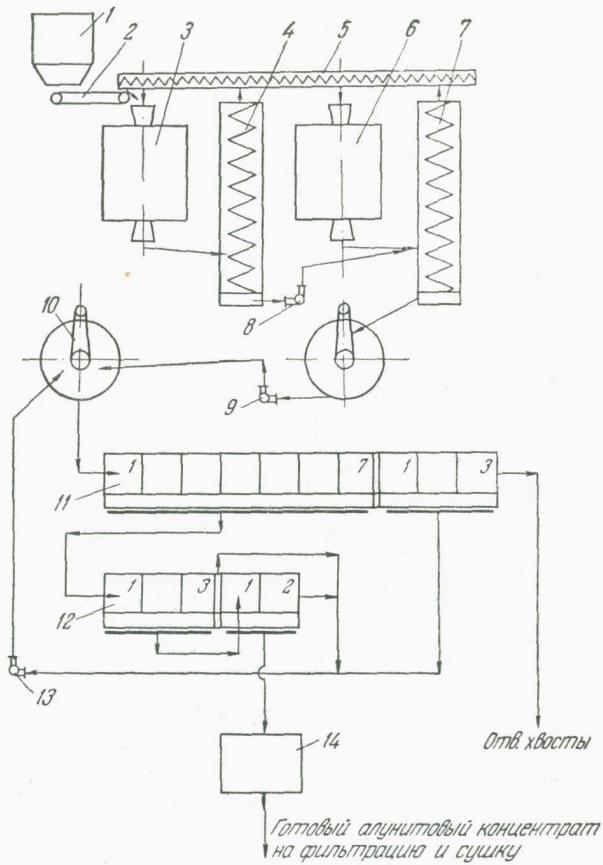


Рис. 58. Схема цепи аппаратов укрупненной установки непрерывного действия

продукт выделяются сростки с кварцем, имеющие высокое (до 60%) содержание алюнита.

Регуляторы флотации (жидкое стекло и синтетические дубители) при обогащении данной пробы руды также оказались малоэффективными. Применение этих реагентов обеспечивало повышение качества концентратов на 2—3% при значительных потерях алюнита с хвостами флотации.

Схема обогащения с применением стадиального измельчения руды с межциклической флотацией также оказалась малоэффективной, а увеличение тонкости измельчения руды до 100% класса минус 0,074 мм привело к сильному переизмельчению алюнита и, естественно, к снижению качества концентратата и увеличению потерь алюнита с хвостами.

Применение регуляторов флотации (синтана № 5 и жидкого стекла) при обогащении руды Мужиевского участка (табл. 24) оказывает существенное влияние на результаты флотации алюнита окисленным рисайклом (ОР-100).

Таблица 23

**Результаты флотации алунитовой руды микрокварцевого типа
Добросельского и Мужиевского участков Береговского месторождения
различными сорбентами в оптимальном режиме**

Тип сорбента и его расход, г/т	Выход концентрата, %	Алунит, %	
		содержание	извлечение
Проба Д (Доброселье)			
Сульфатное мыло-600	84,8	50,7	95,5
Мыло сырого таллового масла-600	83,5	50,4	93,8
Смесь сульфатного мыла с талловым маслом (1 : 1)-600	88,4	48,4	95,0
Смесь сульфатного мыла с алкилсульфатом натрия (9 : 1)600	85,5	50,4	95,6
Реагент ИМ-50 (600)	88,4	48,4	95,0
Окисленный рисайкл (ОР-100)-720	61,7	61,0	83,6
Окисленный рисайкл (ОР-100)-800+мыло сырого таллового масла-200	68,4	57,6	87,4
Проба Г (Мужиево)			
Окисленный рисайкл (ОР-100)-1000	61,0	66,7	92,2
Окисленный рисайкл сульфированный (OPC) -1500	49,3	66,0	75,0
Реагент ДНС-3 (600)	83,0	51,8	98,2
Технический сульфоуреид-700	66,0	60,2	90,8

Таблица 24

Результаты обогащения алунитовой руды Мужиевского участка с применением регуляторов флотации

Тип сорбента и его расход, г/т	Выход концентрата, %	Алунит, %		Регулятор и его расход, г/т
		содержание	извлечение	
Окисленный рисайкл (ОР-100)-1000 (в натуральном виде)	72,0	55,8	90,6	Без регулятора Синтан № 5 200
To же	62,2	62,5	94,0	
Окисленный рисайкл (ОР-100)-100 (в натуральном виде)	57,0	62,5	86,0	Жидкое стекло 200
Окисленный рисайкл сульфированный (OPC)-1200	46,1	66,3	70,0	Без регулятора Синтан № 5 200
To же	42,0	77,3	77,5	

Синтан № 5 при флотации руды окисленным рисайклом приводит к значительному улучшению показателей обогащения. Так, при расходе синтана № 5 — 200 г/т и ОР-100 (1000 г/т) качество концентрата повысилось с 55,8 до 62,5%, т. е. на 7,7% при одновременном повышении извлечения на 3,4%, а при флотации руды ОРС (1200 г/т) качество повысилось на 11% при повышении извлечения на 7,5%.

Жидкое стекло тоже оказывает положительное влияние на флотацию алюнита окисленным рисайклом (ОР-100); при его расходе 200 г/т качество концентрата повысилось на 7,7% при некотором снижении извлечения (на 4,6%).

Перечистки чернового концентрата обеспечивают некоторое повышение качества концентрата (до 68—70%), но при значительном снижении извлечения (до 81—82,5%). Основные потери алюнита связаны с промежуточными продуктами, содержание алюнита в которых достигает 45—50% при потерях до 10—12%.

Флотация алюнита по принципу непрерывного процесса (см. рис. 56), включающая измельчение руды до 80% класса минус 0,074 мм с последующей основной и контрольной флотацией алюнита техническим сульфоуреидом 700 и 100 г/т в содовой среде (3,6 кг/т) с двумя перечистками чернового концентрата без реагентов, обеспечила получение алюнитовых концентратов с содержанием алюнита 65% при извлечении 94%.

В случае использования в качестве собираителя окисленного рисайкла (ОР-100) 1000 г/т в основной и 200 г/т в контрольной флотациях получены концентраты с содержанием алюнита 68—69% при извлечении 90—93%.

По содержанию вредных примесей (окислов железа и щелочнорастворимого кремнезема) такие концентраты являются высококачественными (табл. 25).

Таблица 25

Химический состав алюнитовых концентратов

Алюнит	Каолинит	Al ₂ O ₃ общий	Al ₂ O ₃ алунитовый	Fe ₂ O ₃	SiO ₂ щелочно- растворимый
Проба Д (Доброселье)					
63,5	1,0	22,9	22,5	0,6	1,0
Проба Г (Мужиево)					
65,0	1,8	26,0	25,3	1,0	0,20
69,0	1,3	27,0	26,5	0,8	0,15

Таким образом, в результате изучения пяти проб собственно микрокаравцевых алюнитовых руд установлена возможность получения из них концентратов, содержащих 65—72% алюнита при извлечении 81—93%. Такие концентраты пригодны для переработки их как по «восстановительной», так и по «сернокислотной» схемам химико-металлургического передела.

При обогащении опал-микрокаравцевой алюнитовой руды (проба Е) измельчение руды проводилось до 85% класса минус 0,074 мм в содовой среде в две стадии (рис. 59) с использованием в качестве собираителя окисленного рисайкла (ОР-100) и регулятора жидкого стекла (200 г/т). Получен алюнитовый концентрат с содержанием алюнита 72,5% при извлечении 85%. Содержание щелочно-растворимого кремнезема в таком концентрате 2,5%, окислов железа 1%, глинозема общего 26,8%, в том числе алюнитового 26,6%. Такой концентрат отвечает требованиям металлургической промышленности.

Обогащение галуазит с содержащими микрокаравцевых руд (пробы Ж и З) проводилось с использованием в качестве собираителей мыла сырого таллового масла, мыла жирнокислотной фракции таллового масла, окис-

ленного рисайкла (ОР-100) и других реагентов (табл. 26). В связи с тем что руды обеих проб имеют близкий вещественный состав, результаты исследований приводятся только по пробе Ж.

Наиболее высокое качество получено при использовании в виде собирателей алкилсульфата натрия, кубовых остатков от производства синтетических жирных кислот, мыла жирнокислотной фракции таллового масла и сульфат-

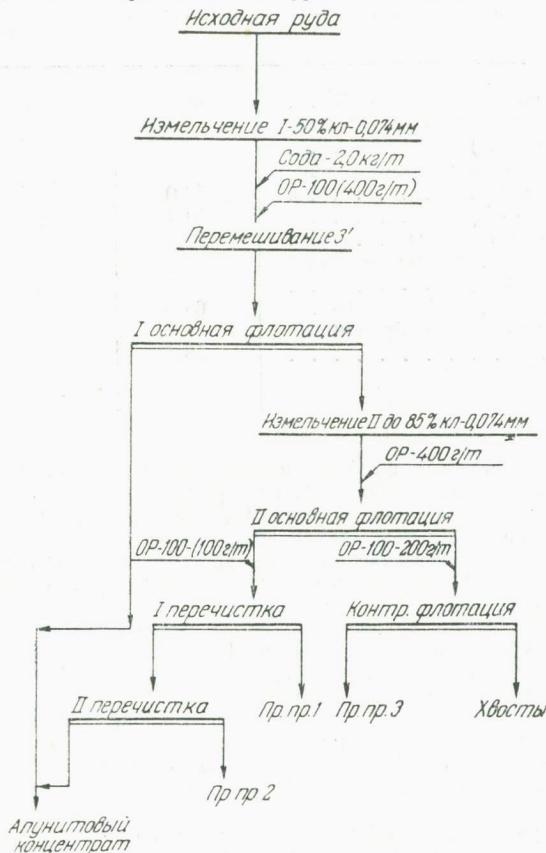


Рис. 59. Схема флотации алюнитовой руды опал-микро-кварцевого типа

ного мыла; извлечение алюнита при использовании алкилсульфата натрия и кубовых остатков весьма низкое. Наиболее перспективным собирателем является окисленный рисайкл (ОР-100) и мыло жирнокислотной фракции таллового масла.

Флотация алюнита из руды пробы З окисленным рисайклом (ОР-100) 800 г/т в присутствии синтана № 5—300 г/т в содовой среде (3,6 кг/т) обеспечивает возможность получения концентратов с содержанием алюнита 63,1% при извлечении 83,1%; без применения синтана № 5 полученный концентрат содержал 48,5% алюнита при извлечении 95%.

Жидкое стекло и синтан № 5 обеспечивают улучшение технологических показателей при флотации руды пробы Ж мылом жирнокислотной фракции таллового масла. Полученные концентраты содержат соответственно 51,7 и 47,0% алюнита при извлечении 91—98,6%.

Таблица 26

Результаты флотации галлуазитсодержащей микрокварцевой алунитовой руды различными сорбентами

Тип сорбента и его расход, г/т	Выход концентрата, %	Алунит, %	
		Содержание	Извлечение
Мыло сырого таллового масла — 500	61,8	45,7	88,4
Смесь сырого таллового масла с высшими спиртами (5:1) — 500	57,8	47,4	85,5
Мыло жирнокислотной фракции таллового масла — 1000	54,0	49,7	84,0
Сульфатное мыло — 800	54,4	48,1	81,6
Алкилсульфат натрия — 1000	32,7	52,0	53,1
Кубовые остатки от производства жирных кислот — 1000	36,4	52,5	60,0
Окисленный рисайкл (ОР-100) — 800	65,4	45,0	91,2
Окисленный рисайкл сульфированный (ОРС) — 1200	58,3	44,6	81,4

Синтан № 5 проявляет высокую избирательность действия при флотации руды окисленным рисайклом (ОР-100). При расходе синтана № 5 200 г/т качество концентратов повысилось с 45 до 58,4% при незначительном (на 1—1,5%) повышении извлечения. Жидкое стекло значительно (на 7,8%) повышает качество концентратов, но извлечение алунита при этом снижается с 91,2 до 84,6%.

Существенного влияния на флотацию алунита окисленным рисайклом (ОР-100) время контакта пульпы с сорбентом не оказывает. С увеличением времени контакта с 3 до 10 мин качество концентрата повышается на 2,3% при одновременном снижении извлечения на 1,5%.

Положительным качеством окисленного рисайкла (ОР-100) является незначительная чувствительность его к изменению температуры пульпы. При повышении температуры пульпы с 20 до 35°C содержание алунита в концентрате снизилось с 55,5 до 49,8% при одновременном повышении извлечения с 86 до 91%. Наиболее успешно флотация алунита протекает при 20—25°C.

Плотность пульпы (табл. 27) играет весьма существенную роль в процессе флотации.

Увеличение плотности пульпы при контактировании ее с реагентами от 25 до 35% твердого приводит к увеличению выхода концентрата на 8,4% при одновременном снижении качества концентрата на 4%. Очевидно, при увеличении плотности пульпы повышается концентрация реагента в ней, что приводит к увеличению адсорбции сорбента на поверхности минералов и соответственно растет выход концентрата и увеличивается извлечение алунита в него при некотором снижении качества концентрата. Более высокая плотность пульпы при ее контактировании с реагентами приводит к снижению выхода концентрата при некотором повышении качества. В данном случае, по-видимому, имеет место механическая десорбция сорбента с поверхности минералов и, как следствие, ухудшение показателей флотации. Оптимальной плотностью пульпы при флотации следует считать 22—24% твердого, а при контактировании 35% твердого.

Применение стадиального измельчения с межциклической флотацией (см. рис. 59) обеспечило получение концентрата I с содержанием алунита 67% при извлечении 70% и концентрата II с содержанием алунита 23,4% при извлечении 25%. Объединенный концентрат содержал 44,6% алунита при суммарном извлечении 94,9%. Таким образом, концентраты, полученные по схеме стадиального

Таблица 27

**Результаты флотации алюнитовой руды в зависимости
от плотности пульпы при контактировании и флотации**

Плотность пульпы, при контактиро- вании	% твердого при флотации	Выход кон- центрата, %	Алюнит, %	
			содержание	извлечение
25	22	45,2	54,8	77,5
30	22	50,0	52,1	81,5
35	22	53,6	50,8	85,1
40	22	48,0	52,6	79,0
50	22	43,5	55,0	74,8
35	24	54,8	51,2	87,5
35	27	51,4	53,4	85,6
35	33	70,0	40,9	94,5

измельчения с межцикловой флотацией, практически не отличаются от концентратов, полученных по одностадиальной схеме обогащения.

При флотации руды по принципу непрерывного процесса (см. рис. 57) из руды разновидности Ж получен концентрат с содержанием алюнита 65% при извлечении 89,1%, а из руды пробы 3 с содержанием алюнита 63,7% при извлечении 92,7%. Реагентный режим флотации аналогичен применяемому в открытом цикле: сода 3,6 кг/т, синтан № 5 300 г/т и окисленный рисайкл (ОР-100) 640 г/т.

Разработанные схемы флотации и реагентные режимы были проверены на непрерывной лабораторно-укрупненной установке. По схеме (см. рис. 57) получен концентрат I с содержанием алюнита 72% при извлечении 68,7% и концентрат II с содержанием алюнита 53,4% при извлечении 18,9%. Объединенный концентрат содержит 67% алюнита при суммарном извлечении 87,6%. Измельчение руды проводилось в две стадии до 90% класса минус 0,074 мм. Расход соды составил 3,6 кг/т, синтана № 5 300 г/т и окисленного рисайкла (ОР-100) 1200 г/т, в том числе 200 г/т в операции дофлотации алюнита из промежуточных продуктов.

При обогащении руды (см. рис. 56) получены концентраты с содержанием алюнита 68% при извлечении 86,9%. Расход собирателя в этом случае составил 1000 г/т. Химический анализ концентратов приведен в табл. 28.

На основании данных химического анализа установлено, что концентраты, полученные с дофлотацией алюнита из промежуточных продуктов, по содержанию лимитирующих примесей пригодны для переработки только по «сернокис-

Таблица 28

Химический анализ алюнитовых концентратов

Содержание минералов и компонентов, %					
Алюнит	Каолинит	Al ₂ O ₃ общий	Al ₂ O ₃ алюнитовый	Fe ₂ O ₃	SiO ₂ щелочно- растворимый
60,0	10,0	25,6	22,2	1,9	0,6
64,0	9,0	26,9	23,7	1,9	0,8
65,0	5,8	26,1	24,1	1,8	0,6
70,0	8,0	28,6	25,9	1,8	0,2

«лотной» схеме, а концентраты, полученные по схеме с возвращением промпродуктов в голову основного процесса, удовлетворяют требованиям как «сернокислотной», так и «восстановительной» схем. В первом случае содержание щелочнорастворимого кремнезема в концентрате равно 2,1% и каолинита (галлуазита) 12,3%, а во втором соответственно 0,3 и 5,9%.

Высокое содержание галлуазита и растворимого в щелочах кремнезема в концентрате, полученном с дофлотацией промежуточных продуктов в отдельном цикле (см. рис. 57), имеет место в связи с дополнительной загрузкой в операцию дофлотации окисленного рисайкла (ОР-100) без введения синтана № 5, являющегося весьма эффективным подавителем флотации глинистых минералов, опала и халцедона.

При обогащении галлуазит-микрокварцевой руды (проба И) измельчение руды проводилось до 90% класса минус 0,074 мм. Флотация успешно протекает при $pH=9,6-9,8$, создаваемой содой. В качестве собирателя может быть применен окисленный рисайкл (ОР-100), расходы которого 800—1000 г/т в операции основной флотации обеспечивают получение концентратов с содержанием алюнита 49,3—51% при извлечении 95,6—91%.

Синтетический дубитель как регулятор флотации оказывает существенное влияние на показатели обогащения. При расходе синтана № 5 300 г/т и окисленного рисайкла 800 г/т качество черновых концентратов повышается с 49,3 до 55% при одновременном повышении извлечения с 90,8 до 92,6%.

При осуществлении такого реагентного режима с применением двух перечисток чернового концентрата без дополнительной загрузки реагентов возможно получить концентраты с содержанием алюнита 72,1% при извлечении 77,7%. Потери алюнита имеют место с промежуточными продуктами. При доизмельчении промпродуктов при флотации их в отдельном цикле с дополнительной загрузкой окисленного рисайкла (ОР-100) 200 г/т получен объединенный концентрат с содержанием алюнита 64% при извлечении 88,4%.

Флотация руды по принципу непрерывного процесса по схеме рис. 56 при расходе окисленного рисайкла 800 г/т, соды 5 кг/т и синтана № 5 300 г/т обеспечивает получение концентрата с содержанием алюнита 61,9% при извлечении 85,1%.

Разработанная схема была проверена на непрерывной лабораторно-укрупненной установке с измельчением руды в две стадии до 90% класса минус 0,074 мм и при расходе окисленного рисайкла 800 и 200 г/т в основную и контрольную флотации и синтана № 5 200 г/т в основную и 100 г/т во вторую перечистку. Полученный концентрат содержал 65,8% алюнита при извлечении 85,5%. Общего глинозема в таком концентрате содержится 28,3%, в том числе алюнитового 25,3%, щелочнорастворимого кремнезема 2,2%, окислов железа 1,1%, галлуазита 9%.

При обогащении каолинит-микрокварцевой алюнитовой руды (проба К) Береговского месторождения (Добросельский участок) руда измельчалась до 95% класса минус 0,074 мм без реагентов с последующей флотацией алюнита собирателями жирнокислотного типа в содовой среде (Андреев, Быков и др., 1966).

Наиболее высокое качество концентратов в операции основной флотации (табл. 29) получено при использовании в качестве собирателя окисленного рисайкла (ОР-100), с ОР-100 также получено и наиболее высокое извлечение алюнита в концентрат.

Удовлетворительные результаты также получены и со смесью сульфатного мыла с алкилсульфатом натрия. Мыло таллового масла и сульфатное мыло обеспечивают высокое извлечение алюнита в концентрат, но качество концентрата при этом весьма низкое. Эти реагенты обладают повышенными пенообразующими свойствами, и при наличии в руде значительных количеств глинистых минералов образуется весьма обильная и устойчивая пена, что приводит к выносу в пенный продукт наряду с алюнитом и минералов пустой породы. Образование обильной и устойчивой пены приводит к нарушению и перечисточных операций, что отрицательно сказывается на результатах доводки черновых концентратов.

Таблица 29

**Результаты основной флотации алюнита
из руды каолинит-микрокварцевой разновидности**

Тип собираителя и его расход, г/т	Выход концентрата, %	Алюнит, %	
		содержание	извлечение
Мыло сырого таллового масла — 600 . . .	75,0	37,0	95,6
Мыло жирнокислотной фракции таллового масла — 900	70,2	38,6	93,2
Сульфатное мыло — 500	75,0	37,5	96,5
Смесь сульфатного мыла с алкилсульфатом натрия (9 : 1) — 500	71,2	39,0	95,8
Окисленный рисайкл сульфированный (OPC) — 1200	67,8	39,1	91,2
OPC — 400 и сырое талловое масло — 400	70,7	37,4	91,2
Окисленный рисайкл (OP-100) — 640	69,8	40,3	96,6

Качество черновых концентратов может быть повышенено путем применения регуляторов флотации: жидкого стекла и синтана № 5 (табл. 30).

Синтан № 5 и жидкое стекло оказывают положительное влияние на флотацию алюнитовой руды каолинит-микрокварцевой разновидности окисленным рисайклом (OP-100) и мылом жирнокислотной фракции таллового масла. Получ-

Таблица 30*

**Результаты обогащения каолинит-микрокварцевой руды
с применением регуляторов флотации**

Тип собираителя и его расход, г/т	Выход концентрата, %	Алюнит, %		Регулятор и его расход, г/т
		содержание	извлечение	
Сульфатное мыло — 800 . . .	57,7	45,5	90,4	Жидкое стекло 400
Смесь сульфатного мыла с алкилсульфатом натрия (9 : 1) — 1000	58,8	46,6	95,6	Жидкое стекло 400
Мыло сырого таллового масла — 600	60,7	40,8	85,6	Жидкое стекло 200
Мыло жирнокислотной фракции таллового масла — 1000	51,8	57,7	90,7	Жидкое стекло 400
OPC — 1000	35,8	62,9	77,5	Жидкое стекло 400
OPC — 500 и сырое талловое масло — 500	47,5	52,4	85,7	Жидкое стекло 200
Окисленный рисайкл (OP-100) — 640	46,6	54,9	88,4	Жидкое стекло 400
Окисленный рисайкл (OP-100) — 640	38,0	62,4	81,7	Синтан № 5 200
Окисленный рисайкл (OP-100) — 720	55,0	52,0	95,2	Синтан № 5 50

ченные концентраты содержат от 51,5 до 62,4% алюнита при извлечении от 90,7 до 95,2%.

Жидкое стекло во всех случаях приводит к повышению качества концентратов, но при одновременном значительном снижении извлечения за счет подавления наряду с минералами пустой породы и алюнита.

При флотации руды по схеме рис. 59 получен концентрат I с содержанием алюнита 64,5% при извлечении 27% и концентрат II с содержанием алюнита 59% при извлечении 59%. Объединенный концентрат содержит 60,8% алюнита при суммарном извлечении 86%. Флотация проводилась в содовой среде (400 г/т) в присутствии жидкого стекла 400 г/т при расходе окисленного рисайкл в первой алюнитовой флотации 240 г/т и во второй 640 г/т с дополнительной загрузкой жидкого стекла 200 г/т.

При флотации руды по принципу непрерывного процесса (см. рис. 57) получен алюнитовый концентрат с содержанием 60% алюнита при извлечении 85,8%. Расход соды составил 750 г/т, жидкого стекла 400 г/т и окисленного рисайкл (ОР-100) 660 г/т.

Содержание общего глинозема в таком концентрате составило 25,1%, в том числе алюнитового 22,2%, растворимого в щелочах кремнезема 1,7%, окислов железа 0,8% и каолинита 7,4%. Концентраты пригодны для переработки их как по «сернокислотной», так и по «восстановительной» схемам.

В табл. 31 приведены сводные данные по результатам обогащения всех разновидностей алюнитовых руд микрокварцевого типа, а также в оптимальных режимах флотации приведены расходы флотационных реагентов.

Данные, приведенные в табл. 31, показывают, что концентраты, полученные из руды проб Е и И, по содержанию вредных примесей (глинистых минералов и щелочно-растворимых форм кремнезема) пригодны для переработки только по «сернокислотной» схеме, остальные разновидности микрокварцевых руд могут успешно перерабатываться как по «сернокислотной», так и «восстановительной» схемам химико-металлургического передела.

Обогащение опаловых алюнитовых руд

Из алюнитовых руд опалового типа исследовались руды собственно опаловые, галлуазитсодержащая опаловая разновидность и галлуазит-опаловая разновидность.

Обогащение руд собственно опалового типа проводилось при измельчении руды до 90% класса минус 0,074 мм в среде едкого натра (Андреев, Быков и др., 1966). Сода, как регулятор среды при обогащении опаловых руд, оказалась малоэффективной. Для подавления флотации опала целесообразно применение более сильной щелочи при загрузке ее в измельчение.

При флотации руды были испытаны: мыло сырого таллового масла, сульфатное мыло, кубовые остатки от производства синтетических жирных кислот, окисленный рисайл (ОР-100), окисленный рисайл сульфированный (ОРС) и мыло жирнокислотной фракции таллового масла (табл. 32).

Изученные собиратели по эффективности действия могут быть расположены в следующий убывающий ряд: смесь сульфатного мыла с алкилсульфатом натрия (9 : 1), кубовые остатки от производства синтетических жирных кислот, окисленный рисайл (ОР-100), олеиновая кислота, мыло жирнокислотной фракции таллового масла, сырое талловое масло, сульфатное мыло и окисленный рисайл сульфированный (ОРС).

Наиболее высокое качество концентратов получено при использовании в качестве собирателя олеиновой кислоты, кубовых остатков, мыла жирнокислотной фракции таллового масла и окисленного рисайкл (ОР-100), а более низкими собирательными свойствами обладает мыло сырого таллового масла.

Жидкое стекло при флотации руды собственно опалового типа существенного влияния на результаты обогащения не оказывает: незначительно улучшается качество концентратов (на 1—1,5%) при практически неизменном извлечении.

Таблица 31

Технологические показатели обогащения алюнитовых руд микрокварцевого типа

Показатели обогащения и реагенты	Разновидности микрокварцевых алюнитовых руд									
	А	Б	В	Г	Д	Е	Ж	З	И	К
Содержание алюнита в руде, %	27	36	32	45	45	32,0	32,0	35	32	30
Выход концентрата, %	30,7	50,0	38,5	61,5	61,0	36,8	44,0	44,7	44	41,5
Содержание алюнита в концентрате, %	72,1	66,0	73,1	68,0	61,0	72,5	65,0	68,0	64,0	60,0
Извлечение, %	82,0	91,5	87,7	93,0	83,6	85,6	89,1	86,9	88,0	85,8
Содержание Al_2O_3 в концентрате, %	27,9	25,2	29,2	27,2	22,9	26,8	26,1	27,2	17,6	25,1
Окислов железа, %	2,1	2,0	3,1	1,8	1,1	1,0	1,8	1,5	1,1	0,8
Растворимого в щелочах кремнезема, %	0,8	1,4	0,3	0,4	1,0	2,5	0,6	0,3	2,2	1,7
(5K+G), %	7,8	9,7	6,9	7,1	5,9	17,7	9,8	7,4	20,0	15,9
Сода, kg/m^3	5	4	2	3,6	2	1,5	5	5	5	0,4
Окисленный рисайкл (OP-100)	0,4	1,0	—	1,2	0,6	—	0,64	1,0	1,0	0,88
Жирнокислотная фракция таллового мыла, g/m^3	—	—	0,35	—	—	0,25	—	—	—	—
Синтетический дубитель, синтан № 5, g/m^3	0,2	0,2	—	0,2	—	—	0,3	0,3	0,3	—
Жидкое стекло, g/m^3	—	—	0,24	—	—	0,22	—	—	—	0,6
Схема обогащения (рис.)	43	43	46	43	—	46	44	44	43	44

Повышение качества черновых алюнитовых концентратов проводилось путем применения перечистных операций как с дополнительной загрузкой реагентов, так и без реагентов (табл. 33).

Перечистки черновых концентратов наиболее успешно протекают при использовании в качестве собирателей кубовых остатков от производства синтетических жирных кислот, смеси сульфатного мыла с алкилсульфатом натрия (9 : 1) и мыла сырого таллового масла. С этими собирателями с применением одной или двух перечисток получены концентраты с содержанием алюнита 52,1—53,6% при извлечении 82—86%. Наиболее слабыми реагентами для флотации собственно опаловой разновидности алюнитовых руд являются окисленный рисайкл сульфированный (OPC) и окисленный рисайкл (OP-100).

Содержание алюнита в промежуточных продуктах достигает 28—36% при потерях до 15%, что должно быть устранено при флотации руды по принципу непрерывного процесса. При флотации руды по схеме рис. 56 при измельчении руды до 90% класса минус 0,074 mm в среде едкого натра (2 kg/t) и расходе окисленного рисайкла (OP-100) в основную флотацию 800, контрольную флотацию 240 и в первую перечистку 160 g/t и жидкого стекла в первую перечистку

Таблица 32

**Результаты основной флотации алюнитовой руды
составленно опалового типа различными собирателями**

Тип собирателя и его расход, г/т	Выход концентрата, %	Алюнит, %	
		содержание	извлечение
Олеиновая кислота — 600	66,3	48,4	84,2
Мыло сырого таллового масла — 400 . . .	58,9	46,7	82,2
Мыло жирнокислотной фракции таллового масла — 750	74,2	44,5	87,1
Сульфатное мыло — 1100	73,0	43,8	89,6
Смесь сульфатного мыла с алкилсульфатом натрия (9 : 1) — 1100	78,3	43,0	95,5
Кубовые остатки жирных кислот — 3100 . . .	68,0	46,9	90,3
Окисленный рисайкл сульфированный (OPC) — 2000	89,0	40,2	95,2
Окисленный рисайкл (OP-100) — 1200	68,3	46,6	87,0

Таблица 33

Результаты доводки черновых концентратов, полученных из собственно опаловых алюнитовых руд

Тип собирателя и его расход, г/т	Выход концентрата, %	Алюнит, %		Условия доводки
		содержание	извлечение	
Мыло сырого таллового масла — 600	61,5	52,1	82,7	Две перечистки без реагентов To же
Сульфатное мыло — 1100	47,5	52,2	76,4	
Кубовые остатки жирных кислот — 3100	58,1	52,1	86,0	Одна перечистка без реагентов
Окисленный рисайкл (OP-100) — 1200	58,3	50,4	80,4	Одна перечистка с жидким стеклом 100 г/т
Окисленный рисайкл сульфированный (OPC) — 2400	50,7	50,3	75,3	To же, 200 г/т
Смесь сульфатного мыла с алкилсульфатом натрия (9 : 1) — 2100	56,1	53,6	82,0	Две перечистки во 2-ю перечистку, жидкое стекло 100 г/т

100 г/т получен концентрат с содержанием алюнита 61,5% при извлечении 87,5%. Содержание глинозема составляет 25,8%, суммы щелочей 6,8%; 2,1% окислов железа; 13,2% щелочнорастворимого кремнезема и 6% галлузита. Такие концентраты по содержанию щелочнорастворимого кремнезема не могут перерабатываться по «восстановительной» схеме и пригодны только для переработки их по «сернокислотной» схеме химико-металлургического передела.

Опаловые галлуазитсодержащие алюнитовые руды (проба П) перед флотацией должны измельчаться до 90—95% класса минус 0,074 мм. Алюнит в этом случае флотируется в основном в виде агрегатов, сцепленных опалом и галлуазитом. Содержание алюнита в таких агрегатах составляет до 80%. При флотации использовались собиратели жирнокислотного типа (табл. 34).

Таблица 34

Результаты флотации галлуазитсодержащей опаловой руды различными собирателями

Тип собирателя и его расход, г/т	Выход концентрата, %	Алюнит, %	
		содержание	извлечение
Мыло сырого таллового масла — 1000	76,0	40,0	93,0
Мыло жирнокислотной фракции таллового масла — 1000	78,0	38,5	94,5
Сульфатное мыло — 600	86,6	35,7	94,4
Смесь сульфатного мыла с высшими спиртами (1 : 1) — 3000	81,0	41,3	96,7
Смесь сульфатного мыла с алкилсульфатом натрия (9 : 1) — 3100	63,0	44,0	84,7
Кубовые остатки производства жирных кислот — 2750	74,0	40,2	89,8
Окисленный рисайкл сульфированный (OPC) — 1200	54,5	43,6	74,5
OPC — 1200 и талловое масло — 600	71,8	40,0	91,4
Олеиновая кислота — 1000	62,5	43,8	85,6

Из табл. 34 видно, что все испытанные реагенты могут быть применены для флотации алюнитовой руды данной разновидности. Наиболее высокие показатели получены со смесью сульфатного мыла с алкилсульфатом натрия (9 : 1), олеиновой кислотой, OPC, смесью сульфатного мыла с высшими спиртами (1 : 1) и OP-100.

Применение регуляторов флотации (жидкое стекло и синтетические дубители) не дает сколько-нибудь существенного улучшения показателей обогащения. Качество концентратов может быть повышенено на 2—3% при незначительном повышении извлечения.

Некоторое повышение качества концентрата может быть получено при флотации руды окисленным рисайклом (OP-100) 720 г/т с одной перечисткой чернового концентрата с загрузкой в перечистку синтана № 5 100 г/т. Полученный концентрат содержит 60,5% алюнита при извлечении 81%.

Флотация руды по принципу непрерывного процесса (см. рис. 56) показала на возможность получения концентратов с содержанием алюнита 55% при извлечении 86,1%. Руда измельчилась в среде едкого натра (2 кг/т) до 90% класса минус 0,074 мм. Расход окисленного рисайкла (OP-100) 720 г/т и синтана № 5 в перечистку 100 г/т. В контрольную флотацию загружался окисленный рисайкл (OP-100) 240 г/т. Концентрат содержал 25,5% общего глинозема, в том числе 20,5% алюнитового, 18,9% щелочнорастворимого кремнезема, 1,5% окислов железа и 13,5% галлуазита. Концентрат может перерабатываться только по «сернокислотной» схеме.

Флотация галлуазит-опаловой разновидности алюнитовых руд (проба Р). Как отмечалось, характерной особенностью алюнита в руде галлуазит-опалового типа является наличие крупных стяжений, где он присутствует в виде сростков с опалом и галлуазитом. Содержание алюнита в стяже-

ниях достигает 75—80%, что позволяет в процессе обогащения применить сравнительно грубый помол (70—75% класса минус 0,074 мм), обеспечивающий получение алюнитовых концентратов с высоким содержанием алюнита. Руда бедная. Содержание алюнита в ней около 20%.

Измельчение руды перед флотацией проводилось в среде едкого натра (2 кг/т) при pH=9,8—10 (Андреев, Быков и др., 1966).

В результате исследований установлено (табл. 35), что мыло жирнокислотной фракции таллового масла и смесь кубовых остатков с высшими спиртами

Таблица 35

Результаты основной флотации галлуазит-опаловой руды различными собирателями

Тип собирателя и его расходы, г/т	Выход концентрата, %	Алюнит, %	
		содержание	извлечение
Олеиновая кислота — 800	53,0	33,2	88,0
Мыло сырого таллового масла — 600 . . .	49,7	31,6	73,8
Мыло жирнокислотной фракции таллового масла — 1400	47,9	39,0	93,1
Сульфатное мыло — 1000	55,8	34,5	96,5
Смесь сульфатного мыла с алкилсульфатом натрия (9 : 1) — 2000	67,2	29,3	97,5
Кубовые остатки от производства жирных кислот высшими спиртами (20 : 1)—3000 . . .	40,5	43,2	89,5
Окисленный рисайкл (OP-100) — 1080 . . .	57,7	32,0	92,6

(20 : 1) обеспечивают получение наиболее высоких технологических показателей обогащения (высшие спирты применялись как средство для предотвращения пенообразования).

Мыло сырого таллового масла и олеиновая кислота являются слабыми собирателями при флотации галлуазит-опаловой разновидности руды.

В качестве регулятора флотации может быть успешно применен синтан № 5 при использовании в качестве собирателя окисленного рисайкла (OP-100). При практически одинаковом качестве концентратов извлечение с применением синтана № 5 повышается на 18—20% по сравнению с жидким стеклом.

По схеме стадиального измельчения руды с межциклической флотацией, предусматривающей измельчение руды до 70% класса минус 0,074 мм в среде едкого натра (2 кг/т) с последующей флотацией алюнита кубовыми остатками от производства синтетических жирных кислот (2 кг/т) в присутствии жидкого стекла 50 г/т, получен концентрат I с содержанием алюнита 57,6% при извлечении 9,9%. Концентрат II содержит 43% алюнита при извлечении 55,1%. Расход кубовых остатков во второй алюнитовой флотации 500 г/т. Хвосты второй алюнитовой флотации доизмельчались до 85% класса минус 0,074 мм и флотировались кубовыми остатками (1 кг/т). Концентрат III содержал 21% алюнита при извлечении 20,2%. Объединенный концентрат содержит 44,2% алюнита при суммарном извлечении 85,2%. При обогащении руды по двухстадиальной схеме концентрат содержит 43% алюнита при извлечении 83,9%.

Доводка черновых концентратов проводилась путем применения перечистных операций. Результаты приведены в табл. 36.

При флотации руды с сульфатным мылом возможно получение концентратов с содержанием алюнита 53% при извлечении 88,1%, при использовании сырого таллового мыла с загрузкой в третью перечистку синтана № 5 50 г/т содержание алюнита в концентрате составило 59% при извлечении 88,6%.

Наиболее высокие показатели обогащения получены при флотации руды смесью сульфатного мыла с алкилсульфатом натрия (9 : 1) с четырьмя перечист-

Таблица 36

**Результаты доводки черновых алюнитовых концентратов,
полученных из руды галлузит-опаловой разновидности**

Тип собираителя и его расход, г/т	Выход концентрата, %	Алюнит, %		Условия доводки концентратов
		содержание	извлечение	
Сульфатное мыло — 2100	33,3	53,0	88,1	Две перечистки без реагентов
Мыло сырого таллового масла — 600	30,1	59,0	88,6	Три перечистки в 3-ю перечистку синтан № 5 50 г/т
Смесь сульфатного мыла с алкилсульфатом натрия (9 : 1) — 2100	32,6	56,0	91,3	Четыре перечистки во 2-ю перечистку синтан № 5 100 г/т
То же	26,7	64,0	85,3	

ками чернового концентрата с загрузкой в четвертую перечистку синтана № 5 100 г/т. Концентраты содержат 64% алюнита при извлечении 85,3%. Содержание глинозема 27,6%, в том числе 23,7% алюнитового, 17% растворимого в щелочах кремнезема, 0,6% окислов железа и 11,3% галлузита.

В табл. 37 приведены сводные результаты по обогащению алюнитовых руд.

Данные, приведенные в табл. 37, показывают, что все полученные концентраты содержат большие количества минералов щелочнорастворимого кремнезема и глинистых минералов и могут быть переработаны только по «сернокислотной» схеме химико-металлургического передела.

На рис. 60 приведены графики, на которых указаны зависимости содержания щелочнорастворимого кремнезема в концентрате от содержания его в исходной руде; графики построены по результатам, полученным при технологических исследованиях алюнитовых руд месторождений Закарпатья.

Прямая (1) относится к результатам, полученным авторами в Институте минеральных ресурсов, а прямая (2) построена на основании данных, полученных в Институте Механобр В. Г. Бахтеевой.

Видно, что по схемам флотации, разработанным в Институте минеральных ресурсов, кондиционные по содержанию щелочнорастворимого кремнезема концентраты могут быть получены при содержании щелочнорастворимого кремнезема в исходной руде не более 12—13%, а по технологии, разработанной в Механобре, не более 8—9%.

Пиритсодержащие алюнитовые руды

При обогащении алюнитовой руды пиритсодержащей разновидности (проба С) для выделения пирита флотационным методом применялся бутиловый ксантофенат калия в присутствии медного купороса. Вспениватель — сосновое масло. Руда измельчалась до 95—96% класса минус 0,074 мм. При расходе медного купороса 200 г/т, бутилового ксантофената калия 200 г/т и соснового масла 60 г/т удается выделить в пенный продукт 52% пирита при содержании его 31,4%. Потери алюнита с пиритным продуктом при этом составили 41%. В дальнейших исследованиях пирит в самостоятельный продукт не выделялся.

Перед алюнитовой флотацией руда измельчалась до 90% класса минус 0,074 мм в содовой среде (5 кг/т).

Таблица 37

Технологические показатели обогащения опаловых алюнитовых руд и расходы флотационных реагентов

Показатели обогащения и наименование реагентов	Разновидности руд		
	Л	П	Р
Содержание алюнита в руде, %	39,0	36,0	20,0
Выход концентратов, %	51,2	46,6	26,7
Содержание алюнита в концентрате, %	61,5	60,5	64,0
Извлечение алюнита в концентрате, %	87,5	81,0	85,3
Содержание в концентрате, %			
Глиноzemа	25,8	26,1	27,6
Окислов железа	2,1	1,5	0,6
Щелочнорастворимого кремнезема	13,2	13,3	17,0
Глинистых минералов	6,0	10,8	11,3
(5K+Г)	72,0	77,3	96,3
Расходы флотореагентов			
Едкий натр, кг/т	2,0	2,0	2,0
Окисленный рисайкл (ОР-1000)	1 200	720	—
Сульфатное мыло	—	—	2000
Алкилсульфат натрия	—	—	100
Синтан № 5	—	—	100
Жидкое стекло	100	—	—
Схема флотации (рис.)	43	48	48

Пиритсодержащая руда наиболее успешно флотируется окисленным рисайклом сульфирированным (ОРС). Качество концентратов достигает 45,6% в основной флотации при высоком извлечении (90,2%).

Удовлетворительные результаты получены также с мылом жирнокислотной фракции таллового масла и окисленным рисайклом (табл. 39).

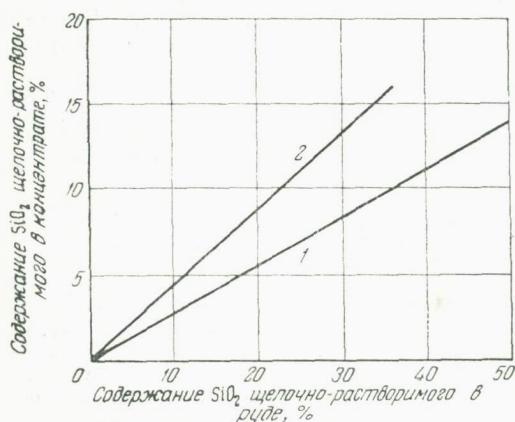


Рис. 60. Зависимость содержания щелочнорастворимого кремнезема в концентрате от содержания его в исходной руде

В случае, если измельчение проводить без реагентов, а соду загружать в основную флотацию, то применение ОРС обеспечивает получение концентратов с содержанием алюнита 54,5% при извлечении 88,5%.

Жидкое стекло при флотации пиритсодержащей руды ОРС приводит к некоторому повышению качества концентратов, но при заметном снижении извлечения. Жидкое стекло значительно ухудшает показатели обогащения при флотации руды с мылом жирнокислотной фракции таллового масла. Синтан № 5 также оказался малоэффективным регулятором. При флотации руды с

Таблица 38

Результаты основной флотации алюнитовой пиритсодержащей руды различными сорбентами

Тип сорбента и его расход, г/т	Выход концентрата, %	Алюнит, %	
		содержание	извлечение
Мыло жирнокислотной фракции таллового масла — 600	64,3	37,4	92,5
Окисленный рисайкл (ОР-100) — 400	61,0	39,1	91,8
Окисленный рисайкл сульфированный (ОРС) — 1500	51,5	45,6	90,2

окисленным рисайклом (ОР-100) 400 г/т в присутствии синтана № 5 200 г/т получен черновой концентрат с содержанием алюнита 50% при извлечении 92%. В этих же условиях жидкое стекло (400 г/т) обеспечивает возможность получения концентратов с содержанием алюнита 46,8% при извлечении 93,7%.

Доводка черновых концентратов путем применения перечисток оказалась также малоэффективной.

В результате исследований установлена возможность получения алюнитовых концентратов с содержанием алюнита 54—54,5% при извлечении 88,5—87,6%. Содержание пирита в таком концентрате составляет 6,2—6,5%, глинистых минералов 0,9—1,2%, щелочнорастворимого кремнезема 0,5%, глинозема 20,5%, оксида железа 0,6—0,7%.

Более богатая по содержанию алюнита пиритсодержащая руда (содержание алюнита 36%) при флотации окисленным рисайклом (ОР-100) 1200 г/т обеспечила получение концентрата с содержанием алюнита 43,6% при извлечении всего 69%. Расход соды составил 6 кг/т. Синтан № 5 в данном случае не оказал существенного влияния на показатели флотации. Увеличение расхода соды до 10 кг/т дает возможность получить концентраты с содержанием алюнита 54,6% при извлечении 80,4%.

Окисленный рисайкл сульфированный также оказался малоэффективным сорбентом. При расходе его 2 кг/т получены концентраты с содержанием алюнита 54—55% при извлечении 76—78%. Более высокие показатели получены с мылом сырого таллового масла (400 г/т) при флотации руды в содовой среде (10 кг/т). Полученный концентрат содержал 57% алюнита при извлечении 88,4%.

Сравнительно высокие показатели обогащения могут быть получены при использовании фосфорорганических сорбентов эстафет 7-Д. При его расходе 1000 г/т получен концентрат с содержанием алюнита 63,5% при извлечении 83,5%.

Таким образом, из всех изученных разновидностей и типов алюнитовых руд наиболее упорными являются пиритсодержащие руды, из которых получены концентраты самого низкого качества и при сравнительно невысоком извлечении.

На основании проведенных исследований по обогащению алюнитовых руд Закарпатья можно сделать ряд выводов.

1. Из исследованных разновидностей наиболее легко обогащимися являются микр кварцевые руды. Необходимой степенью измельчения руды перед обогащением является 85—90% класса минус 0,074 мм. Флотацию необходимо проводить в содовой среде при pH=9,2—9,8. Наиболее перспективным сорбентом является окисленный рисайкл (ОР-100). Положительное влияние на результаты флотации оказывает синтетический дубитель синтан № 5, который необходимо вводить как в основную флотацию, так и в перечистные операции.

По разработанной технологии были получены концентраты, которые содержали 60—73,1% алюнита при извлечении 93—82%. По содержанию вредных примесей эти продукты могут быть переработаны как по «восстановительной», так и по «сернокислотной» схемам химико-металлургического передела.

2. Оптимальные условия для флотации алюнитовых руд опалового типа создаются в среде едкого натра ($\text{pH}=9,2\text{--}9,8$). Руду перед флотацией необходимо измельчить до 90—95% класса минус 0,074 мм. В качестве сорбентов могут быть использованы смесь сульфатного мыла с алкилсульфатом натрия в соотношении 9:1 и окисленный рисайкл (ОР-100).

Синтан № 5 оказывается более эффективным средством для снижения содержания щелочиорасторимых минералов в концентрате, чем жидкое стекло.

Полученные по разработанной технологии концентраты по содержанию алюнита и вредных примесей (опал, халцедон, глинистые минералы) пригодны для переработки их по «сернокислотной» схеме.

3. Наиболее труднообогатимыми являются пиритсодержащие алюнитовые руды. Необходимой степенью измельчения для этих руд является 95—96% класса минус 0,074 мм. Лучшие результаты флотации получены при использовании в качестве сорбента сырого таллового масла при повышенных расходах соды (до 10 кг/т). Более перспективными являются фосфороганические сорбенты типа эстафатов.

Полученные концентраты могут быть переработаны как по «восстановительной», так и по «сернокислотной» схемам переработки.

4. На показатели обогащения исследованных разновидностей алюнитовых руд большое влияние оказывают содержание алюнита в исходном продукте, размер зерен алюнита и сопутствующих минералов, содержание в руде вредных примесей и др.

Изучение процесса обезвоживания алюнитовых концентратов и возможности использования оборотных вод

Процессы обезвоживания (сгущение и фильтрация) являются важной составной частью технологии переработки полезных ископаемых. В настоящее время имеется тенденция к увеличению удельного веса процесса сгущения по сравнению с другими процессами обезвоживания. Обычно стремятся по возможности большее количество жидкости удалить сгущением, как наиболее дешевой операцией с тем, чтобы уменьшить количество материала, поступающего на более дорогую операцию — фильтрацию.

Сгущение концентратов применяют практически на всех обогатительных фабриках. В цветной металлургии интенсификация процессов обезвоживания приобретает особо важное значение при большом тонnage получаемых концентратов. К такому типу полезных ископаемых относятся в первую очередь алюнитовые руды, содержание алюнита в которых колеблется от 30 до 50%, а выход концентрата достигает 60% от руды. Учитывая большую мощность предприятий, перерабатывающих глиноземсодержащее сырье, интенсификация процессов сгущения приобретает исключительно большое значение. Важность изучения интенсификации процесса сгущения определяется также и тем, что алюнитовые руды являются весьма тонковрапленными и требуется очень тонкое (до 90—95% класса минус 0,074 мм) их измельчение перед флотацией. Высокая тонкость материала, весьма низкий удельный вес алюнита и минералов вмещающих пород ($2,6\text{--}2,8 \text{ г}/\text{см}^3$) создают очень вязкую и устойчивую суспензию, скорость осаждения минеральных частиц из которой весьма мала, что приводит к большим капиталовложениям и высоким эксплуатационным расходам, поскольку поведение тонких частиц, как правило, определяет производительность обезвоживающего оборудования. Следует также отметить, что в алюнитовых рудах, а соответственно, и в концентратах содержится значительное количество глинистых минералов (каолинита и галлуазита), значительно осложняющих процессы обезвоживания.

Очистке сточных вод перед сбросом в водоемы, а также изучению возможности использования оборотных вод в процессах обогащения в настоящее время

уделяется исключительно большое внимание как на промышленных предприятиях, так и в научно-исследовательских организациях. Использование оборотных вод приводит к значительному снижению стоимости переработки руд как за счет снижения расхода свежей воды, так и в результате значительного снижения расхода флотационных реагентов за счет их остаточной концентрации в оборотных водах. Возможность использования оборотных вод без предварительной их очистки от вредных примесей (нежелательных или вредных для обогатительного процесса остаточных концентраций флотационных реагентов) исключает необходимость строительства дорогостоящих очистных сооружений. В этом случае при очистке вод потребуется удаление только взвешенных твердых частиц, что обычно осуществляется в хвостохранилищах.

Сгущение алюнитовых концентратов

Одним из основных способов ускорения процессов обезвоживания является коагуляция и флокуляция, сущность которых достаточно подробно изложена в работе С. Ф. Кузькина и В. П. Небера (1963) и в настоящей работе не рассматривается. Коагуляция и флокуляция вызываются введением в суспензию неорганических (соли, кислоты, основания) или органических высокомолекулярных соединений типа крахмала, желатины, поликариламида и т. п. (Кузькин, Небера, 1963; Лившиц и Габриэлова, 1957; Баротицкая, 1961; Каминский и Соколова, 1958).

Объектом наших исследований являлся алюнитовый концентрат следующего дисперсионного состава (табл. 39).

Приведенная в табл. 39 ситовая характеристика алюнитового концентрата показывает, что 88% продукта представлено классом минус 0,074 мм, а 31,4% материала — мельче 0,01 мм.

В минералогическом отношении алюнитовый концентрат представлен на 55—70% алюнитом, 10—14% глинистыми минералами (каолинитом или галлуазитом), 1—3% опалом, 1—3% гидроксилами железа и на 10—15% кварцем.

Характеристику устойчивости суспензий и влияние различных реагентов на нее можно определить изучая качественные изменения, происходящие с суспензией: степень агрегации частиц, скорость осаждения агрегатов, прозрачность осветленной жидкой фазы, объем получаемого за определенный промежуток времени осадка или твердой фазы (Кузькин, Небера, 1963).

Нами изучение скорости осаждения минеральных частиц проводилось в стеклянном цилиндре диаметром 48 мм. Определялась высота осветленного столба жидкости за определенные промежутки времени отстаивания, а скорость осаждения частиц определялась как частное от деления прозрачной части столба жидкости на время отстаивания (в см/мин).

На рис. 61 показано изменение скорости осаждения твердых частиц суспензии алюнитового концентрата в зависимости от плотности пульпы и солевого состава воды. С увеличением плотности пульпы резко снижается скорость осаждения частиц. Так, при увеличении плотности пульпы с 10 до 20% твердого сколько осаждения частиц снизилась с 2,7 до 0,9 см/мин при использовании технологической (водопроводной) воды и с 4,5 до 2 см/мин в случае использования дистиллированной воды (кривая 2).

Симферопольская технологическая вода содержит катионов: кальция 65 мг/л, магния 10 мг/л, суммы катионов натрия и калия 80 мг/л; всего сумма

Сгущение алюнитовых концентратов

Одним из основных способов ускорения процессов обезвоживания является коагуляция и флокуляция, сущность которых достаточно подробно изложена в работе С. Ф. Кузькина и В. П. Небера (1963) и в настоящей работе не рассматривается. Коагуляция и флокуляция вызываются введением в суспензию неорганических (соли, кислоты, основания) или органических высокомолекулярных соединений типа крахмала, желатины, поликариламида и т. п. (Кузькин, Небера, 1963; Лившиц и Габриэлова, 1957; Баротицкая, 1961; Каминский и Соколова, 1958).

Объектом наших исследований являлся алюнитовый концентрат следующего дисперсионного состава (табл. 39).

Приведенная в табл. 39 ситовая характеристика алюнитового концентрата показывает, что 88% продукта представлено классом минус 0,074 мм, а 31,4% материала — мельче 0,01 мм.

В минералогическом отношении алюнитовый концентрат представлен на 55—70% алюнитом, 10—14% глинистыми минералами (каолинитом или галлуазитом), 1—3% опалом, 1—3% гидроксилами железа и на 10—15% кварцем.

Характеристику устойчивости суспензий и влияние различных реагентов на нее можно определить изучая качественные изменения, происходящие с суспензией: степень агрегации частиц, скорость осаждения агрегатов, прозрачность осветленной жидкой фазы, объем получаемого за определенный промежуток времени осадка или твердой фазы (Кузькин, Небера, 1963).

Нами изучение скорости осаждения минеральных частиц проводилось в стеклянном цилиндре диаметром 48 мм. Определялась высота осветленного столба жидкости за определенные промежутки времени отстаивания, а скорость осаждения частиц определялась как частное от деления прозрачной части столба жидкости на время отстаивания (в см/мин).

На рис. 61 показано изменение скорости осаждения твердых частиц суспензии алюнитового концентрата в зависимости от плотности пульпы и солевого состава воды. С увеличением плотности пульпы резко снижается скорость осаждения частиц. Так, при увеличении плотности пульпы с 10 до 20% твердого сколько осаждения частиц снизилась с 2,7 до 0,9 см/мин при использовании технологической (водопроводной) воды и с 4,5 до 2 см/мин в случае использования дистиллированной воды (кривая 2).

Симферопольская технологическая вода содержит катионов: кальция 65 мг/л, магния 10 мг/л, суммы катионов натрия и калия 80 мг/л; всего сумма

Таблица 39

Дисперсионный состав
алунитовых концентратов

Классы крупности, мм	Выход, %
+0,1	1,2
-0,1+0,074	10,8
-0,074+0,060	8,0
-0,060+0,044	11,6
-0,044+0,030	12,0
-0,030+0,020	12,0
-0,020+0,010	13,0
-0,010+0,005	15,3
-0,005+0,000	16,1

катионов составляет 155 мг/л; анионов: бикарбоната 215 мг/л, хлора 16 мг/л, сульфат-ионов 155 мг/л и карбонатных ионов 15 мг/л; всего анионов 400 мг/л; общая сумма ионов составляет 555 мг/л. Следует отметить, что жесткость симферопольской воды весьма непостоянна и колеблется в зависимости от времени года и количества выпадающих осадков. Так, содержание катионов кальция колеблется от 40 до 120 мг/л, в среднем составляя 65—70 мг/л. Промышленные воды Закарпатья по своему солевому составу весьма близки к симферопольской воде.

Наличие в технологической воде солей жесткости приводит к весьма заметному снижению скорости осаждения супспензии. Так, при плотности пульпы 20% твердого (фактическая плотность алюнитового концентрата, поступающего на сгущение) скорость осаждения твердых частиц уменьшается с 2 до 0,9 см/мин, т. е. в два с лишним раза по сравнению с дистиллированной водой.

С целью увеличения скорости осаждения твердых частиц из

супспензии алюнитового концентрата были применены кальцинированная сода, известь, поваренная соль, серная кислота и высокомолекулярный флокулянт — полиакриламид (ПАА). В табл. 40 приведены данные по влиянию неорганических соединений (каогулянтов) на скорость осаждения алюнитовой супспензии.

В результате проведенных исследований установлено, что для интенсификации процесса сгущения алюнитового концентрата неорганические каогулянты (кальцинированная сода, известь и поваренная соль) не могут быть рекомендованы, так как они практически не оказывают сколько-нибудь существенного влияния на скорость осаждения супспензии.

В случае использования кальцинированной соды и извести при их концентрации 20 мг/л (100 г/т концентрата) наступает заметное снижение скорости

Таблица 40

Скорость осаждения алюнитовой супспензии
в зависимости от типа и расхода каогулянтов

Расход каогулянтов		Скорость осаждения супспензии, см/мин					Примечание
г/т	мг/л	H ₂ SO ₄	NaCl	Na ₃ CO ₃	CaO		
0	0	0,9	0,9	0,9	0,9		pH супспензии алюнитового концентрата равен 9,1
5	1	1,4	1,1	0,9	1,0		
25	5	1,6	1,1	0,9	1,0		
50	10	1,7	1,1	1,0	1,1		
100	20	1,8	1,2	0,8	1,0		
250	50	1,9	1,2	0,6	0,7		
500	100	2,0	1,2	0,6	0,7		
1000	200	1,9	1,2	0,5	0,5		
2500	500	1,7	1,1	0,4	0,3		

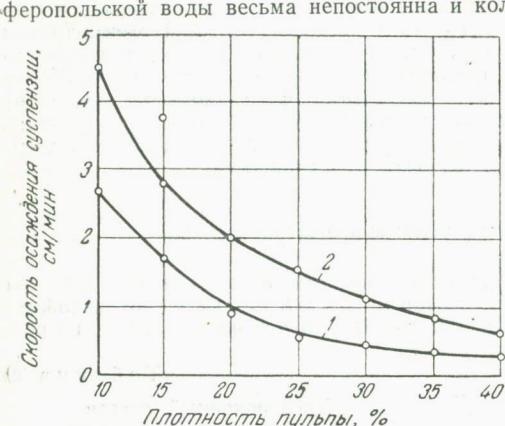


Рис. 61. Скорость осаждения супспензии алюнитового концентрата в зависимости от плотности пульпы и солевого состава воды

сгущения и при концентрации реагентов 500 мг/л скорость осаждения частиц снижается до 0,4—0,3 см/мин, или в 2,3—3 раза, что, очевидно, объясняется резким возрастанием pH супензии при введении в нее соды и извести.

Серная кислота обладает каогулирующими свойствами. При концентрации ее до 100 мг/л (pH супензии при этом находится в пределах 4,5—5,5) скорость осаждения супензии возрастает с 0,9 до 2 см/мин, т. е. в 2,2 раза. Более высокие расходы серной кислоты приводят к снижению скорости осаждения супензии.

Следует иметь в виду, что при каогуляции снижается устойчивость супензий, стабилизованных электрическими зарядами на поверхности минеральных частиц. Каогуляция наступает после того, как этот заряд снизится до некоторого критического значения. Фактором устойчивости системы по отношению к каогуляции является электрохимический потенциал, определяющий толщину гидратной оболочки (Кузькин, Небера, 1963).

При значении электрохимического потенциала, равном нулю, частица супензии не несет на своей поверхности заряда по отношению к среде и поэтому ее гидратная оболочка минимальна. Такому изоэлектрическому состоянию частиц соответствует минимальная устойчивость системы и наиболее выраженная каогуляция. Действие каогулянтов заключается в снижении электрохимического потенциала поверхности минеральных частиц до порога каогуляции и ниже.

На рис. 60 приведены кривые, показывающие изменение электрохимического потенциала поверхности алюнита (кривая 1), каолинита (кривая 2) и кварца (кривая 5) в зависимости от pH раствора.

В кислой среде все три минерала имеют положительный знак электрохимического потенциала. По мере повышения pH супензии электрохимический потенциал поверхности минералов уменьшается и при pH=2,8 для кварца, 3,5 для каолинита и 8 для алюнита наступает изоэлектрическое состояние. При pH выше 8 все минералы имеют отрицательный электрохимический потенциал. Среда создавалась кальцинированной содой и серной кислотой.

На рис. 62 приведены кривые, показывающие изменение скорости осаждения супензии алюнитового концентрата в зависимости от pH среды. Кривая 1 характеризует изменение скорости осаждения супензии в зависимости от pH среды при сгущении концентрата в дистиллированной воде, а кривая 2 — в технологической воде.

Из кривых, приведенных на рис. 62, видно, что наиболее высокая скорость осаждения супензии достигается при pH=5 как в случае сгущения концентратов в дистиллированной, так и в технологической воде. В более щелочных и более кислых средах скорость осаждения супензии значительно снижается. Это явление хорошо объясняется результатами, полученными при изучении влияния pH среды на изменение электрохимического потенциала минералов.

В щелочной среде (при pH более 8) основные минералы, содержащиеся в алюнитовом концентрате (алунит, каолинит и кварц), имеют отрицательный электрохимический потенциал и чем выше щелочность пульпы, тем большее абсолютное значение отрицательного электрохимического потенциала поверх-

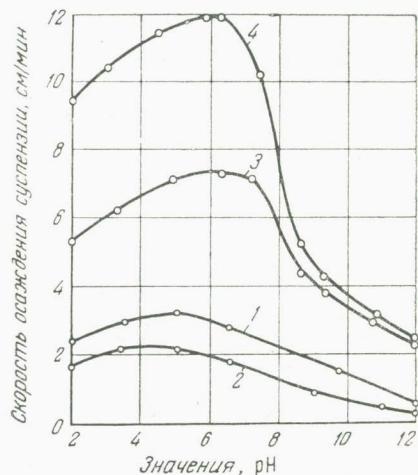


Рис. 62. Влияние pH среды на скорость осаждения супензии алюнитового концентрата

1 — в дистиллированной воде; 2 — в технологической воде; 3 — в технологической воде при концентрации поликариламида 10 мг/л; 4 — в технологической воде при концентрации поликариламида 20 мг/л

ности минералов. Это обстоятельство приводит, с одной стороны, к увеличению толщины гидратной оболочки на минеральных частицах, препятствующей агрегации частиц и одновременно все минеральные частицы приобретают одноименный заряд, что, естественно, увеличивает силы отталкивания между одноименно заряженными частицами и приводит к повышению агрегатной устойчивости суспензии. В связи с этим введение в пульпу щелочей (кальцинированной соды и извести) отрицательно влияет на процесс сгущения.

В кислой среде (при pH менее 5) алюнит приобретает высокий положительный электрокинетический потенциал (при pH=3 он равен плюс 50 мв), что и препятствует агрегации минеральных частиц.

Максимальная скорость осаждения суспензии при введении полиакриламида (концентрация 10 мг/л в пересчете на 100% веществ) имеет место в интервале pH=4,8–7,3 (см. рис. 62, кривая 3), а при концентрации полиакриламида 20 мг/л (см. рис. 62, кривая 4) — при pH=6. В более щелочной среде скорость осаждения суспензии в присутствии полиакриламида резко снижается и при pH=9,2 (pH алюнитового концентрата, получаемого в процессе флотации) составляет 3,8–4,2 см/мин (при концентрации полиакриламида 10 и 20 мг/л соответственно). В кислой среде также имеет место уменьшение скорости осаждения суспензии, но в значительно меньшей степени по сравнению со щелочной средой. Полученные результаты показывают, что в данном случае неорганические вещества (электролиты) резко снижают флокулирующее действие полиакриламида, что хорошо согласуется с данными С. Ф. Кузькина и В. П. Неберы (1963).

Наиболее эффективно действие полиакриламида проявляется при концентрации его в пульпе порядка 20 мг/л. Более высокие концентрации полиакриламида также ускоряют процесс осаждения концентрата, но эффективность его действия при этом значительно снижается.

Наиболее высокая скорость осаждения суспензии алюнитового концентрата наблюдается в случае применения полиакриламида в слабокислой среде. При концентрации полиакриламида 20 мг/л и серной кислоты 10 мг/л (первоначальная концентрация серной кислоты в суспензии) скорость осаждения минеральных частиц достигает 12 см/мин, что в 13,4 раза выше, чем без применения реагентов.

Применение сочетаний извести (100 мг/л) и полиакриламида также улучшает процесс сгущения, однако действие извести, как и поваренной соли и кальцинированной соды, приводит к значительному снижению каогулирующей (флокулирующей) способности полиакриламида и рекомендовано быть не может.

Фильтрация алюнитовых концентратов

С целью установления влияния каогулянтов и флокулянтов на фильтрацию алюнитовых концентратов было изучено изменение скорости фильтрации в зависимости от концентрации реагентов, используемых в процессе сгущения.

Методика исследований: сгущенный продукт после определения скорости осаждения минеральных частиц из суспензии алюнитового концентрата отделялся от осветленного раствора методом декантации, разбавлялся декантатом до плотности 45–50% твердого и подвергался фильтрации.

Скорость фильтрации определялась путем измерения времени, необходимого для полного перехода жидкой фазы в фильтрат (табл. 41).

Приведенные данные показывают, что неорганические флокулянты, за исключением серной кислоты, незначительно снижают скорость фильтрации, особенно известь и кальцинированная сода.

Время фильтрации при использовании серной кислоты уменьшается с увеличением ее концентрации и при концентрации 100 мг/л снижается с 210 до 170 сек. Применение полиакриламида в процессе сгущения способствует увеличению скорости фильтрации. При оптимальной (ранее установленной) концентрации полиакриламида в процессе сгущения (20 мг/л при пересчете на 100%-ное вещество) время фильтрации уменьшается с 210 до 180 сек, а при более высоких концентрациях реагента эта скорость снижается до 140 сек.

Таблица 41

Относительная скорость фильтрации в зависимости от применяемого типа и расхода реагентов

Расход реагента, мл/л	Время фильтрации, сек				
	NaCl	CaO	H ₂ SO ₄	Na ₂ CO ₃	Полиакриламид
0	2—10	2—10	2—10	2—10	2—10
10	2—10	1—90	2—00	2—30	1—90
20	2—00	2—10	1—90	2—20	1—80
50	1—75	2—000	1—90	2—30	1—50
100	2—10	2—30	1—70	2—35	1—40
500	2—20	2—35	1—70	2—35	1—60

Таким образом, применение полиакриламида для сгущения алюнитовых концентратов также благоприятно оказывается и на процессе фильтрации сгущенного продукта.

Толщина кека при этом составила 5—6 мм. Влажность кека в случае применения полиакриламида увеличилась с 10 до 15% твердого при концентрации полиакриламида 20 мг/л.

Изучение возможности использования оборотных вод в процессе обогащения руды

В задачи исследований по использованию оборотных вод в процессе обогащения алюнитовых руд входило выяснение возможности: 1) снижения расхода свежей воды; 2) снижения расхода флотационных реагентов; 3) исключения строительства сооружений по очистке сточных вод.

Принятая методика исследований: первая навеска руды измельчается и флотируется в свежей воде. Затем после отстаивания продуктов обогащения (концентрата, промпродуктов и хвостов), декантации и фильтрации декантата осветленный раствор использовался при измельчении и флотации следующей навески руды, а недостаток оборотной воды (около 15—20% от всей потребности воды) восполнялся свежей.

Схема обогащения включает измельчение руды до 85—90% класса минус 0,074 мм с последующей флотацией алюнита окисленным рисайклом (ОР-100) в содовой среде. В качестве регулятора флотации использовался синтетический дубитель синтап № 5. Расходы реагентов изменялись в зависимости от изучаемого фактора.

Результаты флотации руды окисленным рисайклом (ОР-100) 800 г/т при расходе соды 5 кг/т с использованием оборотной воды приведены в табл. 42.

Использование оборотной воды в количестве 83—85% от общего расхода воды приводит к значительному повышению (на 10—20%) извлечения алюнита в концентрат при относительно небольшом (6,8—7%) снижении качества концентратов. Так, на четвертом и пятом опытах извлечение алюнита в концентрат составило 94—95,4%, а содержание алюнита в концентрате составило 38,7—38,8%. Содержание алюнита в исходной руде 30—31%.

Снижение качества концентратов с одновременным повышением извлечения при использовании оборотной воды происходит вследствие повышения концентрации собирателя в пульпе за счет остаточной концентрации его в оборотных водах.

Таблица 42

**Результаты флотации алюнитовой руды
с использованием оборотной воды**

Количество свежей воды, % к общей воде	Выход кон- центрата, %	Алюнит. %	
		содержание	извлечение
100	51,6	45,6	75,0
16	59,4	44,0	83,0
17	63,4	39,3	85,0
15	77,0	38,7	94,0
16	78,1	38,8	95,4

В связи с этим представляло интерес изучить возможность снижения расхода окисленного рисайкла (ОР-100) за счет его остаточной концентрации в оборотных водах (табл. 43).

Таблица 43

**Результаты флотации алюнитовой руды с использованием оборотной воды
и при снижении расхода окисленного рисайкла**

Условия флотации	Расход соби- рателя, г/т	Выход кон- центрата, %	Алюнит, %	
			содержание	извлечение
Вода свежая	800	51,6	45,6	75,0
Вода отборная	700	59,3	41,5	85,2
То же	600	65,6	38,8	87,0
" "	500	67,9	37,6	87,2
" "	400	59,8	35,1	76,1
" "	650	65,7	38,5	87,1
" "	500	65,8	39,4	88,4
" "	500	66,8	40,0	90,1
" "	500,0	62,5	40,8	88,0
" "	500	66,5	39,8	90,5

В результате выполненных исследований установлено, что при снижении расхода окисленного рисайкла (ОР-100) с 800 до 500 г/т (расход собирателя 500 г/т повторялся четыре раза) обеспечивается получение черновых алюнитовых концентратов со стабильными технологическими показателями.

При расходе собирателя 500 г/т содержание алюнита колеблется в пределах 39,4—40,8% при извлечении 88—90,5%, т. е. содержание алюнита в концентрате снижается в среднем на 5% при увеличении извлечения на 15%. Относительное снижение расхода собирателя составляет 37,5%.

Таким образом (табл. 44), использование оборотных вод является вполне возможным и позволяет не только исключить до 80—85% свежей воды и получить хорошие технологические показатели, но и значительно снизить расход собирателя.

В результате использования оборотной воды должен также значительно снизиться и расход соды (табл. 45). Расход окисленного рисайкла (ОР-100)

Таблица 44

Результаты флотации алунитовой руды с уменьшением расхода соды
при использовании оборотной воды

Условия флотации	Расход соды, кг/т	Выход концентрата, %	Алунит, %	
			содержание	извлечение
Вода свежая	5,0	49,4	44,9	75,1
Вода оборотная	4,0	64,2	41,6	87,6
То же	3,5	64,4	42,9	92,3
"	2,5	70,0	42,3	94,6
"	2,0	68,0	41,9	94,1
"	1,0	70,1	39,2	91,3
"	2,5	69,2	42,1	94,6
"	2,5	68,3	42,6	93,8
"	2,0	70,2	41,4	93,2

Таблица 45

Результаты флотации алунитовой руды
с использованием оборотной воды и синтана № 5

Условия флотации	Расход синтана № 5, г/т	Выход концентрата, %	Алунит, %	
			содержание	извлечение
Вода свежая	—	45,1	47,5	72,1
Вода оборотная (85%)	50	57,3	45,1	88,6
То же	100	54,6	48,0	88,5
"	200	56,2	47,1	89,5
"	300	55,8	48,1	88,8
"	400	54,3	49,3	87,4
"	500	40,6	44,0	53,6
"	100	58,3	44,6	86,5
"	250	63,4	44,8	91,2
"	200	65,0	45,5	95,0
"	200	65,6	45,1	94,5
"	150	68,3	47,0	97,6
"	150	67,1	47,6	97,2
"	150	66,9	48,1	97,4
"	150	67,2	47,8	97,3

в первом опыте составил 800 г/т, а в последующих при использовании оборотной воды 500 г/т.

Из табл. 43 видно, что использование оборотной воды обеспечивает также и значительное снижение расхода соды (с 5 до 2,5 кг/т). Качество полученных при этом концентратов незначительно повышается по сравнению с режимом флотации без снижения расхода соды, но при использовании оборотных вод (см. табл. 45) при одновременном повышении извлечения на 3—4%. pH пульпы во всех опытах колебалось в пределах 9,2—10.

По разработанной технологии обогащения руд в качестве регулятора флотации применяется синтетический дубитель синтан № 5 при расходах его 300—200 г/т. Синтан № 5 активирует флотацию алюнита и весьма интенсивно подавляет флотацию минералов вмещающих пород (силикаты). Расходы синтана № 5 выше 300 г/т подавляют также и флотацию алюнита. В связи с этим при использовании оборотных вод в процессе флотации алюнита последний, накапливаясь в виде остаточной концентрации, может привести к подавлению флотации. По этой причине были проведены работы по изучению влияния синтана № 5 на процесс флотации алюнитовой руды с использованием оборотных вод (см. табл. 45).

При изучении этого вопроса расход окисленного рисайкла (ОР-100) был принят 500 г/т, а сода добавлялась в процесс до поддержания постоянного значения pH пульпы в пределах 9,2—9,8.

Применение синтана № 5 в количестве до 400 г/т обеспечивает значительное повышение извлечения алюнита в концентрат. При практически неизменном качестве концентрата извлечение алюнита повышается с 72,1 до 88%. Более высокие расходы синтана № 5 резко ухудшают процесс флотации (подавляется флотируемость всех минералов руды).

Последовательным снижением расхода синтана № 5 за счет использования его остаточной концентрации в оборотных водах показана возможность дальнейшего увеличения извлечения алюнита в концентрат без изменения его качества. При четырехкратной циркуляции оборотных вод и постоянном расходе синтана № 5 (150 г/т) устойчиво обеспечивается получение черновых концентратов с содержанием алюнита 47—48% при извлечении 97,2—97,6%.

В связи с тем что для интенсификации процесса сгущения применяется высокомолекулярный флокулянт полиакриламид, было изучено влияние полиакриламида на результаты флотации алюнитовой руды (табл. 46). Флотация проводилась окисленным рисайклом (ОР-100) 800 г/т в содовой среде (5 кг/т) в присутствии синтана № 5 (200 г/т).

Из табл. 46 видно, что применение полиакриламида при расходах до 100 г/т не только не ухудшает, но и в значительной степени улучшает технологические показатели обогащения.

По данным ориентировочных расчетов, концентрация полиакриламида в оборотных водах с учетом хвостовых вод не будет превышать 10—25% г/т исходной руды, т. е. остаточная концентрация полиакриламида в используемых оборотных водах не будет являться вредной для последующего процесса флотации.

Полученные при основной флотации результаты по изучению возможности использования оборотных вод в процессе флотации были проверены в условно замкнутом цикле.

Флотация руды по принципу непрерывного процесса с использованием оборотных вод проводилась по схеме (см. рис. 56).

Таблица 46

**Результаты флотации алюнитовой руды
в присутствии полиакриламида**

Расход полиакриламида, мг/т	Выход концентрата, %	Алюнит, %	
		содержание	извлечение
0	68,9	37,6	82,9
10	65,4	44,8	84,6
50	65,4	38,2	82,6
75	67,5	43,8	87,6
100	69,1	42,0	89,4

Руда измельчалась до 90% класса минус 0,074 м.м. Реагентный режим при флотации руды с использованием свежей воды: сода 5 кг/т, синтан № 5 200 г/т и окисленный рисайкл (ОР-100) 800 г/т (600 в основную и 200 г/т в контрольную флотацию). Перечистки проводились без реагентов. При таком режиме получен концентрат с содержанием алюнита 63,6% при извлечении 91,5%.

Следует отметить, что флотация руды в условно замкнутом цикле протекает не полностью со свежей водой, так как с продуктами флотации частично поступает и оборотная вода. В силу этого обстоятельства данный опыт нельзя рассматривать как проведенный полностью на свежей воде.

Реагентный режим при флотации руды с использованием оборотной воды: сода 3,5 кг/т, синтан № 5 150 г/т и окисленный рисайкл (ОР-100) 600 г/т (400 в основной и 200 контрольной флотации). На этом режиме получен алюнитовый концентрат с содержанием алюнита 66% при извлечении 90%, т. е. получены практически одинаковые показатели обогащения.

Таким образом, приведенные результаты по использованию оборотных вод в процессе флотации алюнитовых руд дают возможность сделать вывод о том, что вся оборотная вода может быть успешно использована во флотации. Учитывая потери воды с влагой концентратов, которые составят 12—15%, а также потери воды в результате естественной фильтрации в хвостохранилищах, которые могут составить 10—13%, количество оборотной воды, направляемой в процесс обогащения, составит около 75% от общего ее расхода.

Одновременно с этим применение оборотной воды позволит снизить расход флотационных реагентов, по лабораторным данным, на 25—30%.

Свежую воду в количестве 25% от общего ее расхода следует направлять в перечистные операции. Технологические показатели обогащения при использовании оборотных вод остаются практически такими же, как и при использовании свежей воды.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Флотация является единственным методом обогащения алюнитовых руд. Проведенные исследования по изучению флотационных свойств чистых минералов алюнитовых руд (алунит, кварц, каолинит, опал и халцедон) и изучению механизма взаимодействия флотационных реагентов с поверхностью этих минералов показали, что для успешного извлечения алюнита из руд флотацию необходимо проводить в слабощелочной среде при $\text{pH}=9,2-9,8$, создаваемой содой или едким натром. В качестве собирателей могут быть успешно использованы олеиновая кислота или ее заменители: жирнокислотная фракция таллового масла и окисленный рисайкл (ОР-100). В качестве собирателей могут быть также использованы технический сульфоуреид и собиратели на основе фосфорной и фосфиновой кислот типа эстафатов. С экономической и технологической точки зрения наиболее эффективными собирателями являются окисленный рисайкл (ОР-100) и технический сульфоуреид. Положительное влияние на процесс флотации оказывает синтетический дубитель синтан № 5, обеспечивающий эффективное извлечение алюнита из руд, содержащих повышенные количества гидроокислов железа, а также при флотации руды с использованием жестких вод.

Согласно принятой классификации алюнитовых руд разработаны три принципиальные технологические схемы обогащения.

1. Для обогащения руд микрокварцевого типа наиболее эффективной является схема, предусматривающая измельчение руды до 85—90% класса минус 0,074 мм, основную и контрольную флотацию алюнита с одной-тремя перечистками чернового концентрата и дофлотацией промежуточных продуктов в отдельном цикле. В зависимости от содержания алюнита в концентрате и хвостах дофлотации концентрат может являться либо конечным продуктом, а хвосты возвращаться в процесс, либо, если концентрат получен низкого качества, он возвращается в соответствующую операцию схемы, а хвосты являются в этом случае отвальными.

Наиболее эффективными собирателями для этой схемы являются окисленный рисайкл (ОР-100) при расходах его до 800—1000 г/т или технический сульфоуреид при расходах его 700—800 г/т. Регулятор флотации синтан № 5 200—300 г/т при загрузке его в основную или в основную и перечистные операции. Такая схема обеспечивает получение концентратов с содержанием алюнита 65—72% при извлечении 87—92%.

2. Для руд опалового типа и опалсодержащих руд микрокварцевого типа наиболее перспективной является схема, предусматривающая измельчение руды до 85—90% класса минус 0,074 мм в среде едкого натра, основную и контрольную флотацию алюнита с двумя-тремя перечистками чернового концентрата и возвращение всех промежуточных продуктов в голову основного процесса или в соответствующие стандартной схеме операции. В качестве собирателей при обогащении руды по такой схеме могут быть использованы окисленный рисайкл (ОР-100) или смесь сульфатного мыла с алкилсульфатом натрия в отношении 9 : 1. Эффективным регулятором флотации является синтан № 5 и жидкое стекло. По такой схеме могут быть получены концентраты с содержанием алюнита 65—70% при извлечении 85—87%.

3. Для пиритсодержащих руд разработана наиболее простая схема обогащения, включающая измельчение руды до 90—95% класса минус 0,074 мм с последующей основной флотацией алюнита. В качестве собирателя может быть использован окисленный рисайкл (ОР-100) или окисленный рисайкл сульфированный (ОРС). Полученные концентраты содержат около 55% алюнита при измельчении выше 80%.

Следует отметить, что все типы руд в принципе могут перерабатываться как по первой, так и по второй технологическим схемам.

Концентраты, полученные из руд микрокварцевого и пиритсодержащего типов, могут перерабатываться как по «сернокислотной», так и по «восстановительной» схемам химико-технологического передела, а концентраты, полученные из руд опалового типа, — только по «сернокислотной» схеме.

Ориентировочный технико-экономический расчет показывает, что производство глинозема из полученных концентратов будет рентабельным для всех типов руд.

ЛИТЕРАТУРА

- Аверьянов И. П. Об алюните измененных пород хр. Вернадского на о-ве Парамушир (Курильские о-ва). «Геология рудных месторождений», 1965, № 2.
- Айлер Р. К. Коллоидная химия кремнезема и силикатов, Пер. с англ. Госстройиздат, 1959.
- Андреев П. И. и др. Селективная флотация алюнитовых руд Закарпатья. В сб. «Селективная флотация». Изд-во «Наука», 1967.
- Андреев П. И. и др. Обогащение алюнитовой руды опалового типа окисленным рисайклом (ОР-100). Бюлл. ЦНИИЦВЕТМЕТ, серия цветная металлургия, № 3, 1966.
- Андреев П. И. и др. Способ флотации алюнитовых руд. Авт. свид. № 173662 от 16 марта 1965 г.
- Андреев П. И. и др. Применение окисленного рисайкла (ОР-100) при флотации алюнитовых руд микрокварцевого типа. Бюлл. ЦНИИЦВЕТМЕТ, серия цветная металлургия, № 15, 1966.
- Андреев П. И. и др. Флотация алюнитовой руды каолинит-микрокварцевого типа Береговского месторождения. Опыт исследований на обогащаемость руд и продуктов переработки цветных металлов. Бюлл. ЦНИИЦВЕТМЕТ, № 3, 1966.
- Андреев П. И. и др. Обогащение бедной алюнитовой руды галлуазит-опалового типа Беганьского месторождения. Бюлл. ЦНИИЦВЕТМЕТ, № 3, 1967.
- Андреев П. И. и др. О механизме взаимодействия жирнокислотных собирателей с алюнитом и кварцем. Изв. вузов. «Цветная металлургия», 1967, № 3.
- Андреев П. И. и др. Способ флотации алюнитовых руд. Авт. свид. № 1167485/22-3 от 26 марта 1968 г.
- Баротская Ф. И. Применение каогулянтов для интенсификации процесса отделения твердого от жидкого в гидрометаллургии. Бюлл. ЦНИИЦВЕТМЕТ, серия цветная металлургия, № 9, 1961.
- Бартон П. Б. Некоторые пределы возможного состава рудообразующих растворов. В сб. «Термодинамика геохимических процессов», ИЛ, М., 1960.
- Бахтеева В. Г. Флотация алюнитовых руд. Тр. Ин-та Механобр., вып. 131, 1962.
- Белами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. ИЛ, М., 1963.
- Белоусов В. В. Основные вопросы геотектоники. Госгеолтехиздат, 1962.
- Белоусов В. И. О роли геологических факторов в процессе становления и деятельности гидротермальных систем в областях современного вулканизма. В сб. «Вулканализм и геохимия его продуктов». Тр. Ин-та вулканологии, вып. 24, М., 1967.
- Беляев А. И. Металлургия легких металлов. Металлургиздат, 1962.
- Бергер Г. С. Флотируемость минералов. Госгортехиздат, 1962.
- Берзина А. П., Сотников В. И., Рылов Г. М. О калишпатах метасоматических пород Сорского месторождения. Зап. Всес. минер. об-ва, вып. 34, 1966.
- Бетехтин А. Г. О влиянии режима серы и кислорода на парагенетические соотношения минералов в рудах. Изв. АН СССР, серия геол., 1949, № 3.
- Беус А. Режим кислотности — щелочности в процессах метасоматоза, как фактор переноса и концентрации редких элементов. В сб. «Физико-хим. проблемы горн. пород и руд», т. I, 1961.
- Богданов О. С. и др. Вопросы теории и технологий флотации. Тр. Ин-та Механобр., вып. 124, 1959.
- Бритон X. Т. Водородные ионы. Пер. с англ. А. К. Колесовых. ОНТИ. Химтехиздат, 1936.
- Богданов А. А. Основные черты тектоники Восточных Карпат. «Советская геология», 1959, № 40.
- Брандыш бура В. М. Температурный режим минералообразующих растворов неогеновых полиметаллических месторождений на примере Береговского и Беганьского. В сб. «Проблемы геологии и рудоносности неогена Закарпатья», Изд-во Львов. ун-та, 1966.
- Буров В. С. Условия образования осадков сарматы и паннона в Закарпатском пепердовом прогибе. Дисс. на соиск. уч. степени кандидата геол-минер. наук. Изд-во Львов. ун-та, 1958.
- Быков Ю. А. и др. Современное состояние обогащения алюнитовых руд. Бюлл. ЦНИИЦВЕТМЕТ, 1966, № 1.
- Вартересевич А. А. Об одном двойниковом сростке барита. Минер. сб. Львов. геол. об-ва, 1953, № 7.

- Вартересевич А. А. Жильный барит из каолинового месторождения Береговской горы в Закарпатье. Минер. сб. Львов. геол. об-ва, 1956, № 10.
- Вартересевич А. А. Барит из вторичных микрокварцитов Большой Береговской горы в Закарпатье. Минер. сб. Львов. геол. об-ва, 1961, № 15.
- Василевский К. М. О критериях глубинности поствулканического гидротермального метаморфизма в Центрально-Камчатской рудной зоне. Изв. АН СССР, серия геол., 1962, № 1.
- Венглинский И. В. Фораминиферы миоцену Закарпатья. Вид. АН УССР, 1958.
- Виноградов Г. В. Мыла, растворы и гели мыл. «Успехи химии», т. XX, вып. 5, 1951.
- Вистелиус А. Б. Структурные диаграммы. Изд-во АН СССР, М.-Л., 1968.
- Власов Г. М. Вулканические отложения серы и некоторые вопросы близповерхностного рудообразования. Тр. Лабор. вулкан. АН СССР, вып. 13, 1958.
- Власов Г. М. О двух типах гидротермальной аргиллизации. «Геология рудных месторождений», 1965, № 5.
- Власов Г. М., Василевский М. М. Зональность измененных пород Срединного Камчатского хребта. Докл. АН СССР, т. 122, № 4, 1958.
- Власов Г. М., Василевский М. М. Высокоглинистые фации вторичных кварцитов в Срединном Камчатском хребте. «Геохимия», 1961, № 7.
- Власов Г. М., Василевский М. М. Генезис и взаимоотношения рудных формаций вторичных кварцитов и пропилитов Срединного Камчатского хребта. В сб. «Вопросы вулканализма». Изд-во АН СССР, 1962.
- Вульчин Е. До мінералогії Берегівського району Закарпатської області. Наук. роботи студентів геол. ф-ту Львов. ун-ту, № 2, 1949.
- Вялов О. С. Краткий очерк тектоники Советских Восточных Карпат. «Материалы Карпато-Балканской ассоц.», № 1. Изд-во АН УССР, 1960.
- Вялов О. С. Глубинные разломы и тектоника Карпат. Минер. сб. Львов. геол. об-ва, № 9, 1965.
- Гаррелс Р. М. Минеральные воды как функция pH и окислительно-восстановительных потенциалов, особенно в зонах окисления и вторичного обогащения сульфидных месторождений. В сб. «Термодинамика геохимических процессов». ИЛ., М., 1960.
- Германов А. И. О возможном участии подземных вод в гидротермальном рудообразовании. Изв. АН СССР, серия геол., № 6, 1953.
- Гзовский Н. В. Основные вопросы классификации тектонических разрывов. «Сов. геология», 1954, № 41.
- Гзовский М. В. Основные вопросы тектонофизики и тектоники Байджансайского антиклинария. Изд-во АН СССР, М., 1963.
- Глембочкий В. А., Классен В. И., Плаксин И. Н. Флотация. Госгортехиздат, 1961.
- Годен А. М. Флотация. Пер. с англ. под ред. О. С. Богданова. Металлургиздат, 1959.
- Григоров О. Н. и др. Электрокинетические свойства капиллярных систем. Изд-во АН СССР, 1956.
- Григоров О. Н. и др. Руководство к практическим занятиям по коллоидной химии. ЛГУ, 1955.
- Григорьев Д. П. Онтогения минералов. Изд. Львов, ун-та, Львов, 1961.
- Гуляева А. А., Иткина Е. С. Галогены в морских и пресноводных отложениях. «Геохимия», 1962, № 6.
- Данилов В. Г. Флотация алюнитовых руд. Научно-информ. бюлл., № 3 (40) Тр. Ин-та Механобр., 1948.
- Директивы ХХIII съезда КПСС по пятилетнему плану развития народного хозяйства СССР на 1966—1970 гг. Госполитиздат, 1966.
- Добровольский В. В. Вещественный состав и морфология коры выветривания (курс лекций). Изд. МГУ, М., 1964.
- Долженкова А. Н., Стрельцов Г. С. Применение электрокинетического метода при исследовании закономерностей флотационного процесса. Тр. Ин-та Механобр., вып. 131, 1962.
- Жариков В. А. Геология и метасоматические явления скарново-полиметаллических месторождений Западного Карамазара. Изд-во АН СССР, 1959.
- Жариков В. А., Омельяненко Б. И. Некоторые проблемы изучения изменений вмещающих пород в связи с металлогеническими исследованиями. В кн. «Изучение закономерностей размещения минерализации при металлогенических исследованиях рудных районов». Изд-во «Недра», 1965.
- Жуков И. И. Коллондная химия. Изд. ЛГУ, 1949.
- Запольский А. К. Кислотный способ ИОНХ АН УССР переработки алюнитовых пород. Мат. исследований по комплексному использованию алюнитовых пород Украинской ССР. Научный сборник, Киев, 1965.
- Запольский и др. Кристаллизация основных сернокислых солей алюминия, «Укр. хим. журнал», 1966, № 5.
- Запольский А. К. и др. Способ переработки алюнитовых пород. Авт. свид. № 172047 от 16 марта 1965.
- Зайцева В. Н., Венглинский И. В. Биостратиграфия миоценовых молasses Закарпатского внутреннего прогиба. В сб. «Проблемы геологии и рудоносности неогена Закарпатья». Тезисы докладов. Изд. Львов. ун-та, 1966.
- Зеленов К. К. Образование взвесей гидроокислов алюминия и железа в морских бассейнах в результате вулканической деятельности. В кн. «Современные осадки морей и океанов». Изд-во АН СССР, М., 1961.
- Зеленов К. К. Геохимия алюминия и титана в области вулканической деятельности островных дуг. «Сов. геология», 1963, № 3.

- Иванов С. Н. Особенности гидротермального рудообразования под сушей и морем. Докл. АН СССР, т. 169, № 1, 1966.
- Каминский В. С., Соколова М. С. Применение поверхностно-активных веществ для интенсификации обезвоживания флотоконцентратов. «Кокс и химия», 1958, № 12.
- Кашкай М. А. Загликское месторождение алюнита. Дисс. на соиск. уч. степ. канд. геол.-мин. наук, 1936.
- Кашкай М. А. Алюнитовые месторождения, их классификация и сопутствующие процессы. Изв. АН СССР, серия геол., 1961, № 2.
- Классификация вулканических обломочных горных пород. Госгеолтехиздат, 1962.
- Классен В. И., Мокроусов В. А. Введение в теорию флотации. Металлургиздат, 1959.
- Константинов М. М. Схема формирования рудообразующих гидротермальных растворов. Изв. АН СССР, серия геол., 1962, № 1.
- Коржинский Д. С. Инфильтрационная метасоматическая зональность и образование жил. Изв. АН СССР, серия геол., 1951, № 6.
- Коржинский Д. С. Очерк метасоматических процессов. В кн. «Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях». Изд-во АН СССР, 1953.
- Коржинский Д. С. Зависимость активности компонентов от кислотности раствора и последовательность реакций при постмагматических процессах. «Геохимия», 1956, № 7.
- Коржинский Д. С. Особенности постмагматических явлений в вулканических формациях в зависимости от глубины. Докл. АН СССР, т. 133, № 5, 1960.
- Коржинский Д. С. Зависимость метаморфизма от глубины вулканогенных формаций. В кн. «Гидротермальные процессы и минералообразование в областях активного вулканализма». Тр. Лабор. вулкан. АН СССР, вып. 19, 1961.
- Коржинский Д. С. Проблемы физико-химической теории петрографических процессов. Изв. АН СССР, серия геол., 1962, № 1.
- Коржинский Д. С. Общие закономерности постмагматических процессов. В сб. «Метасоматические изменения боковых пород и их роль в рудообразовании». М., 1966.
- Костюк В. П. Геолого-петрографический нарис магматизму Карпат. Вид АН УРСР, 1961.
- Котляр В. Н. Экструзивы, эфузивы, оруденение. Изв. вузов, «Геология и разведка», 1960, № 9.
- Котляр В. Н. Об особенностях образования некоторых близповерхностных постмагматических образований. Изв. вузов, «Геология и разведка», 1960, № 1.
- Котляр В. Н. Оруденение и вулканизм (типы вулканогенных месторождений). В сб. «Проблемы генезиса руд». Докл. сов. геол. на XXII сессии МГК. М., 1964.
- Кречковский З. С. Типы алюнитовых руд Беганьского месторождения. В сб. «Полезные ископаемые Украины». Тезисы докл., Киев, 1966.
- Кречковский З. С., Теплов В. П. О находке гейзеритов в Закарпатье. В сб. «Проблемы геологии и рудоносности неогена Закарпатья». Тезисы докл. Изд. Львов. ун-та, 1966.
- Кубелка О. В., Бинко И. Синтетические дубители. Гизлеспром, 1959.
- Кузькин С. Ф., Небера В. П. Синтетические флокулянты в процессах обезвоживания. Госгортехиздат, 1963.
- Лабутин Г. В. Алюниты. Металлургиздат, 1965.
- Лайнер А. И. Производство глинозема. Металлургиздат, 1961.
- Лазаренко Е. К. Об аллофане из Закарпатья и Келецко-Радомского горного округа. В сб. «Питання розвитку продуктивних сил Львівського і Станіславського економічного р-нів», вид АН УРСР, 1958.
- Лазаренко Е. К. и др. Минералогия Закарпатья. Изд. Львов. ун-та, 1963.
- Лазаренко Э. А. Минералогия метасоматических образований Советских Карпат. Мат-лы комиссии минералогии и геохимии Карпато-Балканской ассоциации, сб. 1. Изд. Львов. ун-та, Львов, 1961.
- Лазаренко Э. А. Текстурно-структурные особенности Закарпатских неогеновых постмагматических образований. В сб. «Проблемы геологии и рудоносности неогена Закарпатья», тезисы докл. Изд. Львов. ун-та, 1966.
- Лазаренко Э. А. Основные типы структур и текстур метасоматических пород Закарпатья. Матер. II конфер. по окорудни. метасоматозу, Л. 1966.
- Левченко П. И. Современные синтетические дубители и опыт их использования в кожевенной промышленности. Изд-во «Легкая промышленность», М., 1965.
- Лисицина Н. А. К методике геохимического изучения коры выветривания. «Литология и полезные ископаемые», 1966, № 1.
- Лисицина Н. А. Геохимия коры выветривания основных пород. В сб. «Геохимия осадочных пород и руд». Мат-лы VII Всес. литолог. конф. 1965.
- Ловеринг Г. С. Сульфидные руды, образовавшиеся из растворов, недосыщенных сульфидами. В сб. «Физ.-хим. проблемы формирования горных пород и руд», т. I, М., 1961.
- Логинов В. П. Алюмоシリкаты Кабанского Колчеданного месторождения (Средний Урал). Тр. Ин-та геол. наук, серия рудные месторождения, вып. 134, 1951.
- Логинов В. П., Николаева С. В. Находка гипогенного алюнита на Среднем Урале. Изв. АН СССР, серия геол., 1953, № 2.
- Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. Изд-во «Химия». 1967.
- Лукашов К. И. Очерки геохимии гипергенеза. Изд-во АН БССР, 1963.
- Люшня Л. М., Андреев П. И., Быков Ю. А. Влияние солей поливалентных металлов на флотацию олеатом натрия алюнита и сопутствующих минералов. Изв. вузов. «Цветная металлургия», 1968, № 1.
- Малеев Е. Ф. Вулканокластические горные породы. ГГТИ, 1963.
- Малеев Е. Ф. Неогенный вулканизм Закарпатья. Изд-во «Наука», 1964.
- Махинин В. А. О зависимости между составом и оптическими свойствами алюнитов Береговского Холмогорья. Минер. сб. Львов. геол. об-ва, 1948, № 2.

Мельничук Е. В. Про методи петрохімічних перерахунків для визначення міграції елементів при хімічному вивітрюванні та метасоматичних процесах. Геол. ж. АН УРСР, в. 1, 1964.

Мерлич Б. В. Минеральные ассоциации неогеновых рудных проявлений Закарпатья. Минер. сб. Львов. геол. об-ва, 1957, № 11.

Мерлич Б. В. Связь Верхненеогенного магматизма и рудогенеза Закарпатья с глубинными разломами. Докл. VII съезда Карпат-Балканской ассоциации, София, 1965.

Мерлич Б. В., Спилковская С. М. Схема розвитку третинного вулканізму Радянських Карпат, «Питання геології», в. 9. Вид Льв. ун-ту, 1958.

Мерлич Б. В., Спилковская С. М. Новые данные о связи неогенового оруденения Закарпатья с магматизмом. Докл. АН СССР, т. 153, № 6, 1963.

Мирофонов С. И. Селективная флотация. Изд-во «Недра», М., 1967.

Михайлов А. Н. Химия дубящих веществ и процессов дубления. М., Гизлестром, 1953.

Михеев В. И. Рентгенометрический определитель минералов. М., Госгеолтехиздат, 1957.

Набоко С. И. Изменение пород в зоне активного вулканизма. Тр. лабор. вулканол. АН СССР, вып. 13, 1958.

Набоко С. И. Вулканические экскальации и продукты их реакций. Тр. Лабор. вулканол. АН СССР, вып. 16, 1959.

Набоко С. И. Условия современного гидротермального метаморфизма вулканических пород. «Сов. геология», 1962, № 1.

Набоко С. И. Гидротермальный метаморфизм пород в вулканических областях. Изд-во АН СССР, 1963.

Набоко С. И. Закономерности минералообразования в современных минеральных системах мира. В сб. «Проблемы вулканизма». Мат-лы ко II Всес. вулкан. совещ., СОАН СССР, 1964.

Набоко С. И., Карпов Г. А., Розникова А. П. Гидротермальный метаморфизм пород и минералообразование. В сб. «Паужетские горячие воды на Камчатке». М., Изд-во «Наука», 1965.

Набоко С. И., Пийп Б. Г. Современный вулканизм Камчатки и минералообразование. В сб. «Геология и металлогения советского сектора Тихоокеанского рудного бассейна». Изд-во АН СССР, 1963.

Наденинский Б. П. Теоретические обоснования и расчеты в аналитической химии. Изд-во «Советская наука», 1956.

Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. Изд-во «Мир», 1965.

Наковник Н. И. Новые данные о так называемых «вторичных кварцитах» и их рудах. «Проблемы геологии», 1958, № 6.

Наковник Н. И. Вторичные кварциты, их минеральные фации, генезис и практическое значение. Изв. АН СССР, серия геол., 1943, № 1.

Наковник Н. И. Вторичные кварциты. В сб. «Измененные околоводные породы и их поисковое значение». Госгеотехиздат, 1954.

Наковник Н. И. Пропилитизированные породы, их минеральные фации, генезис и практическое значение. Зап. Всес. минер. об-ва, ч. 83, вып. 2, 1954.

Наковник Н. И. Некоторые замечания к работе Д. С. Коржинского «Очерк метасоматических процессов». Зап. Всес. минер. об-ва, ч. 85, вып. 4, 1956.

Наковник Н. И. О новом типе околоводных изменений (аргиллизации). Зап. Всес. минер. об-ва ч. 86, вып. 6, 1957.

Наковник Н. И. О «новом взгляде» на вторичные кварциты, о гидротермально измененных породах и вопросах, с ними связанных. Изв. АН Арм. ССР, серия геол. и геогр. наук, 1959, № 1.

Наковник Н. И. Вертикальная зональность продуктов постмагматического метасоматоза и место в ней формации вторичных кварцитов и пропилитов. Зап. Всес. минер. об-ва, ч. 92, вып. 4, 1963.

Наковник Н. И. Вторичные кварциты СССР и связанные с ними месторождения полезных ископаемых. Изд-во «Недра», 1964.

Наковник Н. И. Состояние изученности и задачи изучения вторичных кварцитов. Мат-лы ко II конф. по околоводному метасоматозу, Л., 1966.

Овчинников А. М. Гидрогеологические условия гидротермальных процессов, Бюлл. МОИП, отд. геол., т. 32, вып. 5, 1957.

Овчинников А. М. О гидрогеологическом изучении гидротермальных процессов. Тр. Лабор. вулканол. АН СССР, вып. 19, 1961.

Огильви Н. А. Вопросы теории геотемпературных полей. В сб. «Проблемы геотермии», ч. 1, М., 1959.

Омельяненко Б. И., Алехин Ю. В. О возможных пределах значения pH среды при образовании кальцита в гидротермальных условиях. «Геология рудн. месторождений», 1966, № 6.

Павлов А. Л. О геологических и физико-химических условиях образования вторичных кварцитов и связанных с ними сульфидных залежей. Мат-лы ко II конф. околоводн. метасом. Л., 1966.

Перельман А. И. Очерк геохимии ландшафтов, М., Госгеолиздат, 1955.

Перельман А. И. Геохимия эпигенетических процессов. Изд-во «Недра», 1965.

Перельман А. И. Геохимия ландшафта. Географиз, 1965.

Плаксин И. Н., Шаффеев Р. Ш., Чантуряз В. А. Влияние гетерогенности поверхности минералов на взаимодействие с флотационными реагентами. М., Изд-во «Наука», 1965.

Полькин С. И. Флотация руд редких металлов и олова. Госгортехиздат, 1960.

Полькин С. И. и др. Использование производных лигнита в качестве реагентов-регуляторов флотации. «Цветные металлы», 1965, № 2.

Пиццороский Г. Л. Об алюните из Береговского района в Закарпатье. Минер. сб. Львов. геол. об-ва, № 1, 1947.

Полынов Е. Б. Коры выветривания. Изд-во АН СССР, 1934.

Попов А. О кислотно-щелочности гидротермальных растворов. Тр. конф. «Химия земной коры», посвящ. 100-летию В. Н. Вернадского, т. 1, Изд-во АН СССР, 1963.

Ритман А. Вулканы и их деятельность. М. Изд-во «Мир», 1964.

Родионов Д. А. Функции распределения содержаний элементов и минералов в изверженных горных породах. Изд-во «Наука», 1964.

Розенфельд С. Ш. и др. Флотационное разделение алюнитовых руд различных месторождений Советского Союза. В сб. материалов IX совещания работников геологических организаций, вып. 11, 1965.

Розенфельд С. Ш., Андреев П. И., Рыжавская Р. Ш. Флотация алюнитовой руды. Добыча и обогащение руд цветных металлов, № 7, Алма-Ата, 1964.

Сазерленд К. Л., Уорк И. В. Принципы флотации. Пер. с англ. под ред. А. К. Лишица. Металлургиздат, 1958.

Сажин В. С., Запольский А. К. Кислотный способ ИОНХ АН УССР переработки алюнитовых руд. «Цветные металлы», 1966, № 11.

Сажин В. С. и др. Кристаллизация основных сернокислотных солей алюминия (сообщение I). «Укр. хим. журнал», 1966, № 1.

Сасин Г. Г. Тектонические закономерности размещения неогенового полиметаллического оруднения Северной Венгрии, Советского Закарпатья и Северной Румынии. Минер. сб. Львов. геол. об-ва, № 9, 1965.

Сауков А. А. Геохимические методы поисков месторождений полезных ископаемых. Изд. МГУ, М., 1963.

Славин В. И. Тектоническое расчленение Карпатского орогена. Мат-лы по геологии и гидрогеологии. сб. 4, 1947.

Смирнов С. С. Зона окисления сульфидных месторождений. М., 1936.

Соболев В. С., Костюк В. П. К геологии вулканических пород Закарпатья, Тр. Лабор. вулканол. АН СССР, вып. 13, 1958.

Соболев В. С., Фишкин М. Ю. Метасоматическая зональность и образование алюнита. Мин. сб. Львов. геол. об-ва, № 7, 1953.

Соколов Н. Д. Некоторые вопросы теории водородной связи. Водородная связь. Сб. статей. Изд-во «Наука», 1964.

Страхов И. П. Химия и технология кожи и меха. Изд-во «Легкая индустрия», 1964.

Стрельцов Г. С. Об естественной флотируемости минералов с точки зрения их структурной характеристики, Тр. II сесс. ин-та. Механохим. Металлургиздат, 1952.

Субботин С. И. Глубинное строение советских Карпат и прилегающих территорий по данным геофизических исследований. Изд-во АН УССР, 1955.

Теплов В. П. Некоторые вопросы палеогеографии юго-западного Закарпатья в верхнем миоцене и плиоцене. В сб. «Проблемы геологии и рудоносности неогена Закарпатья». Изд. Львов. ун-та, 1966.

Таггарт А. Ф. Справочник по обогащению полезных ископаемых, т. 3. Металлургиздат, 1962.

Трапезников А. А., Белугина Г. В. Влияние pH при осаждении алюминиевых мыш на вязкость из олеигелей. Докл. АН СССР, т. IXXXVII, № 4, 1952.

Тутурина В. В., Славин Г. П. Органическая химия и флотореагенты. Госгортехиздат, 1962.

Туманов А. И. Оценка местного геохимического фона. В сб. «Глубинные поиски рудных месторождений». Госгеотехиздат, 1963.

Фишкин М. Ю. Минералогические фации и условия образования вторичных кварцитов Береговского холмогорья в Закарпатье, Минер. сб. Львов. геол. об-ва, № 7, 1953.

Фишкин М. Ю. О липаритовых куполах Береговского района Закарпатской области, Тр. Камч. вулк. ст. АН СССР, бюлл. № 25, 1954.

Фишкин М. Ю. К минералогии и условиям образования вторичных кварцитов, Береговского холмогорья в Закарпатье. Минер. сб. Львов. геол. об-ва, № 7, 1958.

Хальд А. Математическая статистика с техническими приложениями, Ил., М., 1956.

Хайнман В. Я., Богданов В. И. Исследование механизма взаимодействия флотационных реагентов с минералами методом спектроскопии. «Обогащение руд», 1960, № 6.

Хитров Н. И. Вопросы формирования гидротермальных растворов, Тр. Лабор. вулканол. АН СССР, № 19, 1961.

Чухров Ф. В. Коллоиды в земной коре. Изд-во АН СССР, 1955.

Чухров Ф. В. Некоторые результаты изучения зоны гипергенеза рудных месторождений в СССР. В сб. «Итоги науки за 1962 г.» Геохимия, минералогия, петрография, ВНИИГИТИ, 1964.

Шишkin Н. В., Кругиус Е. А., Львович П. А. О генетической связи между основными 9-водными сульфатами железа и алюминия и минералами группы алюнитов — ярозитов, Зап. Весн. минер. об-ва, вторая серия, ч. 87, вып. 6, 1958.

Широн Р. Последовательность в свитах слонистых пород. Ил., М., 1950.

Щербага Г. Н. и др. Грязеэны, жильный кварц и калишпаты. Изд-во АН КазССР, 1964.

Эйгелес М. А. Некоторые вопросы теории флотации силикатов и окислов, флотация окислов, и силикатов. Тр. ВИМС, вып. 6, 1951.

Эйгелес М. А. Основы флотации несульфидных минералов. Изд-во «Недра» 1964.

Allen E. T. a Dey A. L. Hot Springs of the Yellowstone National Park. Carnegie Inst. Washington. Pub. 466, 1935.

Berthier F. Annales des mines, ser. 4, v. 2, 1842.

Burbank W. S. Structural control of ore deposition in the Red Mountain, Sneffels, and Telluride districts of the San Juan Mountains, Colorado. Colorado Sei. Soc. Proc., v. 14, 1941.

Ervin G. G., Osborn E. F. The system $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$. Journ. Geol., 59, p 381-394, 1951.

Ewell R. H. a. Insley H. Hydrothermal synthesis of kaolin, dickite, beidellite and nontronite. J. Res. Nat. Bur. Stand., v. 15, 1935.

Folk R. L. The alteration of felspar and its products as studied in the laboratory. Am. J. Sci., 245, N 6, 1947.

Frederickson A. F. Mechanism of weathering. Geol. Soc. Am., Bull. v. 62, 1951.

Gallachan E. Preliminary report on the alunite deposits of the Marysvale Region. Utah. U. S. Geol. Surv., Bull., v. I. 886, 1938.

Garrels R. M. Mineral species as functions of pH and oxidation-reduction potential, with special reference to the zone of oxidation and secondary enrichment of sulphide ore deposits. Geochim. et Cosmochim. Acta v. 5, N 4, 1954.

Garrels R. M. Mineral equilibria at low temperature and pressure N-Y, 1960.

Iwao S. Silica and Alunite Deposits of the Usugami Mine, Jap. Journ. geol. a geogr., N 2-4, 1960.

Keller W. D. The origin of weathering. New-Jork, 1955.

King D. Origin of Alunite Deposits at Pidina, South Australia. Econ. Geol. N 8, 1953.

Kulhan Gy. A Beregszassi - Hegyseg eruptiv Kozetei es azok elvaltosasai. Föld. Köz., LXVI, 161-198, Bud., 1936.

Lovering T. S. Rock alteration as a guide of ore, East Tintic District, Utah. Econ. Geol. Mon. I, 1949.

Lovering T. S. Epigenetic, diplogenetic, syngenetic and lithogene deposits. Econ. Geol. v. 58, N 5, 1963.

Merwin H. E. and Posnjak E. Sulphate encrustations in the Copper Queen Mine, Eisbee, Arisona. Am. Miner., v. 22, 567, 1937.

Mitscherlich A. Untersuchung des Alaunstein. Journ. Pract. Chem., b. 83, 1861.

Mukaiyama H. Genesis of sulphur deposits in Japan. Journ. Fac. Sci., Univ., Tokyo, Sec. 11, N 11, 1959.

Mackenzie S. M. W. Zeta potential of quartz in the presence of ferric iron, Trans. Soc. Mining Engrs ASME, N 1, 235, 1966.

Ransome F. L. Geology and ore deposits of Goldfield Nevada. U. S. Geol. Surv., Prof. pap. N 66, 1909.

Schrauf A. Atlas der Kristall-Formen des Mineralreiches, Wien, 1864.

Schwartz G. M. Hydrothermal alteration. Econ. Geol., v. 54, N 2, 1959.

Steiner A. Hydrothermal rock alteration at Wairakei, New Zealand. Econ. Geol., v. 48, N 1, 1953.

Stringham B. Fields of some common hydrothermal-alteration minerals. Econ. Geol., v. 47, N 6, 1952.

White D. E. Thermal springs and epithermal ore deposits. Econ. geol., v. 50, 1955.

Zippe F. X. M. K. K. Geol. Richsanstalt, Jb., 1852.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
Часть первая	
Геология и вещественный состав алюнитовых руд	
Общие сведения по геологии Береговского рудного района	5
Геологическое строение Беганьского рудного поля	6
Особенности состава и строения гидротермально измененных пород	27
Минеральный состав алюнитовых руд, их типы и закономерности распространения	41
Генезис алюнитовых руд. Условия гидротермального метаморфизма и гипергенного изменения пород	65
Часть вторая	
Технология обогащения алюнитовых руд	
Современное состояние технологии обогащения и переработки алюнитового сырья	79
Изучение флотационных свойств алюнита и основных сопутствующих минералов	90
Флотация алюнитовых руд Закарпатья	126
Заключение	168
Литература	170

КОЛЛЕКТИВ АВТОРОВ

АЛУНИТЫ ЗАКАРПАТЬЯ

Редактор издательства Л. М. Самарчян

Техн. редактор В. И. Калужина
Корректор Н. А. Соколова

Сдано в набор 22/VI-1970 г.

Подписано в печать 19/II-1971 г.

Т-03771

Формат 60×90¹/₁₆

Печ. л. 11,0

Уч.-изд. л. 15,46

Бумага № 1

Индекс 3—4—1

Заказ 485/10779—4

Тираж 1000 экз.

Цена 1 р. 08 к.

Издательство «Недра». Москва, К-12, Третьяковский проезд, д. 1/19.
Ленинградская картфабрика ВАГТ

1 р. 08 к.

954

НЕДРА - 1971