



**ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ
и ПРИКЛАДНЫЕ
АСПЕКТЫ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ
МИНЕРАЛОГИИ**

RUSSIAN MINERALOGICAL SOCIETY
COMMISSION ON TECHNOLOGICAL MINERALOGY

INSTITUTE OF GEOLOGY
OF KARELIAN RESEARCH CENTRE
RUSSIAN ACADEMY OF SCIENCES



FUNDAMENTAL AND APPLIED ASPECTS OF TECHNOLOGICAL MINERALOGY

Edited by Dr. sc. Vladimir V. Shchiptsov

Petrozavodsk
2018

РОССИЙСКОЕ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО
КОМИССИЯ ПО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ

ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР
«КАРЕЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК»
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ КарНЦ РАН



ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ И ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ

Под редакцией д. г.-м. н. В. В. Щипцова

Петрозаводск
2018

УДК 622.7.017(063)
ББК 33.4
Ф 94

Фундаментальные и прикладные аспекты технологической минералогии / Под ред. д. г.-м. н. Ф 94 В. В. Щипцова; Российское минералогическое общество; Комиссия по технологической минералогии; Федеральный исследовательский центр «Карельский научный центр Российской академии наук»; Институт геологии КарНЦ РАН. – Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2018. – 118 с.

УДК 622.7.017(063)
ББК 33.4

ISBN 978-5-9274-0812-2

© Российское минералогическое общество, 2018
© ФИЦ «Карельский научный центр РАН», 2018
© Институт геологии КарНЦ РАН, 2018

КОМИССИЯ ПО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ РМО: ХРОНИКА, СОБЫТИЯ (К 35-ЛЕТИЮ)

Щипцов В. В.

ИГ КарНЦ РАН, г. Петрозаводск

По решению VI съезда ВМО 15 декабря 1983 г. на заседании Ученого совета общества утвердили создание при ВМО Комиссии по технологической минералогии под председательством В. И. Ревнивцева (Механобр). В состав бюро Комиссии вошли: А. И. Гинзбург (ВИМС), Д. П. Григорьев (ЛГИ), В. В. Доливо-Добровольский (ЛГИ), Ю. Б. Марин (ЛГИ), А. Д. Генкин (ИГЕМ), Б. И. Пирогов (Криворожский горно-рудный институт), О. П. Иванов (ЦНИИОлово), А. Ф. Сидоров (Механобр), В. М. Изойтко (Механобр) – ученый секретарь.

13–16 декабря 1983 г. состоялась годовая сессия ВМО, посвященная теме «Роль технологической минералогии в развитии сырьевой базы СССР». Обсуждаемая проблема включала в себя три направления: 1. Теоретические основы технологической минералогии, позволяющие научно обосновать влияние состава, структуры и особенностей генезиса минералов на их технологические свойства. 2. Технологическая минералогия главных промышленных типов месторождений как основа повышения технологических показателей, вопросы геолого-технологического картирования руд и установления количественной связи между геологическими факторами, вещественным составом руд и их технологическими свойствами. 3. Направленное изменение технологических свойств минералов, горных пород и руд с целью разработки рациональных схем извлечения полезных компонентов. В работе сессии приняли участие 255 человек, представлявших 56 научных институтов, высших учебных заведений, предприятий и организаций Министерства геологии СССР, Министерства цветной металлургии СССР, Министерства черной металлургии СССР, Министерства производства удобрений СССР. На сессии выступил с докладом директор ВНИИ «Механобр», чл.-корр. В. И. Ревнивцев на тему «Роль технологической минералогии в развитии минерально-сырьевой базы страны и основные задачи ее формирования как нового научного направления».

1985 г. Подготовлен выпуск «Технологическая минералогия. Библиографический указатель» / [Сост. В. М. Изойтко, К. И. Самерханова]; Отв. ред. В. И. Ревнивцев; АН СССР, Всесоюз. минерал. о-во, М-во цветной металлургии СССР, ВНИИ «Механобр». Л.: Наука, Ленингр. отд-ние, 1985.

1985 г. Ревнивцев В. И. (Отв. ред.). Проблемы направленного изменения технологических и технических свойств минералов. Л.: Механобр, 1985, 136 с.

1987 г. Ревнивцев В. И. (Отв. ред.). Проблемы направленного изменения технологических и технических свойств минералов. Л.: Механобр, 1985, 136 с.

1987 г. Применение технологической минералогии для повышения эффективности использования минерального сырья. М.: МинГео СССР, ВИМС. Сб. науч. тр. 1987, 146 с.

1987 г. Ревнивцев В. И. (Отв. ред.). Технологическая минералогия главных промышленных типов месторождений. Л.: ЛО-Наука, 1987, 200 с.

1987 г. Опубликовано монография – Пирогов Б. И., Поротов Г. С., Холошин И. В., Тарасенко В. Н. Технологическая минералогия железных руд. Л.: Наука, 1988, 304 с.

1987 г. VII съезд ВМО (Ленинград, 20–23 января 1987). На заседании, посвященном технологической минералогии, с проблемным докладом выступил председатель Комиссии по технологической минералогии В. И. Ревнивцев. Тема доклада «Задачи минералогии в интенсификации и перестройке технологии минерального сырья в свете решений XXVII съезда КПСС».

1987 г. Организован филиал кафедры минералогии, кристаллографии и петрографии Горного института в МНТК «Механобр». Проф. В. М. Изойтко проводит обучение студентов по системе ЦИПС (целевая интенсивная подготовка специалистов) в области технологической минералогии.

1988 г. Публикуется статья проф. Д. П. Григорьева (Григорьев Д. П. Соотношение технологической минералогии с сопредельными отраслями знаний // Онтогенез минералов и технологическая минералогия // Киев: Наукова думка. 1988. С. 11–15.

1989 г. Вышла в свет монография: Пирогов Б. И., Тарасенко В. Н., Холошин И. В.

Принципы и методы геолого-технологического картирования месторождений полезных ископаемых. Учеб. пособие. Киев: УМК ВО Минвуза УССР, 1989, 64 с.

1989 г. Комиссия по технологической минералогии ВМО понесла тяжелую утрату – на 58-м году скоростно ушел из жизни генеральный директор ВНИИ «Механобр», председатель Комиссии, чл.-корр. АН СССР Владимир Иванович Ревнивцев. Под его руководством были проведены фундаментальные и прикладные исследования по технологии и технике комплексного использования минерального сырья. Основатель научной школы по разработке процессов разделения минералов с близкими свойствами на основе дефектов их кристаллической структуры, благодаря чему стало возможным вовлечение в переработку труднообогатимых руд. Участвовал в создании и развитии крупнейших отечественных и зарубежных горно-обогатительных комбинатов, в том числе Норильского, Костомукшского, Ковдорского, Качканарского, «Апатит», «Эрдэнэт» и других.

1989 г. В г. Улан-Удэ проведен семинар по геотехнологическим методам извлечения цветных металлов.

1990 г. Комиссия продолжила свою деятельность под председательством д.г.-м.н. В. М. ИЗОИТКО (ВНИИ «Механобр»), сохраняя прежний состав бюро на первом этапе. Впоследствии в работу были вовлечены Н. П. Юшкин, О. Б. Дудкин, Г. А. Сидоренко, Л. К. Яхонтова и другие специалисты.

1990 г. Создана лаборатория современных методов минералогического анализа веществ в Криворожском горнорудном институте. Открыта межотраслевая геолого-технологическая лаборатория Алмалыкского ГКМ. Проведен семинар по геотехнологическим методам извлечения цветных металлов (г. Улан-Удэ, 1989).

1990 г. В Ленинграде состоялось расширенное заседание комиссии и научный семинар на тему: «Безотходная технология и использование техногенных месторождений».

1990 г. Совместно с комиссией по рудной минералогии изданы труды советских ученых к XV съезду ММА в Пекине «Geological technological assessment of ore minerals, samples and deposits» (Leningrad, 1990).

1990 г. Издан справочник по технологической оценке минерального сырья под ред. П. Е. Остащенко. Технологическая оценка мине-

рального сырья (Опробование месторождений. Характеристика сырья). М.: Недра, 1990. 272 с.

1991 г. Вышла в свет монография: Иванов О. П. Топоминералогический анализ рудных месторождений. Л.: Наука, 1991. 228 с.

1992 г. На 8 съезде РМО с пленарным докладом выступила В. М. ИЗОИТКО на тему «Проблемы и достижения технологической минералогии», в котором было освещено применение достижений и методов технологической минералогии для решения задач максимальной полноты и комплексности использования добываемого минерального сырья и утилизации отходов.

1997 г. Издана книга В. М. ИЗОИТКО «Технологическая минералогия и оценка руд». В ней обобщены материалы в области технологической минералогии и оценки руд. Классифицируются процессы обогащения и типоморфные особенности минералов и руд, влияющие на эти процессы (технологические свойства), а также методы их исследования, и характеризуются особенности геолого-технологической оценки руд важнейших промышленных типов месторождений, ее цели, задачи, методы и последовательность операций на разных стадиях разведки и эксплуатации. Разработаны методики выделения природных и технологических типов по необходимому и достаточному количеству признаков, характеризующих руду.

1998 г. Утвержден новый состав Комиссии (см.: ЗВМО, 1998, № 1): председатель – В. М. ИЗОИТКО (проф., АО «Механобр-инжиниринг»); бюро: Д. А. Додин (д.г.-м.н., ВНИИ Океангеология), В. В. Доливо-Добровольский (проф., СПбГТИ), Ю. Б. Марин (проф., СПбГТИ), Б. И. Пирогов (проф., МГТА), Г. А. Сидоренко (д.г.-м.н., ВИМС), В. В. Щипцов (к.г.-м.н., ИГ КарНЦ РАН), Т. С. Юсупов (д.г.-м.н., ОИГГМ СО РАН), Л. К. Яхонтова (д.г.-м.н., МГУ); члены комиссии: П. Г. Алоян (к.г.-м.н., Арзнипроцветмет), И. А. Богуш (проф., ЮРТТУ), О. Б. Дудкин (д.г.-м.н., ГИ КНЦ РАН), В. Г. Изотов (к.г.-м.н., КГУ), Л. Ф. Наркелюн (проф., ЧГТУ), К. А. Никифоров (д.г.-м.н., ИВН БФ СО РАН), Б. А. Остащенко (д.г.-м.н., ИГ Коми НЦ УрО РАН), С. В. Петров (к.г.-м.н., АО «Механобр-инжиниринг»), Ю. С. Полеховский (к.г.-м.н., СПбГУ), Г. С. Порогов (проф., СПбГТИ), В. Ю. Селезнева (к.г.-м.н., ИГ КазАН), З. В. Специус (к.г.-м.н., ИАП), А. Х. Туресебеков (к.г.-м.н., ИГТУзБАН), П. Ю. Ходанович

(к.г.-м.н., ИГ Бур.Ф СО РАН), Б. М. Шмакин (проф., ИГХ СО РАН), Т. Г. Шумилова (к.г.-м.н., ИГ Коми НЦ УрО РАН). Почти все члены Комиссии возглавляют определенные направления или важные государственные программы и активно работают в них: «Платина России» – Д. А. Додин; «Малое горное предпринимательство» – В. М. Изойтко, В.В.Щипцов; «Особенности парагенезиса благороднометаллических минералов из месторождений различных генетических типов» – Ю. С. Полеховский; «Проблемы биотехнологии» – Л. К. Яхонтова; «Комплексное использование минерального сырья» – Л. Ф. Наркелюн; «Алмазы и кимберлиты» – З. В. Специус; «Управление качеством минералогических работ» – Г. А. Сидоренко и другие.

1998 г. Остащенко Б. А. Направленное изменение технологических свойств минералов // автореф. дисс. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 1998. 43 с.

1999 г. Выходит в свет пособие для специалистов: Сидоренко Г. А. Методические основы фазового анализа минерального сырья. Москва: ВИМС, 1999. 182 с. На примере железных, оловянных, вольфрамовых руд, бокситов и цеолитсодержащих пород показаны оптимальные способы количественной оценки фазового состава минерального сырья.

2000 г. Выпущен второй библиографический указатель публикаций по всем направлениям технологической минералогии на тот период [Технологическая минералогия. Библиографический указатель, сост. Изойтко В. М., Царева И. М., 2000].

2000 г. Пирогов Б. И. Теоретические основы технологической минералогии. Л.: Наука, 2000. 240 с.

2000 г. Щипцов В. В. Геолого-минералогические основы технологической оценки индустриальных минералов Карелии // Автореф. дисс. СПб: 2000. 48 с.

2001 г. Статья Кузьмин В. И., Рогожин А. А., Сидоренко Г. А. Современные методы минералогических исследований при решении геологоразведочных задач // Разведка и охрана недр. 2000. № 11. С. 35–39.

2001 г. Лыгина Т. З. Методические основы комплексной оценки состава и свойств минералов // Автореф. дисс. М.: РИЦ ВИМС, 2001. 50 с.

2002 г. Статья Кузимин В. И., Ожогина Е. Г. Прикладная минералогия в решении за-

дач расширения и качественного совершенствования минерально-сырьевой базы Российской Федерации // Разведка и охрана недр. 2002. № 11. С. 8–11.

2003 г. Безвременно ушла из жизни Виктория Михайловна Изойтко, председатель комиссии по технологической минералогии, яркая личность. Она являлась ведущим специалистом в области технологической минералогии рудных месторождений различных генетических типов, внесла существенный вклад в создание теоретических основ минералого-технологической оценки руд цветных металлов, разработала классификацию геолого-минералогических факторов, влияющих на технологические свойства руд, научно обосновала возможность целенаправленного формирования технологических типов с заданными свойствами в процессе рудоподготовки.

2003 г. В Карельском научном центре РАН г. Петрозаводска состоялось Международное совещание «Направленное изменение физико-химических свойств минералов в процессах обогащения полезных ископаемых» (Плаксинские чтения–2003).

2005 г. По рекомендации президента РМО академика Д. В. Рундквиста д.г.-м.н. В. В. Щипцов утвержден в должности председателя комиссии на Ученом совете РМО.

Начиная с 2006 г., ежегодно Комиссия РМО организует и проводит российские семинары по технологической минералогии.

2006 г., 28–29 марта. Первый российский семинар «Результаты фундаментальных и прикладных исследований по разработке методик технологической оценки руд металлов на ранних стадиях геологоразведочных работ» состоялся в г. Петрозаводске на базе Института геологии КарНЦ РАН. Важнейшая задача состояла в повышении роли технологической минералогии в априорной оценке технологических свойств по многим видам руд металлов и промышленных минералов отечественной минерально-сырьевой базы.

2007 г., 14–16 июня. II Российский семинар проходил в г. Петрозаводске и на стационаре института в пос. Толвуя. Титул семинара «Значение исследований технологической минералогии в решении задач комплексного освоения минерального сырья».

2008 г., 13–14 октября. III Российский семинар проходил в г. Петрозаводске под титулом

«Новые методы технологической минералогии при оценке руд металлов и промышленных минералов». Во время полевой экскурсии специалисты посетили карьер по добыче шокшинского кварцита в пос. Кварцитный.

2008 г. Вышла в свет монография: Строкова В. В., Шимшуров А. В. Влияние типоморфизма минерального сырья на синтез строительных материалов. Белгород: Изд. БГТУ им. В. Г. Шухова, 2008. 211 с.

2009 г., 14–16 сентября. IV Российский семинар «Технологическая минералогия, методы переработки минерального сырья и новые материалы» проходил на теплоходе «Борис Полевой» по маршруту Казань-Нижний Новгород-Казань.

2010 г. Комиссия по технологической минералогии РМО и Кафедра обогащения полезных ископаемых Московского государственного горного университета по инициативе и финансовой поддержке В. А. Рафиенко совместно провела в 2010 году Всероссийский конкурс научных работ «Технологическая минералогия и переработка минерального сырья». Конкурс «Технологическая минералогия и переработка минерального сырья» проводился в номинации «Лучшая научная работа молодого ученого».

2010 г., 4–7 октября. IV Российский семинар «Минералого-технологическая оценка месторождений полезных ископаемых и проблемы раскрытия минералов» проходил в г. Сыктывкаре на базе Института геологии Коми НЦ УрО РАН. На открытии семинара с приветственными словами выступили директор Института геологии КомиНЦ УрО РАН, чл.-корр. РАН Асхабов А. М., председатель Комиссии по технологической минералогии РМО Щипцов В. В., академик РАН Юшкин Н. П. и ведущий специалист-эксперт Управления Федеральной службы по надзору в сфере природопользования (Росприроднадзора) по Республике Коми Новиков А. И.

2011 г. VIII Ферсмановская научная сессия (Апатиты). В программу включена секция по технологической, технической и экспериментальной минералогии. Организатор – Кольское отделение РМО.

2011 г., 26–28 апреля. VI Российский семинар «Методы оценки технологических свойств минералов и их поведение в технологических процессах», посвященный 50-летию Института геологии КарНЦ РАН, проходил в г. Петрозаводске

на базе Института геологии КарНЦ РАН и Петрозаводского госуниверситета.

2012 г., 9–11 апреля. VII Российский семинар «Прогнозная оценка технологических свойств полезных ископаемых методами прикладной минералогии» проходил в г. Москве на базе ФГУП «ВИМС». На открытии семинара с приветственным словом выступил Президент РМО, академик РАН Рундквист Д. В. и первый зам. директора ФГУП «ВИМС» Рогожин А. А.

2012 г. Вышла в свет монография: Туресебеков А. Х., Василевский Б. Б., Маринова С. Т. Технологическая минералогия месторождения Большой Кальмакыр. Ташкент: ГП «НИИ минеральных ресурсов», 2012. 108 с.

2012 г. Опубликованы материалы Международного совещания «Современные методы технологической минералогии в процессах комплексной и глубокой переработки минерального сырья (Плаксинские чтения). Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2012. 397 с. (под общей редакцией академика В. А. Чантурия и В. В. Щипцова, ответственные за выпуск Т. В. Чекушина, Т. П. Бубнова, Л. А. Данилевская).

2013 г., 23–24 апреля. VIII Российский семинар «Технологическая минералогия в оптимизации процессов рудоподготовки и обогащения минерального сырья» проходил в г. Санкт-Петербурге на базе НПК «Механобр-Техника». На открытии семинара с приветственным словом к участникам семинара обратился председатель совета директоров НПК «Механобр-техника», чл.-корр. РАН Л. А. Вайсберг. На семинаре состоялась презентация Корпорации BRUKER. В программу семинара был включен «круглый стол» под председательством чл.-корр. РАН Л. А. Вайсберга.

2013 г., 16–19 сентября. В г. Томске на базе Национально-исследовательского Томского политехнического университета в Международном центре проходило международное совещание «Инновационные процессы комплексной и глубокой переработки минерального сырья (Плаксинские чтения – 2013)», состоялось заседание комиссии по технологической минералогии РМО.

2014 г., 22–24 апреля. IX Российский семинар «Технологическая минералогия природных и техногенных месторождений» в Магнитогорске на базе Магнитогорского государственного технического университета им. Г. И. Носова. Научная программа семинара была

ориентирована на проблемы освоения рудных месторождений, развития горно-металлургического производства. От имени университета участники семинара приветствовали первый проректор – проректор по научной и инновационной работе ФГБОУ ВПО «МГТУ» д.т.н., проф. М. В. Чукин и директор Института горного дела и транспорта МГТУ, д.т.н., проф. С. Е. Гавришев. В рамках семинара состоялась экскурсия на ОАО «Магнитогорский металлургический комбинат».

2015 г., 22–24 апреля. X Российский семинар по технологической минералогии на тему «Роль технологической минералогии в получении конечных продуктов передела минерального сырья» состоялся в г. Белгороде на базе Белгородского государственного технологического университета им. В. Г. Шухова. На торжественной церемонии участники возложили цветы к памятнику академику В. Г. Шухову, которого при жизни называли российским Эдисоном и «первым инженером Российской империи». На открытии семинара с приветствием обратился проректор университета по научной работе проф. Е. И. Евтушенко. В программу семинара входили экскурсия на Лебединский горно-обогатительный комбинат, Губкинский музей истории КМА, посещение диорамы «Курская битва, Белгородское направление» и мемориальный комплекс в Прохоровке.

2016 г. На XIII Фермановской научной сессии работала секция «Технологическая и экспериментальная минералогия» (Геологический институт г. Апатиты). Секцию возглавлял чл.-корр. РАН А. И. Николаев, член бюро Комиссии ТМ.

2016 г., 26–28 сентября. В г. Санкт-Петербург проходило крупное мероприятие, посвященное 100-летию со дня создания института «Механобр». В МФК «Горный» и НПК «Механобр» состоялась международная конференция «Ресурсосбережение и охрана окружающей среды при обогащении и переработке минерального сырья» (Плаксинские чтения – 2016), посвященная 100-летию института «Механобр», в котором активно участвовала Комиссия. В программу юбилейных мероприятий также входила работа XI Российского семинара по технологической минералогии на тему «Результаты междисциплинарных исследований в технологической минералогии».

2017 г. Исполнилось 200 лет Российскому минералогическому обществу, организованному 7 (19) января 1817 года в Санкт-Петербурге. Методы минералогической науки и в настоящее время остаются в фокусе геологических исследований и решения проблем, стоящих перед фундаментальными и прикладными науками о Земле, т.е. «минералогия во всем пространстве сего слова». Работала секция «Проблемы прикладной (поисковой, технологической и экологической) минералогии» (председатели: Е. Г. Ожогина, В. В. Щипцов). В работе съезда принимали участие с докладами 16 членов комиссии по технологической минералогии.

2017 г. Выпущен справочник «Почетные члены Российского минералогического общества» изд. СПб университета. В этот исторический справочник вошли активные члены комиссии различных времен: Ю. Л. Войтеховский, О. Б. Дудкин, В. М. Изойтко, М. И. Кузьмин, Ю. Б. Марин, Б. И. Пирогов, Г. А. Сидоренко, В. В. Щипцов, Л. К. Яхонтова.

2017 г. В юбилейном издании вышла статья: Пирогов Б. И., Щипцов В. В. История комиссии технологической минералогии РМО (ВМО) с прологом // 200 лет Российскому минералогическому обществу. Исторический сборник. СПб: 2017. С. 390–410.

С 2006 г. ежегодно публикуются сборники научных статей по технологической минералогии. В настоящее время изданы 11 выпусков под научной редакцией д.г.-м.н. В. В. Щипцова.

В течение нескольких лет ежегодно проводится стажировка по минералогическим методам исследований в форме семинара «Минералогическая школа – «Актуальные проблемы и современные методы прикладной минералогии» на базе отдела минералогии ФГУП «ВИМС» им. Н. М. Федоровского под руководством члена бюро Комиссии зав. отделом д.г.-м.н. Е. Г. Ожогиной. На семинаре рассматривается роль и значение минералого-аналитического изучения на современном этапе; виды и последовательность минералогических исследований горных пород, руд, техногенного сырья при сопровождении геологоразведочных работ и создании технологий переработки минерального сырья для решения поисковых, прогнозно-оценочных и технологических задач. Подобная минералогическая школа – это эффективный инструмент повышения квалификации и подготовки кадров.

Состав комиссии:

Председатель: *Щипцов Владимир Владимирович*, г. Петрозаводск (Карельское отделение)

Секретарь: *Светова Евгения Николаевна*, г. Петрозаводск (Карельское отделение)

Бюро:

Вайсберг Леонид Абрамович, г. Санкт-Петербург (Санкт-Петербургское отделение)

Войтеховский Юрий Леонидович, г. Апатиты (Кольское отделение)

Додин Давид Абрамович, г. Санкт-Петербург (Санкт-Петербургское отделение)

Козлов Александр Петрович, г. Москва (Московское отделение)

Котова Ольга Борисовна, г. Сыктывкар (Сыктывкарское отделение)

Лыгина Талия Зинуровна, г. Казань (Казанское отделение)

Марин Юрий Борисович, г. Санкт-Петербург (Санкт-Петербургское отделение)

Николаев Анатолий Иванович, г. Апатиты (Кольское отделение)

Ожогина Елена Германовна, г. Москва (Московское отделение)

Пирогов Борис Иванович, г. Москва (Московское отделение)

Юсупов Талгат Сунгатуллович, г. Новосибирск (Западно-Сибирское отделение)

Члены комиссии:

Азарнова Людмила Александровна, г. Москва (Московское отделение)

Астахова Юлия Михайловна (ВИМС, г. Москва)

Бубнова Татьяна Петровна, г. Петрозаводск (Карельское отделение)

Бурцев Игорь Николаевич, г. Сыктывкар (Сыктывкарское отделение)

Горбатова Елена Александровна, г. Москва (Московское отделение)

Ерохин Юрий Викторович, г. Екатеринбург (Уральское отделение)

Жерновский Игорь Владимирович (БГТУ, г. Белгород)

Зинчук Николай Николаевич (Западно-Якутский НЦ АН Республики Саха, г. Мирный)

Котова Елена Леонидовна, г. Санкт-Петербург (Санкт-Петербургское отделение)

Кузьмин Владимир Иванович, г. Москва (Московское отделение)

Левченко Елена Николаевна (ФГУП «ИМГРЭ», Москва)

Лихникевич Елена Германовна (ВИМС, Москва)

Мелентьев Гелий Борисович, г. Москва (Московское отделение)

Мустафин Сабир Каримович, г. Уфа (Башкирское отделение)

Нерадовский Юрий Николаевич, г. Апатиты (Кольское отделение)

Ожогин Денис Олегович, г. Москва (Московское отделение)

Петров Сергей Викторович, г. Санкт-Петербург (Санкт-Петербургское отделение)

Потапов Сергей Сергеевич, Миасс (Ильменское отделение)

Рогожин Александр Алексеевич, г. Москва (Московское отделение)

Скамницкая Любовь Степановна, г. Петрозаводск (Карельское отделение)

Строкова Валерия Валерьевна (БГТУ, г. Белгород)

Трофимова Фарида Ассадуловна, г. Казань (ФГУП «ЦНИИгеолнеруд»)

Туресебеков Арнай Халилович (ИГи Г АН, г. Ташкент Республика Узбекистан)

Хатькова Алиса Николаевна, г. Чита (Читинское отделение)

Чертов Александр Николаевич (НИУ ИТМО, Санкт-Петербург)

Котова О. Б., член бюро комиссии технологической минералогии РМО, является российским представителем в Международной минералогической ассоциации (ИМА).

МАРТИТИЗАЦИЯ В ЖЕЛЕЗИСТЫХ КВАРЦИТАХ И БОГАТЫХ РУДАХ ЖЕЛЕЗИСТО-КРЕМНИСТЫХ ФОРМЦИЙ ДОКЕМБРИЯ

Пирогов Б. И.

ФГБУ «ВИМС» им. Н. М. Федоровского, г. Москва, pirogov_bi@inbox.ru

Процесс мартитизации широко проявлен в окисленных железистых кварцитах (ЖК) и богатых железных рудах (БР) докембрия (КМА – Россия, Кривбасс – Украина и других регионах), предопределяя их качество, особенности изменчивости вещественного состава и свойств в целом. Причем, как показывает практика обогащения существенно магнетитовых разновидностей ЖК на крупных ГОКах, добываемые при разработке месторождений, окисленные ЖК не перерабатываются, а складываются из-за преобразования их в труднообогатимый тип бедных руд. Процессы мартитизации и лимонитизации играют значимую роль. Наиболее широко оба процесса проявлены в разных типах кор выветривания зон гипергенеза по первичным магнетитовым ЖК и БР (площадная кора выветривания – ПКВ), а также проникая по зонам тектоники, дробления и трещинам (линейная кора выветривания – ЛКВ), постепенно затухая с глубиной. Учитывая, что сегодня весьма актуальной становится проблема обогащения окисленных ЖК, в которых мартит является главным рудным минералом, то и интерес к природе явления мартитизации обретает особый смысл, хотя его изучению посвящено большое количество работ, особенно в связи с изучением генезиса БР [1–5].

Уже в 60-е годы XX столетия активно начались исследования явления мартитизации магнетита в связи разработкой и изучением минералогии крупнейших месторождений ЖК и БР. Впервые Ю. Ю. Юрком и Е. Ф. Шнюковым было проведено всестороннее изучение этого явления комплексом минералого-петрографических, химико-аналитических, физических, экспериментальных методов исследования и обобщен опыт многих ученых [1–3]. Минералогические исследования показали широкое распространение мартита в земной коре, что вызвало дискуссию о его природе и процессах мартитизации магнетита, которая продолжается и сегодня. Как справедливо подчеркивается в обзоре по проблеме, в мартите постоянно сохраняются реликты магнетита. Поэтому большинство гео-

логов связывают процесс окисления магнетита с кислородом, который привносится растворами, хотя источники могут быть разными. В обзоре Ю. Ю. Юрка [1], отмечено: проведенные эксперименты на искусственном (в порошке) и природном магнетите при нагревании в различных условиях кислородного режима показали, что на любом этапе минерал проходит промежуточную стадию магнитного окисла Fe, сохраняя структуру магнетита, что впервые предсказал еще В. И. Вернадский в 1910 г. Эту переходную форму окисления П. Вагнер [1927] назвал маггемитом ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), хотя открыт он Робинсоном был еще в 1859 г. На существование в природе магнитной окиси Fe впервые указал В. И. Вернадский в 1910 г., однако это не было оценено своевременно. И только через 15 лет [1925] Сосман и Позняк, получив его экспериментально, начали поиски минерала в природе, но они рассматривали маггемит с чисто кристаллохимической точки зрения. Вело и Баудиш [1927] при экспериментальных исследованиях пришли к выводу, что *окисление магнетита проходит в результате внедрения дополнительных 4-х ионов кислорода* в его элементарную ячейку ($\text{Fe}_{24}\text{O}_{32} + 4\text{O} = \text{Fe}_{24}\text{O}_{36}$). Причем, преобразование магнетита происходит в две стадии: *сначала* он изменяется на окисленный магнетит при $T=220^\circ$, когда процесс окисления заканчивается и Fe^{+2} отсутствует, *а затем* последний преобразуется в гематит при $T\approx 550^\circ$, утрачивая ферромагнитные свойства. Они считали, что эти изменения происходят мгновенно, резко, при определенных температурах. Л. Твенгофел [1927] высказывала противоположное мнение. Исследования Л. Твенгофел показали – окисленный магнетит, полученный из *искусственного* магнетита, не может существовать выше $T\approx 550^\circ$ и должен при этом преобразовываться в гематит, в то время как *природный* магнетит при такой температуре окисляется лишь частично и не превращается в гематит пока температура не достигнет 800° и выше. В отличие от Вело и Баудиша [1927] (они полагали, что дополнительные атомы кислорода находятся в центрах

тетраэдров, сложенных Fe^{+3}), Л. Твенгофел считала, что процесс окисления магнетита завершается при проникновении атомов кислорода в структурную ячейку и при иррегулярном их размещении в ней, позволяя точно обозначить их реальное их положение в решетке, т.к. дифрактограммы межплоскостных расстояний и интенсивность линий окисленного и неокисленного магнетита идентичны. Она считала, что переход магнетита в окисленный магнетит является функцией не только температуры, но и длительности процесса, причем в большинстве случаев окисление может идти лишь до образования частично окисленного магнетита при небольшом остатке в нем FeO . Процесс окисления начинается при низкой T и продолжается долго, ускоряясь с повышением T , если только T не поднимется до точки разрушения структуры магнетита и он не преобразуется в структуру гематита. Как показано ею выше, этот процесс в природе проходит при более высокой T , чем искусственный магнетит. И. И. Гинзбург [1951] также считал, что мартитизация магнетита происходит в результате проникновения в середину его кристалла дополнительного кислорода, который размещается между крупными атомами Fe . Внедрение многих ионов кислорода способствует разрушению решетки магнетита и образованию по ней псевдоморфозы гематита. Эта идея развивалась во многих работах зарубежных ученых. Хегг [1935] провел тщательные химические и рентгенометрические исследования, получив следующие выводы: а) число ионов Fe в каждой элементарной ячейке решетки не изменяется, а число ионов кислорода увеличивается в результате вхождения дополнительного кислорода в решетку (гипотеза Вело и Баудиша); б) число ионов кислорода в каждой элементарной решетке не изменяется, а число ионов Fe уменьшается в результате выхода части ионов из решетки. При этом освобожденные узлы решетки остаются незаполненными (гипотеза свободных мест, или «дырок», в решетке). Исследования показали, что переход с Fe_3O_4 в $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ сопровождается постепенной сменой химического состава, параллельно с которым идет смена параметра кристаллической решетки в сторону уменьшения (от 8,380 до 8,322 Å). Кроме того, сопоставление рассчитанных и замеренных значений плотности выявило, что ход ее изменения в процессе окисления согласуется с изменением рассчитанной плотности во втором из приве-

денных допущений и четко отличается от рассчитанной плотности при первом допущении. Базируясь на этом, Хегг и др. пришли к выводу, что при переходе магнетита в мартит число атомов кислорода в элементарной ячейке решетки остается неизменным, а изменение химического состава происходит в результате выхода $2\frac{2}{3}$ ионов Fe решетки. Ход процесса прослеживается в уравнении $\text{Fe}_{24}\text{O}_{32} \rightarrow \text{Fe}_{21\frac{1}{3}}\text{O}_{32} + 2\frac{2}{3}\text{Fe}^{+2}$. То есть при переходе магнетита в $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ решетка минерала теряет $\frac{1}{3}$ ионов Fe , но поскольку в $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ все ионы Fe^{+3} , то теряются ионы Fe^{+2} , соответствующая часть которых, оставшихся в решетке, должна перейти в Fe^{+3} . Он также пришел к выводу, что незаполненные места («дырки») в кристаллической решетке $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ распределяются статистически беспорядочно по узлам решетки, которая вначале была образована ионами Fe , или по узлам решетки, образованной теми ионами Fe , которые до выхода из решетки находились в центрах октаэдров, которые, в свою очередь, были образованы ионами кислорода. Выход ионов Fe из шпинелевой решетки и образование «дырок» в ней происходит постепенно, и *это определяет переход магнетита в маггемит*. Хегг и др. исследователи обратили внимание на аналогию маггемитизации с переходом MgAl_2O_4 в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, при котором первичная решетка шпинели постепенно утрачивает ионы Mg , оставляя не заполненными узлы решетки, то есть решетки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Они считали, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ отличается от шпинели MgAl_2O_4 лишь тем, что у $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ места Mg частично остаются пустыми, а частично заняты ионами Al . Кислородный каркас в обеих решетках одинаковый, поэтому MgAl_2O_4 и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ могут изоморфно замещать друг друга и образовывать твердые растворы этой бинарной системы. Опираясь на это можно высказать предположение об изоморфизме и непрерывном ряде твердых растворов между FeFe_2O_4 и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, т.к. структуры их идентичны. Возможно, что в решетке $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ часть позиций Fe^{+2} остается пустыми, а часть заполняется Fe^{+3} , потому что меньшая часть ионов нейтрализует то же самое число ионов кислорода, что и в FeFe_2O_4 .

При переходе модификации $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, то есть маггемита в гематит, существует допущение, что если модификация $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ нестабильна, то в связи с определенными физико-химическими условиями, она перестраивает свою кубическую решетку в устойчивую гексагональную решетку гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Если в про-

цессе искусственно созданной мартитизации магнетит сначала переходит в стадию окисления, сохраняя магнитные свойства и структуру магнетита, то в природных условиях это промежуточная модификация ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), возможно, встречается достаточно редко. Действительно, в этих условиях весьма широко распространен мартит с реликтами в нем магнетита разного размера, а сведений о маггемите в литературе было мало. В Кривбассе встречается голубоватый или синеватый магнетит, который считают маггемитом (Свитальский, 1932; Танатар, 1940 и др.). А. С. Поваренных [1952] связывает отсутствие среди мартита Кривого Рога маггемита неустойчивостью минерала в природных условиях в связи с кратким периодом его существования. Л. Н. Овчинников [1953] полагал, что в ступенчатой реакции магнетит \rightarrow маггемит \rightarrow гематит период образования промежуточного маггемита зависит от Т. «При высоких температурах, когда скорость реакции большая, этот период весьма незначительный, и магнетит непосредственно переходит в гематит. При малых и умеренных температурах маггемит более стойкий и в случаях удаления из реакции или приостановки при преждевременном расходе реагентов может существовать весьма продолжительное время». М. Г. Свитальский [1932] считал, что **образование рудных залежей связано с образованием горячих щелочных восходящих растворов**, обусловивших преобразование магнетита в мартит в связи с процессами более позднего поверхностного выветривания и проникновением вадозных вод в толщу пород и окислением магнетита. П. М. Каниболоцкий [1946] связывал мартитизацию магнетита в Кривом Роге лишь с гипергенными процессами. Он полагал, что преобразование магнетита проходило под влиянием вадозных вод, в составе которых был свободный кислород. Проникая с поверхности в магнетитовые породы и реагируя с боковыми породами, эти водные растворы слабощелочного характера окисляли магнетит в мартит и выщелачивали кремнезем. Наиболее благоприятными местами для глубокого проникновения этих вод в породы были участки, смятые процессами горообразования. Он видел это в реакции $2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 0,5\text{O}_2 = 3\text{Fe}_2\text{O}_3$ и связывал с увеличением объема на 2,4% (логичное допущение, а не результат конкретных исследований). Л. И. Мартыненко [1955], М. М. Доброхотов [1955], Д. С. Коржинский [1955] и др. в качестве доказательства **гипер-**

генных условий образования богатых мартитовых и красково-мартитовых руд, считают, что **окисление магнетита в мартит и выщелачивание кварца в джеспилитах и роговиках шло параллельно под влиянием поверхностных щелочных вод**. Ю. Г. Гершойг [1955], **поддерживая идею гипергенного образования руд, подчеркивал, что это более поздний процесс, наложенный на богатые рудные тела, которые были сформированы под воздействием гидротермальных растворов**. М. С. Точилин [1955] связывал мартитизацию с воздействием на магнетит гипогенных кислых растворов. Ряд ученых (А. Г. Бетехтин, 1949; А. Б. Баталов, 1948 и др.) и зарубежных геологов считают, что более реально мартитизация магнетита связана с гипогенными и гипергенными процессами в зависимости от конкретной геологической обстановки [1–2]. Что до проявления и характера процесса мартитизации в Кривбассе, то здесь существуют две противоположные точки зрения. И. И. Танатар, Н. П. Семенов, Я. Н. Белевцев, М. С. Точилин и др. связывают этот процесс в бассейне с термальными гипогенными растворами. Они придерживаются при этом точки зрения, что образование залежей богатых мартитовых руд вызвано метаморфическими процессами, химическими агентами которых были горячие водные растворы. Последние выносили из кремнисто-железистых пород кремнезем и окисленное Fe^{+2} магнетита превращало его в мартит. Н. П. Семенов, связывая мартитизацию с гидротермальными метаморфическими процессами, связывал механизм замещения октаэдров магнетита мартитом следующей реакцией: $\text{Fe}_3\text{O}_4 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$ (разрушение и последующее отложение), то есть такое замещение проходит в форме выноса из кристалла магнетита части Fe^{+2} и образованием *пористой* решетки гематита. Ю. Ю. Юрк подчеркивал, что при этом пористость мартита должна быть больше, чем у магнетита. Позднее это было подтверждено экспериментально К. М. Алексеевым: действительно пористость мартита оказалась выше, чем у магнетита. Это же заметно в аншлифах, особенно при травлении. Присутствие совместно в кристалле мартита и гематита ведет к снижению пористости. Опять же Ю. Ю. Юрк отмечал, что, если мартитизация сопровождается выносом части Fe^{+2} и образованием *пористой* решетки мартита, то это никоим образом не подтверждает ее гипогенного происхождения.

Ранее Р. Мюллером [1877] было показано экспериментально, что в гипергенных условиях возможно возникновение условий среды, которые обеспечивают вынос определенной части Fe^{+2} из кристаллов магнетита. По мнению Юрка, этот процесс, вероятно, вызывается разными причинами и идет разными путями. Иная точка зрения сводится к тому, что мартитизация магнетита в породах и рудах Кривбасса обусловлена окисляющим воздействием кислорода. Магнетит при этом практически всегда сохраняется в виде реликтов в мартите.

Ю. Ю. Юрк и Е. Ф. Шнюков удачно обобщили материалы по общетеоретическим вопросам процесса мартитизации в породах УКЩ [1–3]. Общие представления по проблеме определяются:

1) широким **площадным, поверхностным** развитием процесса в железорудных сериях, не превышающим 50–100 м, иногда меньше в зависимости от поверхности кристаллического фундамента. Очевидно, большая, по сравнению с другими комплексами УКЩ, устойчивость железистых пород обусловила относительно большие глубины развития **площадной мартитизации** в них. **Именно ПКВ как основная зона развития процессов мартитизации в УКЩ** и является **единственной сферой мартитообразования**. В пределах Криворожско-Кременчугской структурно-фациальной зоны и др. регионов УКЩ установлены в некоторых участках огромные глубины окисления железистых пород;

2) развитием **процессов мартитизации магнетита в разных по петрографическому составу пород**, даже в областях железистых пород, развитых не одинаково;

3) **зависимостью от рельефа кристаллического фундамента** – более существенно развитие мартитизации проявляется на положительных формах рельефа развития пород железорудной формации, менее – среди выходов магматических пород;

4) **ослаблением интенсивности процесса с повышением глубины фаций метаморфизма** пород;

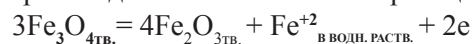
5) **развитием мартитизации на больших глубинах, характерных только для тех участков распространения железорудных формаций, где обнаружены БР криворожского типа и, более того, до тех глубин, где установлены рудообразующие процессы выщелачивания кварца;**

6) **разной интенсивностью в различных парагенетических ассоциациях минералов;**

7) проявлением **локальных процессов гипергенной (гидротермальной) мартитизации** (в связи с процессами гематитизации магнетита) и вблизи содержащих гематит жилков альпийского типа, независимо от ПКВ. Однако чаще обычна ассоциация мартита с минералами КВ, среди которых из рудных минералов распространены гидрооксиды Fe и мартит, нередко они непосредственно не соприкасаются. В областях развития железорудных формаций гидрооксиды Fe встречаются в минеральных ассоциациях на больших глубинах, когда они накладываются на мартит, замещая его и магнетит. Нередко оба минерала непосредственно не соприкасаются;

8) разнообразием структурных рисунков мартитизации [1–2]. Прослеживаются некоторые характерные особенности структур в магматических породах: преобладание решетчатых, незакономерных петельчатых и каемчатых структур замещения, обычно в комбинации. Нередко решетчатая структура развивается по краям зерен магнетита. В железистых кварцитах Приазовских аномалий наблюдаются решетчатые структуры в комбинации с другими рисунками. **Мартитизация развивается неравномерно**, и, наряду с промежуточными или начальными стадиями процесса, характеризующимися отмеченными взаимоотношениями мартита и магнетита, **встречаются полностью мартитизированные зерна**.

Дальнейшее развитие проблема сущности мартитизации в ЖК и БР получила в исследованиях Н. А. Корнилова [4]. Он особо подчеркивал, что мартит решетчатой структуры отличается высокой пористостью по сравнению с магнетитом, что указывает на то, что окисление магнетита происходило в соответствии с реакцией:



Указанная реакция свидетельствует об инертном поведении кислорода в процессе мартитизации и о выносе Fe за пределы зерен мартита. На основании термодинамических вычислений им установлено, процесс гипергенной мартитизации с образованием пористых мартитов определяется окислительно-восстановительным потенциалом и активностью Fe^{+2} в растворе. При этом оптимальные значения потенциала равны: $-0,091 + -0,209$ в и поэтому в условиях земной поверхности реакция мартитизации не может иметь место. Она активизируется в результате

изменения состава раствора при разложении Mg-Fe карбоната в дисперсный гематит в период, предшествующий окислению магнетита. При этом за счет разложения карбоната повышается кислотность раствора и соответственно растворимость Fe, которое мигрирует за пределы зерен магнетита. В тоже время гипогенная мартитизация, проявившаяся незначительно при метаморфизме и Ca-Na метасоматозе, характеризуется отсутствием заметных изменений пористости при замещении магнетита мартитом, свидетельствует о повышенной активности кислорода и протекании процесса в соответствии с приближенной реакцией $4\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2 = 6\text{Fe}_2\text{O}_3$. Установлено, что при метаморфизме ЖК проявления гипогенная мартитизация обусловлены местным возрастанием парциального давления кислорода в результате сопряженной реакции замещения магнетита карбонатом, вызванной, в свою очередь, повышением парциального давления углекислоты. Это возможно, согласно термодинамическим расчетам, при температурах, не превышающих 200°C .

Разделяя идею Н. А. Корнилова и других о роли пористости при процессах мартитизации, следует отметить, что различия в параметрах элементарных ячеек магнетита и гематита приводит к «разрыхлению» структуры мартита, с чем связана его повышенная пористость по сравнению с магнетитом.

Достаточно спорным является вопрос о взаимосвязи несколько противоречивых по природе процессов мартитизации и лимонитизации, особенно когда они проявляются в пределах одного зерна магнетита. С этой точки зрения интересны наблюдения Р. Ц. Мориса (рис. 1) [18], Он вслед за рядом исследователей по Fe рудам Хамерсли (Австралия) подчеркивает, что *магнетит* – *сложнофазное образование: обычный магнетит + дефектный кеномагнетит* (по нашим данным, оксимагнетит). Именно кеномагнетит в процессе гидратации и превращается в гетит, а соответственно маггемит – в мартит. Он подчеркивает, что гетит в данном случае может включать собственно гетит, акаганеит β -FeO(OH) и аморфные гидраты. Это, несомненно, дополняет сложную картину процесса лимонитизации, который развивается по карбонатам, силикатам и магнетитам, обеспечивая образование БР, что согласуется с нашими данными по формированию вторичного пластинчатого гематита, замещающего тонкодисперсный гетит. Однако

различные эффекты от выщелачивания кварца и других компонентов из БР, а также выщелачивание с переотложением гетита маскируют первичные особенности железисто-кремнистых формаций. С процессом выщелачивания гетита и остаточных нерудных минералов из гетит-гематит-мартитовых руд может быть связано образование высокопористых гематит-мартитовых руд высокого качества. Морис также показывает, интересная зависимость: что чем выше содержание Al в БР, тем больше тормозится рост кристаллов гематита.

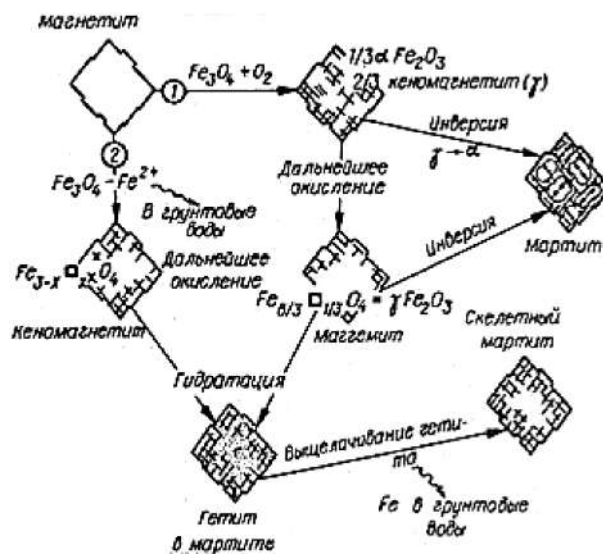


Рис. 1. Особенности окисления магнетита – мартитизация и гетитизация, по Р. Ц. Морису, 1980

Обобщив известные литературные и данные личных исследований, мы приходим к выводу о том, что природу мартитизации определяют следующие факторы:

1) *морфотропные преобразования оксидов в ряду: вюстит $\text{Fm}\bar{3}\text{m} \rightarrow$ магнетит $\text{Fd}\bar{3}\text{m} \rightarrow$ маггемомангнетит (оксимагнетит) $\text{P4}_3\bar{2} \rightarrow$ маггемит $\text{P4}_2\bar{2} \rightarrow$ гематит $\text{R}\bar{3}\text{c}$* . Особо необходимо подчеркнуть, что это явление обусловлено тем, что в кристаллической структуре магнетита (протокристалла) уже заложены предпосылки для понижения симметрии в ряду (ромбоэдрическая симметрия октаэдрических позиций и ромбическая симметрия свободных тетраэдрических позиций). Эти предпосылки реализуются в определенных термодинамических условиях и при образовании смешанных кристаллов [19]. С понижением симметрии возрастают примесная емкость структуры и реакционная способность полиморфных фаз;

2) *эффективность процессов, как мартитизации, так и последующей лимонитизации*

руд, несомненно, связанных с ролью гальвано – пары магнетит (анод) – гематит (катод) в условиях контакта [6]. Причем, щелочная среда рудообразования на фоне значимых тектонических преобразований различного уровня (в том числе, за счет микротектоники) обусловили высокую степень дефектности магнетита с появлением в нем значительного количества блоков маггемита. Это и явилось главной причиной гипогенной мартитизации, обусловившей высокую гетерогенность индивидов магнетита в ассоциациях первичных руд с железной слюдой и кварцем, силикатами и кварцем. Этот этап предыстории мартита постепенно развился в этап формирования полных псевдоморфоз гематита по магнетиту при гидротермально-метасоматическом и гипергенном процессах рудообразования верхнепротерозойского гипергенеза.

3) кинетики твердофазных диффузионных процессов (в том числе, магнитодиффузионных), связанных с фазовыми изменениями вещества при выравнивании локальных химических потенциалов компонентов. Диффузия в твердом теле проявляется при любых температурах [7, 8], в том числе на фоне изменения магнитных свойств, в частности, в оксидах. При этом по энергетическим причинам разупорядоченные ионы и электроны обладают большей подвижностью, чем ионы и электроны, закрепленные в узлах решетки. Это приводит к переносу вещества (диффузии), который может происходить не только через кристаллическую решетку, но и по кристаллическим плоскостям и границам зерен. Наличие дефектов в кристалле важнейший фактор, способствующий возникновению и ускорению диффузионных процессов. Движущей силой диффузии является разность термодинамических потенциалов на фоне системы «минерал – среда». Несомненно, как отмечает С. М. Генделев [9], при оценке явления мартитизации также важно учитывать сходство кристаллических структур гематита и магнетита, прежде всего в том, что геометрический узор плоских сеток ионов кислорода структур в совпадающих плоскостях: (0001) пинакоида гематита и (111) октаэдра магнетита. Возможно, это сходство и предопределяет процесс мартитизации, как замещение магнетита гематитом по октаэдру с образованием эпитактических сростаний.

Очень важно учитывать при формировании отдельности в магнетите силу связей между кислородом и железом в различной координации в структуре магнетита. Так, по рас-

четам И. В. Михеевой [1966] в структуре минерала имеются три разновидности связей между ними, характеризующиеся различной прочностью (σ – относительная прочность связи в условных единицах, определена по формуле А. С. Поваренных [10]):

I	$\text{Fe}_6^{+2}-\text{O}^2$	$\sigma_1=0,190$
II	$\text{Fe}_6^{+3}-\text{O}^2$	$\sigma_2=0,364$
III	$\text{Fe}_4^{+3}-\text{O}^2$	$\sigma_3=0,666$

Из приведенных данных видно, что наибольшие силы существуют между кислородом и трехвалентным железом, находящимся в тетраэдрическом окружении кислорода, в то время как самая слабая связь наблюдается между кислородом и двухвалентным железом октаэдрических пустот. Промежуточная прочность связи присуща кислороду и трехвалентному железу в октаэдрическом окружении кислорода. Поэтому И. В. Михеева рассматривает «слоистое» расположение атомов железа и кислорода, перпендикулярное тройной оси элементарной ячейки магнетита, и изменение относительной прочности связи между слоями. По ее расчетам, плотность распределения атомов железа, находящихся в тетраэдрическом окружении кислорода, довольно низкая: один атом Fe^{+3} на $20,94 \text{ \AA}^2$, на 1000 \AA^2 приходится 24 атома Fe^{+3} . В то же время относительная прочность связи Fe^{+3} с кислородом, слагающим ближайшие слои, самая высокая в структуре. Поэтому при ударе участки структуры, сложенные заполненными тетраэдрами, должны сохраняться. Раскол структуры магнетита должен происходить в плоскости октаэдра (111), слое, состоящем из октаэдров, заполненных Fe^{+2} и Fe^{+3} . В этом слое плотность распределения железа значительно выше, чем в первом случае: 1 атом железа на $9,97 \text{ \AA}^2$, или на 1000 \AA^2 приходится 100 атомов железа; при расколе это количество атомов железа разделится на две поверхности, на самой поверхности раскола окажутся атомы Fe^{+2} и Fe^{+3} в отношении 1:1. Также вероятной плоскостью раскола является плоскость куба (100), имеющая плотность распределения 1 атом железа на $14,11 \text{ \AA}^2$, или на 1000 \AA^2 приходится 71 атом железа. В целом с анизотропией связей железа и кислорода в магнетите связаны как особенности проявления его конституции в природе, так и формирование определенных плоскостей раскола минерала с учетом отдельности за счет микротектоники и в процессе образования БР, предопределяя эффективность диффузии в переносе вещества при

гипергенезе, а также при рудоподготовке в связи с обогащением окисленных ЖК.

Рассматривая характер проявления структур мартитизации в ЖК и далее в БР, следует учитывать морфоструктурные особенности исходных индивидов магнетита. Морфология (габитус, рис. 2) и анатомия кристаллов магнетита различных железисто-кремнистых формаций изменяются весьма существенно, отражая, прежде всего, характер эволюции и последовательности минералообразования. При этом выявляются полногранные, мозаично-блоковые, скелетные, скелетно-дендритные формы кристаллов, порой с весьма существенными преобразованиями морфологии (в том числе, за счет деструкции и микроскладчатости) с понижением их внешней симметрии [11]. В магнетитовых разновидностях кварцитов морфологические особенности магнетита в значительной степени определяются динамикой процессов метаморфизма: сочетанием явлений перекристаллизации и деструкции (с катаклазом, кливажом, будинажем и др.) в зависимости от характера проявления стресса, пликативной и дизъюнктивной тектоники. Важно отметить эволюцию габитусных форм минерала при прогрессивном метаморфизме. При переходе от фации зеленых сланцев к амфиболитовой и гранулитовой морфология магнетита изменяется от октаэдра {III} к комбинациям октаэдра с кубом {I00}, ромбододекаэдром {P0} и даже куба с ромбододека-

эдром. Такая эволюция морфологии минерала связана с относительным изменением условий кристаллизации при возрастании степени метаморфизма: нарастанием T и P , восстановительных условий, перекристаллизации и соответственно уменьшением парциального давления кислорода, насыщения среды минералообразования железом. По нашим наблюдениям, октаэдр магнетита в ЖК зеленосланцевой фации метаморфизма искажен в результате снижении симметрии окружающей среды до псевдомоноклинной и псевдотриклинной (рис. 2, г, д), что связано, прежде всего, с ростом одностороннего давления. В зонах интенсивного давления наблюдаются простые шпинелевые двойники магнетита (рис. 2 а, б), а также полисинтетические двойники, отмеченные китайские геологи в формации Гонгчанглинг. Регрессивный характер метаморфизма и метасоматоза существенно влияют на габитус кристаллов магнетита: грани куба (рис. 2 г) и ромбододекаэдра проявляются как грани растворения, а не роста, особенно в связи процессами карбонатизации. Интенсивная перекристаллизация магнетита обуславливает появление многогранников. По степени совершенства кристаллов и морфологии поверхности граней магнетиты месторождений подразделяются на плоскогранные и кривогранные типы кристаллов, каждый из которых в свою очередь представлен совершенными и скелетно-блоковыми подтипами.

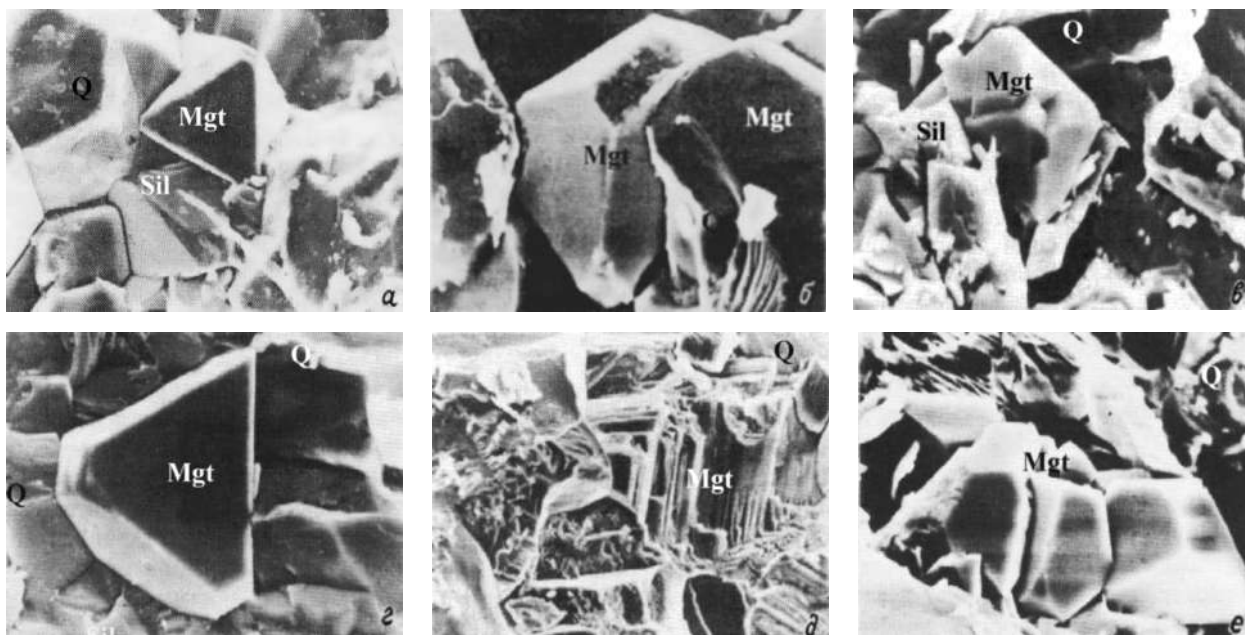


Рис. 2. Морфоструктурные особенности срастаний кварца и силикатов с магнетитом железистых кварцитов зеленосланцевой (а – д) амфиболитовой (е) фаций метаморфизма (по данным РЭМ, ув. а – д – 1400; е – 700). Месторождения: а, б – Кривой Рог, Большая Глеватка; е – Первомайское; г, д – Скелеватское; КМА – е – Лебединское

Топохимическое изменение индивидов магнетита и генезис псевдоморфозы мартита

Согласно классификации псевдоморфоз [12], мартит относится к *синхронным псевдоморфозам превращения* (изменение протоминерала за счет степени упорядоченности структуры при механизме реакций диффузии атомов слабо закрепленных в структуре и перехода порядок – беспорядок). Причем, образование псевдоморфозы определяется, с одной стороны, физико-химическими условиями геологического процесса (*P, T, Eh, состав раствора*), а с другой, тем или иным физическим механизмом реакции замещения. При этом происходит изменение содержания при сохранении формы протокристалла. Под «формой» понимаются внешние пространственные ограничения идиоморфного кристалла или зерна, а под «содержанием» – химический состав, тип упаковки или молекул в твердой фазе и анатомия – например, монокристалл или агрегат разноориентированных субиндивидов. Поэтому к явлениям псевдоморфизации относятся изохимические преобразования протоминерала: гранулирование автопсевдоморфозы по монокристаллам и отмеченные выше явления. При мартитизации за счет окисления протоминерала (магнетита) процесс разупорядочения в распределении атомов (ионов) структуры может достигать наивысшей степени – вплоть до потери кристаллической структуры (особенно при процессах лимонитизации и окраскования). В нашем случае мартитизация, как четко проявляется, прежде всего в морфотропном ряду в симметричных преобразования структур оксидов. Окончательное замещение магнетита гематитом, как правило, связано с переотложением вещества не только вокруг протокристалла, но и при переносе в связи с формированием различных по составу ореолов богатых железных руд (с различным содержанием Fe). Причем, стадийность природного рудообразования отражает особенности формирования псевдоморфоз. Обычно индивид или агрегат первичного магнетита подвергается изменению, начиная с периферии, более или менее равномерно со всех сторон. Нередко замещение развивается неодинаково *избирательно, обуславливая его анизотропный характер*. Это связано с влиянием, как кристаллической структуры (ее анизотропией, в частности, с отдельностью, спайностью), так и внутренней анатомией минерала (зональным,

секториальным, мозаично-блоковым строением) на изменения, вызываемые химической и физической неоднородностью различных зон, пирамид роста кристаллов и блоков мозаики, различным характером микропористости). Происходит при этом рост зародышей вследствие центростремительной и (или) центробежной диффузии ионов, а также за счет коалесценции (слияния) отдельных зародышей в более крупные домены.

Твердофазная диффузия вещества при мартитизации магнетита

При окислении магнетита происходит частичная потеря ионов Fe в октаэдрических (или одновременно октаэдрических и тетраэдрических) узлах (структура шпинели остается неизменной). Такое явление рядом исследователей рассматривается как пример незавершенного твердого раствора. Плотность снижается от 5,20 до < 4,7. Размер ребра элементарной ячейки изменяется незакономерным образом в зависимости от типа узла, оказавшегося валентным. *При этом маггемит сохраняет магнитные свойства в такой же степени, как и магнетит*. Изучение явлений мартитизации в ЖК и БР свидетельствует о том, что процесс связан с зарождением мелких индивидов вторичного гематита на грани октаэдра магнетита, прежде всего в участках дефектов, с последующим разрастанием индивидов в направлении отдельности и выносом Fe, что хорошо фиксируется возрастанием пористости агрегата [11]. Далее процесс связан с перекристаллизацией и уплотнением, что четко проявляется в изменении удельной поверхности минерала. Известно, что при твердофазовых диффузионных процессах, происходящих внутри кристаллических структур индивидов минералов, вещество может транспортироваться: 1) по границам зерен, 2) по микротрещинам, 3) вдоль двойниковых швов и направлений скольжений – спайности, отдельности, 4) по микропорам, 5) непосредственно в структуре по вакансиям и междуузлиям. Большое значение также имеют особенности неоднородности протокристалла (зональность, секториальность, мозаичность – блочность), обусловленные как ростом индивидов и субиндивидов в агрегате, так и их преобразованием при метаморфизме, метасоматозе и гипергенезе, в том числе связанные с микротектоникой (пликативной и дизъюнктивной, складчатостью, симметричными индивидов – субиндивидов и в целом «кристаллов» псевдоморфозы, дроблением и вторичным

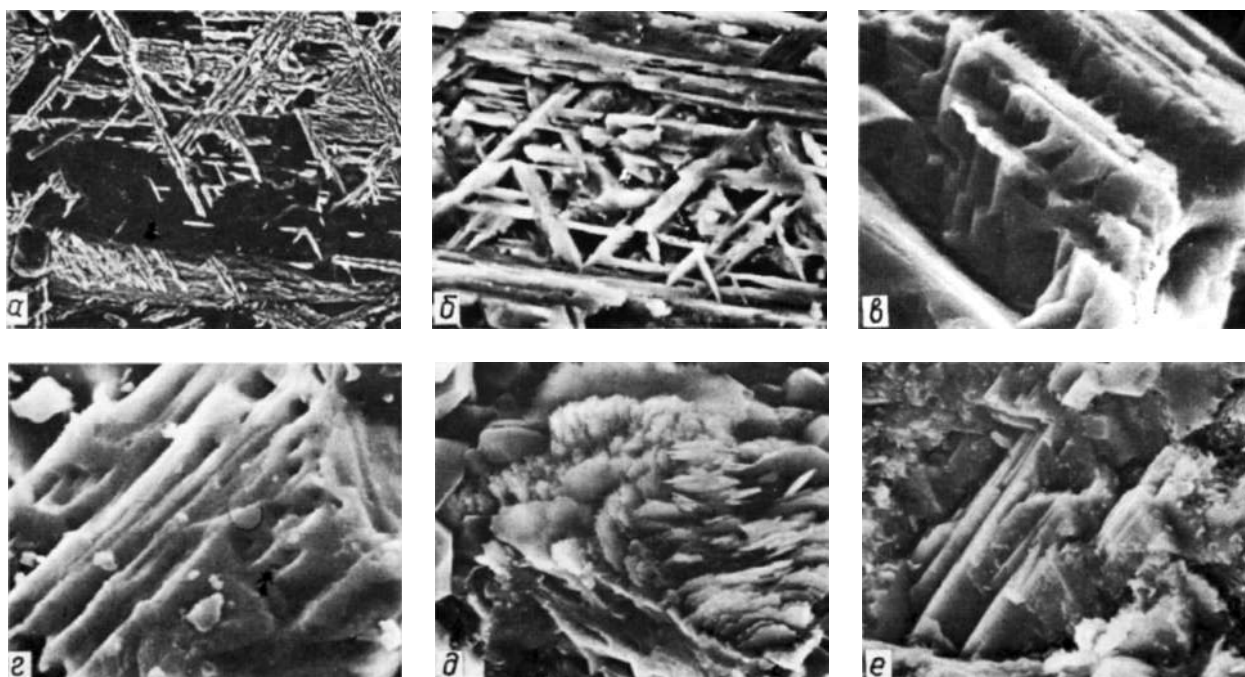


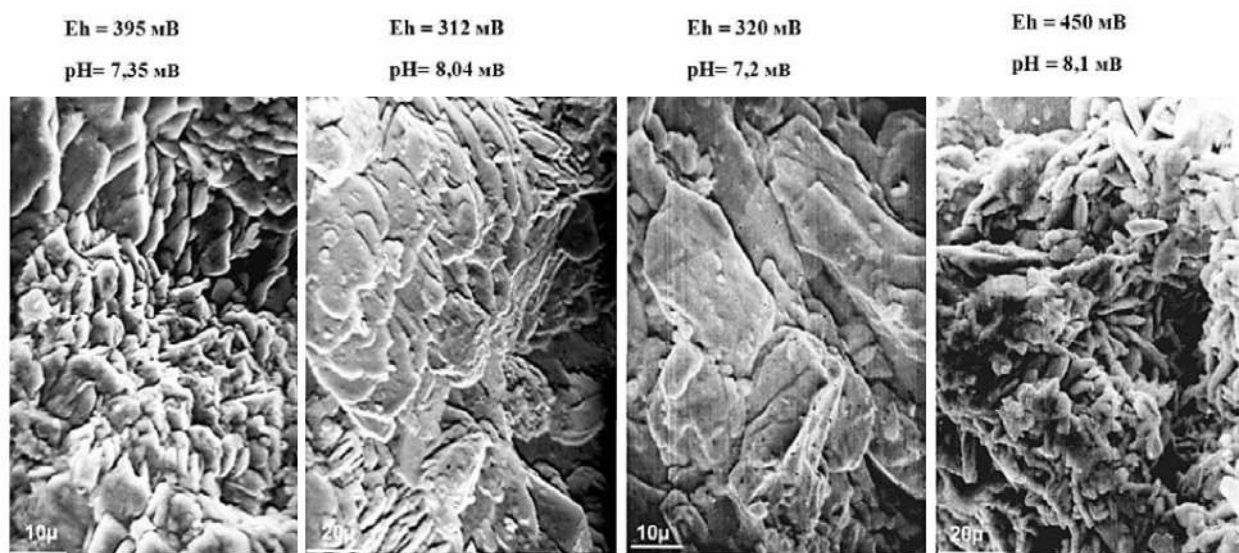
Рис. 3. Морфоструктурные особенности преобразования субиндивидов вторичного гематита при мартитизации магнетита в железистых кварцитах Саксаганской свиты Кривбасса: а, б – кристаллизация гематита в виде реберных пучков по 3-м направлениям (III) отдельности в магнетите; в – е – последовательные стадии перехода скелетного кристалла гематита в полногранный. РЭМ: а – ув. $\times 500$, б – ув. $\times 700$, в – е – ув. $\times 1000$

блокованием вновь образованных выделений). При мартитизации магнетитов в ЖК и БР по-разному проявляется текстурирование матрицы по 3-м направлениям отдельности, формируя различные типы диффузных профилей субиндивидов вторичного гематита (рис. 3–4). Изменение величин Eh и pH образцов при этом, подчеркивают особенности перекристаллизации (частичном растворении) субиндивидов гематита. В то же время симметричные преобразования морфологии и размеров субиндивидов в диффузионных профилях отражают как характер проявления микротектоники с учетом изменчивости прочности связей Fe – O в разных направлениях структуры магнетита (протокристалла), особенно в связи с многостадийностью процессов гипергенеза. Здесь же заметно изменяется пористость мартита в различных блоках индивидов на фоне на фоне реликтов магнетита по направлениям отдельности и роста диффузионных колоний субиндивидов гематита (разной морфологии) по профилям (рис. 4).

Просматривается здесь же гетерогенность проявления диффузионных потоков в разных направлениях с учетом элементов роста и растворения субиндивидов. В отдельных блоках магнетита гематит, не подвергшийся направленному действию диффузного потока, представлен агрегатом неориентированных субиндивидов (рис. 4).

По-видимому здесь, по аналогии с наблюдениями [13] по сульфидам (развитию ковеллина по халькопиту), при мартитизации за счет перекристаллизации и текстурирования субиндивидов гематита также наблюдается их переориентировка, что связано с сокращением наиболее удобных путей диффузии по межзеренным границам. По-видимому, при этом перекристаллизация – это результат поверхностной самодиффузии, формирующей (или восстанавливающей равновесный габитус кристалла). Здесь же заметно образование пор (эффект Френкеля), выложенных в матрице протокристалла субиндивидами вторичного гематита.

Таким образом, физико-химические условия процесса, с одной стороны, и характер преобразования кристаллической структуры (изохимические преобразования по изменению степени «порядок – беспорядок») замещаемого магнетита и новообразованного гематита – с другой, являются основными факторами, регулирующими образование псевдоморфозы. Изучение изменчивости генезиса морфоструктурных характеристик индивидов (микроагрегатов) мартита на разных уровнях минералогической «памяти» позволяет четко обозначить особенности наследования первичных признаков магнетита и определить последовательность этапов их преобразования.



Рудник им. XX партсъезда

Рудник им. Ленина

Изменение с глубиной залегания руд

Рис. 4. Морфоструктурные особенности преобразования субиндивидов вторичного гематита в связи с мартитизацией кристаллов магнетита в богатых мартитовых рудах Саксаганской свиты Кривбасса (Кривой Рог, Украина)

При этом важно учесть такие признаки, как: искажение симметрии внешней морфологии кристалла в связи с микротектоникой при метаморфизме; особенностей проявления неоднородности внутреннего строения псевдоморфозы на анатомическом срезе и в объеме в целом; характер отдельности и прочности связи между элементами с различной координацией в структуре магнетита, что обеспечивает вынос, окисление Fe^{+2} переотложение Fe в виде железной слюдки и др. Как показали многолетние исследования, при процессах замещения магнетита вторичным гематитом с формированием псевдоморфозы *мартита* в ЖК и БР с различным содержанием Fe и SiO_2 образует разнообразные структуры замещения: решетчатые, петельчатые, пятнистые, краевых каемок, линейные и комбинированные. При морфоструктурном анализе «кристаллов и зерен» (микроагрегатов субиндивидов) мартита, особенно с использованием просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и растровой (РЭМ) удалось выявить [11] определенные различия в строении структур псевдоморфоз. 1) В ЖК (рис. 3–4), как правило, *проявлены* более тонкие, существенно *скелетные и блоково-скелетные структуры* субиндивидов вторичного гематита, подчеркиваемые повышенной симметричностью их развития по 3-м направлениям отдельности исходного магнетита с сложных типов

срастаний минералов (за счет эпитаксии срастаний граней пинакоида гематита (0001) и октаэдра (111) магнетита [8–9]. Причем, в Кривбассе, независимо от глубины окисления, магнетита на контакте их с БР, последний в виде реликтов сохраняется больше (на 2–3 и более порядков), чем в БР. При этом существенную роль играет не только более низкое содержание Fe (35–40%) в ЖК, чем в БР (> 46%), при повышенном количестве нерудных минералов, прежде всего кварца ($SiO_2=35-40\%$), а в БР оно ниже в БР оно ниже (на 2–7 порядков). Это регулируется в зоне окисления величиной pH: так, в мартитовых разновидностях ЖК pH=6,8–7,2, а в БР оно выше – pH=7–9. Изменение pH среды существенно (по данным РЭМ) сказывается на размерах субиндивидов вторичного гематита в псевдоморфозах (ЖК 5–7 мкм, в БР – 10–20 мкм и даже более). Отмеченные особенности мартитизации хорошо просматриваются при формировании ореолов залежей БР с различным содержанием Fe Саксаганской железорудной свиты (СЖС) Кривбасса, особенно в ореолах с содержанием Fe=46–50% [14]. 2) Для БР *характерны* скелетно-дендрито-блоковые структуры псевдоморфоз мартита, обуславливающие повышенную пористость «кристаллов и зерен» (рис. 3–4). Причем, различия в пористости обусловлены преобразованием структур мартита (метаморфизм, по Руденко, [15]), а также растворе-

нием и выносом части разрушенных частиц вторичного гематита из псевдоморфозы и в разной степени выщелачиванием кварца из БР. **3) Сопоставление особенностей анатомии мартита** с юга на север вдоль СЖС в Кривбассе свидетельствует об эволюционном развитии их в процессах образования и преобразовании самих БР. В частности, прослеживается глубокая мартитизация магнетита БР по сравнению с ЖК (появление дендритных образований, участками скелетной структуры, иногда с четкой ориентацией субиндивидов вторичного гематита, а также за счет смены кубической симметрии оксимагнетита на тетрагональную (псевдокубическую) маггемита и конечную тригональную гематита. Начало этого процесса связано с развитием регионального метаморфизма в толщах ЖК и интенсивного тектогенеза. При этом возникали гидротермально-метаморфические БР магнетитового состава, подверженные диафорезу и щелочному метасоматозу [14]. При этом эффективность процессов, как мартитизации, так и последующей лимонитизации руд, как отмечалось выше, прежде всего, связана с ролью гальвано-пары *магнетит* (анод) – *-гематит* (катод) в условиях контакта [6]. Это относится не только к срастанию двух минералов, но касается контакта рудных магнетитовых и гематитовых слоев в текстуре джеспилитов [11, 14]. Причем, щелочная среда рудообразования на фоне значимых тектонических преобразований различного уровня (в том числе, за счет микротектоники), как отмечалось выше, обусловили высокую степень дефектности магнетита с блоками маггемита. Это и явилось главной причиной *гипогенной мартитизации*, обусловившей высокую степень гетерогенности магнетита в ассоциациях минералов первичных руд с железной слюдкой и кварцем, с силикатами и кварцем. Именно этот этап предьстории мартита постепенно развился в этап формирования полных псевдоморфоз гематита по магнетиту при гидротермально-метасоматическом и продолжился при гипергенном процессах рудообразования (верхнепротерозойский гипергенез). При этом проявились процессы окисления в БР с образованием вторичного гематита нескольких генераций при интенсивном выщелачивании кварца. Резкий вынос кварца способствовал повышению содержания в них Fe до 65–70% при возрастании пористости (с 300 до 720 м²/кг). В БР на глубине >500м за счет возрастания гидростатического давления происходило их уплотнение (пористость снижается до 150–170 м²/кг). Этому способствовал и новый этап тектоники малых форм (кристаллиза-

ционная складчатость, кливаж, трещины различной ориентировки, микробудинаж). Одновременно шел интенсивный метаморфизм псевдоморфоз (перекристаллизация субиндивидов гематита с появлением микроблоков различной крупности). При этом в первичной магнетит-железнослюдковой руде с разными нерудными минералами прослеживается различная морфология субиндивидов вторичного гематита в псевдоморфозе мартита: в ассоциации с кварцем – это ромбоэдрически-призматические субиндивиды, а с силикатами – изометрично-гексаэдрические. В тоже время на этапе палеозойского гипергенеза БР значительно уплотнились за счет гетита, кварца и карбонатов. Пористость мартита претерпела новые изменения, как показано на завершающем этапе преобразования псевдоморфоз, она связана с предтретичным гипергенезом, характеризующимся проявлением обохривания мартита с разрушением субиндивидов, а также рыхлых гематитовых и лимонитовых красок. Субиндивиды вторичного гематита псевдоморфоз приобрели за счет частичного растворения глобулярный характер. В конечном итоге на разных этапах рудообразования существенно изменялись свойства, как различных типов псевдоморфоз, так и в целом разновидностей БР, что четко фиксируется в псевдоморфозах при изменении Eh-pH среды. На рис. 5 показано, как изменяются морфоструктурные особенности и пористость псевдоморфоз мартита в зависимости от ассоциации с кварцем и первичным гематитом существенно мартитовых руд при гипергенезе двух железистых горизонтов в Кривбассе.

Как показывают микроскопические наблюдения анатомических срезов индивидов магнетита, уже на стадии прогрессивного метаморфизма (при гидротермально-метаморфических процессах) за счет пластической деформации и дробления возрастает дефектность магнетитов в первичных магнетитовых рудах с образованием маггемита и удалением из рудных слоев кварца. В этих слоях прослеживается укрупнение индивидов магнетита. Агрегаты здесь, главным образом, по морфологии сплошные. Кварц в нерудных слоях крупнее и очищенный от ряда примесей. Изменение текстурно-структурных взаимоотношений минералов в ЖК и БР четко отражают стадийность и направленность этапов рудогенеза, свидетельствующих о топотаксической реакции в организации рудного вещества на разных уровнях (рис. 6) [11, 14], а именно: 1) в ЖК (I-я зона) *метаморфическая дифференциация* проявляется по слоистости.

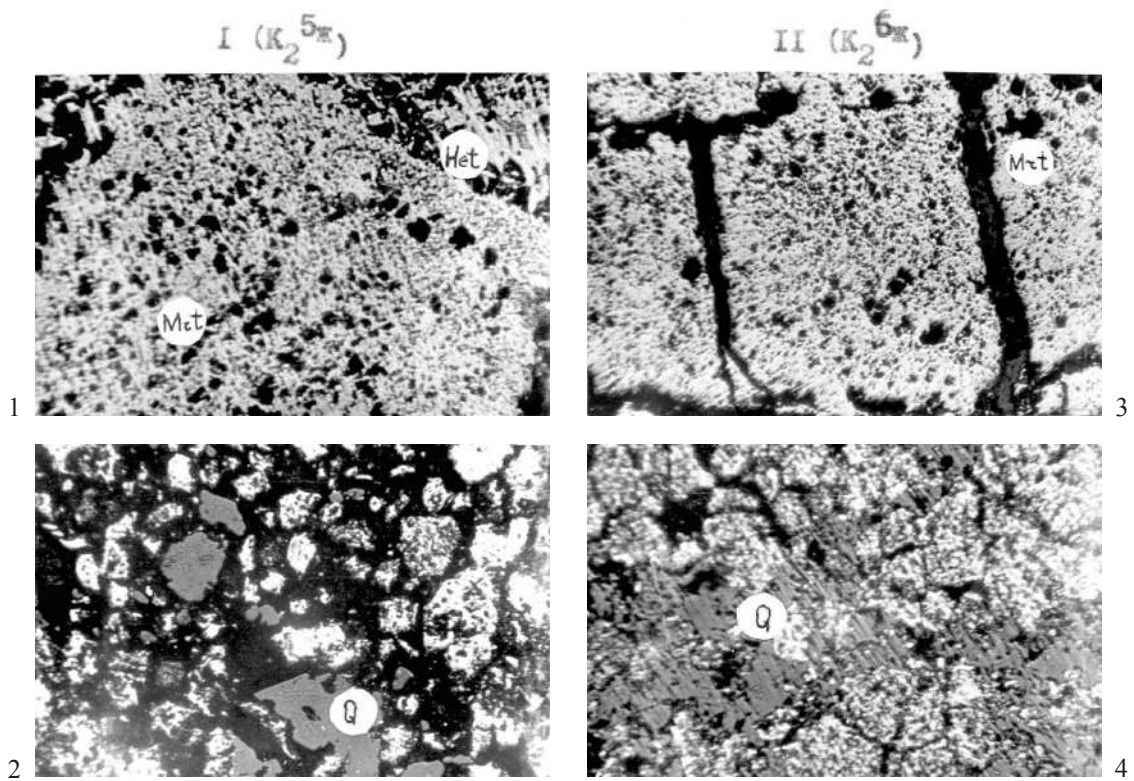


Рис. 5. Морфоструктурные особенности преобразования мартитовых руд двух железистых горизонтов Саксаганской свиты Кривбасса (Рудник им. Коминтерна), свет отраженный. Увеличение $\times 21$ (пористые агрегаты мартита – 1, 3, сцементированные гематитом – 1 и кварцем – 3; различная степень мартитизации руд: рыхлая, пористая – 2; полурыхлая – 4)

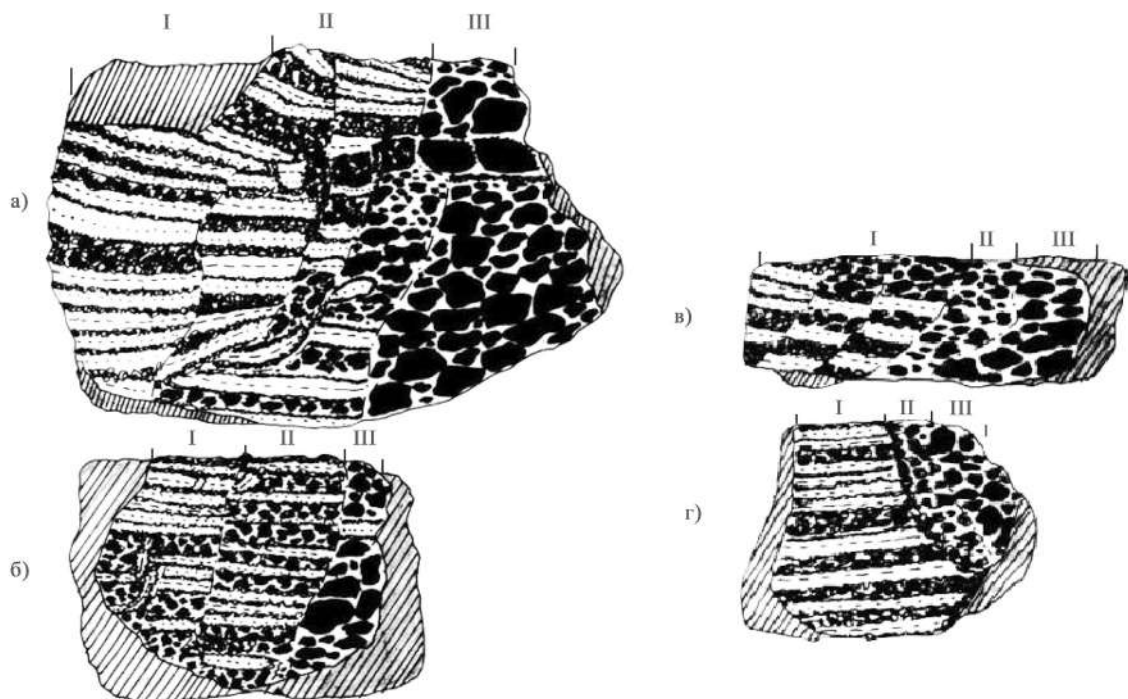


Рис. 6. Эволюция текстурно-структурных преобразований минеральных ассоциаций, отражающих стадийность и направленность этапов рудогенеза (при постепенном выносе кремнезема) – от железистых кварцитов (I) к переходной зоне контакта (II – гидротермально-метасоматическим преобразованиям) и к – богатой руде (III – с интенсивным проявлением процессов гипергенеза)

Так, в рудных слоях кварц находится в виде вкрапленников в массе основных минералов (магнетит-маггемит, гематит). В смешанных слоях почти 50% рудных вкрапленников в нерудной массе (кварц, силикаты, карбонаты и др.) и 50% нерудных вкрапленников в рудной массе. В нерудных слоях рудные минералы находятся в виде мелких, тонких редких неравномерно рассеянных вкрапленников. При этом все зерна характеризуются различной степенью идиоморфизма и нередко блоково-зональным строением; **2) в переходной зоне (II-зоне контакта) метаморфическая дифференциация** проявляется в искаженности морфологии зерен. При этом магнетит (оксимагнетит) становится дефектным с преобразованием кубической симметрии кристалла в блоках маггемита в тетрагональную, как подчеркивалось выше. При этом смешанные слои практически исчезают, а рудные и нерудные находятся практически в одинаковом соотношении. Зерна кварца по мере усиления метасоматических процессов укрупняются и за счет дробления и переотложения приобретают блоково-секторальное строение; **3) в БР (III)** за счет процессов гипергенеза происходит очищение рудных минералов от кварца с возрастанием их ксеноморфизма. В тоже время в связи с проявлением тектонических явлений они в значительной степени раздроблены и приобретают дендритно-мозаичный характер внутреннего строения.

Таким образом *ритмичность железистых толщ (в целом железистых горизонтов) на макро- и микро – уровнях организации минерального вещества* обусловлена топотаксией (P-T-C) параметров различных этапов и стадий минерало-рудообразования на фоне разнообразных тектонических преобразований (по простиранию, вкрест простирания и на глубину) претерпевает существенные изменения. При этом весьма значима роль морфоструктурных преобразований рудных и нерудных минералов (в частности, зональность, секториальность, блоковость, мозаичность и др.), а также определенных их типоморфных признаков при изучении предыстории – истории – становления-изменения минеральных индивидов и агрегатов в разных минеральных ассоциациях ЖК и развивающихся среди них залежей БР.

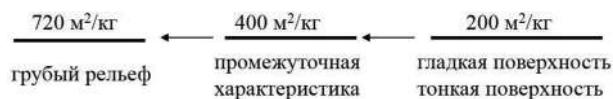
Роль мартитизации в технологической минералогии

Согласно принципам технологической минералогии железных руд [16], природные минерало-генетические и технологические осо-

бенности псевдоморфоз мартита, как главного минерального образования окисленных ЖК и БР, продолжают формировать и в техногенезе закономерности изменчивости минералоготехнологических характеристик и в целом особенности их вещественного состава. С учетом текстурно-структурных характеристик это предопределяет систему рудоподготовки и основные уровни обогатимости ЖК и БР, опирающиеся также на следующие позиции:

- магнетит при многостадийности процессов гипергенеза, как показано выше, преобразуется при замещении гематитом в неоднородное сложнофазовое соединение по составу (микросрастание) с изменчивостью внешней и внутренней кристалломорфологии при симметричных преобразованиях формы минерала, кристалломорфологии слагающих его субиндивидов вторичного гематита и искажений кристаллической структуры. Это сказывается в грануломорфном ряду дробленной руды на изменчивости морфологии, размеров и конституции измельченных зерен и частиц и, как следствие, на их свойствах;

- особенности неоднородности микроагрегатов мартита (рудной фазы) по составу и строению обуславливают изменение их плотности и величины удельной поверхности. В целом при перекристаллизации мартита за счет микротектоники происходит значительное уплотнение части мелких субиндивидов гематита и формирование более крупных блоков с гладкой поверхностью, уменьшающих их пористость. При этом размер субиндивидов гематита колеблется в широких пределах, чаще 1,5–20 мкм. Пористость становится весьма тонкой, неразличимой даже при большом увеличении в обычном микроскопе. Величина удельной поверхности с учетом характера рельефа изменяется в таком ряду:



Следует иметь в виду, что характер неоднородности мартита может быть обусловлен внутренним строением псевдоморфозы (зональностью, секториальностью, асимметрией расположения микроблоков разной морфологии и состава), то более существенно будет изменяться как ее рельеф, характер пористости (величины уд. п.) и микротвердости, так и измельченных зерен и частиц в различных классах крупности. Причем, чем грубее рельеф зерен и частиц, тем

неправильнее форма пор (полостей) и тем они глубже. Нередко значительная часть пор цементирована различными смесями, нередко пленки разного минерального состава. В измельченных существенно гематит-мартитовых разновидностях ЖК различных Кривбасса, как показали наши исследования в институте Механорчермет [16], весьма существенно колеблется величина удельной поверхности фракции 70–40 мкм мартита 210–720 м²/кг по сравнению со средними значениями минералов ассоциации гематита 90 м²/кг (крупночешуйчатого) и 283 м²/кг (мелкозернистого). В целом, по мере возрастания степени мартитизации растет и величина удельной поверхности фракций. Все это повлияет на характер раскрытия, как микроагрегата самой рудной фазы, так и ее срастания с другими минералами и существенно сказывается на эффективности процессов флотации и обжигмагнитного обогащения;

– флотуемость мартита окисленных ЖК и БР Кривбасса, как показал анализ наших экспериментальных материалов [16, 17], определяется особенностями их формирования. Генетические признаки проявляются как в величине микропористости псевдоморфозы (зерен и частиц), так и в характере пленочных и цементирующих поры соединений, адсорбированных мартитом в процессе его образования. Математические зависимости, характеризующие связь флотуемости фракций мартита с изученными факторами, позволяют на основании сведений о физических свойствах и химическом составе прогнозировать технологические свойства минерала и требуемые расходы реагентов для его флотации;

– особенности поведения мартита при магнитной сепарации связано, прежде всего, с реликтами магнетита, которые сохраняются, неравномерно распределяясь в нем, что обеспечивает на ГОКах повышение качества концентратов и извлечения Fe за счет сростков при использовании слабо окисленных ЖК в усредненной шихте в слабом поле ($900\text{--}1100 \times 10^3/4\text{А/м}$). Резко возрастает извлечение гематита и мартита в сильном магнитном поле ($12000\text{--}15000 \times 10^3/4\text{А/м}$). Как показали наши исследования в институте

Механобрчермет [16] при обогащении окисленных ЖК фракции 0,07–0,04 мм извлечение в сильном поле изменяется в ряду *собственно гематит* (95%) → *мартит* (89%) → *гетит призматически* (85%) → «краски (60%)»;

– степень восстановимости фракций мартита с разной пористостью при обжигмагнитном обогащении зависит как от величины на единицу удельной поверхности, так и состава пленочных и выполняющих поры минеральных соединений (особенно существенное влияние оказывают примеси «краски», гетита, глинистых минералов). По изменению степени восстановимости на единицу удельной поверхности и абсолютному значению все фракции мартита объединяются в 3 группы: а) с низкой пористостью 300–200 м²/кг, б) средней и высокой пористостью 700–400 м²/кг и в) высокой пористостью 700 м²/кг. В целом степень восстановимости на единицу удельной поверхности мартита растет по мере убывания величины на единицу удельной поверхности фракций [16];

– велика роль мартита при скважинной гидродобыче БР на месторождениях КМА, как показал И. Н. Никулин [5]. По установленным им критериям для пород железорудных комплексов по данным стадийного анализа БР кор выветривания ряда месторождений в характерных профилях определены особенности распределения мартита, железной слюдки и лептогематита. Это легло в основу ГРР по прогнозу добычных работ в связи со скважинной гидродобычей БР на месторождениях КМА.

Таким образом, выявление и изучение методами технологической минералогии характерных генетических особенностей псевдоморфоз мартита месторождений окисленных ЖК и БР железисто-кремнистых формаций докембрия позволит судить о прогнозировании его технологических свойств, а, следовательно, об их технологических свойствах в целом. Кроме того, глубокое изучение технологических свойств мартита может дать дополнительную генетическую информацию об особенностях проявления процессов гипергенеза на разных стадиях минералообразования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Юрк Ю. Ю. Процеси мартитизації і утворення мартиту в породах та рудах Кривого Рогу. «Матеріали з мінералогії України». // Київ: Вид-во АН УРСР, 1960. С. 58–80.

2. Шнюков Е. Ф. Мартит і процеси мартитизації магнетиту в Правобережних Придніпровських аномаліях. «Матеріали з мінералогії України». // Київ: Вид-во АН УРСР, 1960. С. 81–98.

3. Юрк Ю. Ю., Шнюков Е. Ф. Окислы железа Украинского кристаллического щита. Киев: Изд-во АН УССР, 1961. 109 с.
4. Корнилов Н. А. К вопросу о сущности мартитизации магнетита в железисто-кремнистых формациях докембрия. // Зап. ВМО. 1968, вып. 4. С. 414–430.
5. Никулин И. И. Геология и генезис месторождений гипергенных железных руд. (на примере КМА). Автореф. дис. на соискание уч. степени доктора геол. – мин. наук. М., 2017. 41 с.
6. Поваренных А. С. Об одной особенности процесса лимонитизации окислов железа из Кривого Рога // Доклады АН СССР, т. LXXXV, № 6, 1952. С. 1345–1347.
7. Гегузин Я. Е. Диффузионная зона. М. Наука, 1979. 344 с.
8. Кудрявцева Г. П., Гаранин В. К., Жилыева В. А., Трухин В. И. Магнетизм и минералогия природных ферромагнетиков. М.; Изд-во МГУ. 1962, 294 с.
9. Генделев С. И., Юрьев Е. К. Рост кристаллов, т. IV. М.: Недра, 1964. 373 с.
10. Поваренных А. С. Твердость минералов. Киев: Изд-во Наукова думка, 1963. 304 с.
11. Пирогов Б. И., Стебновская Ю. М., Евтехов В. Д. и др. Железисто-кремнистые формации докембрия Европейской части СССР. Минералогия // Киев: Наукова думка, 1989. 168 с.
12. Григорьев Д. П., Жабин А. Г. Онтогенез минералов. М., 1975, 340 с.
13. Воробьев Ю. К. Закономерности роста и эволюции кристаллов минералов. М.: Наука, 1990, 184 с.
14. Белевцев Я. Н., Кравченко В. М., Пирогов Б. И. и др. Железисто-кремнистые формации докембрия Европейской части СССР. Генезис железных руд // Киев: Наукова думка, 1991. 216 с.
15. Руденко С. А., Иванов М. А., Романов В. А. Метаморфизм минералов — важное явление в истории их формирования // ЗВМО. № 6, 1978. С. 698–710.
16. Пирогов Б. И., Поротов Г. С., Холошин И. В., Тарасенко В. Н. Технологическая минералогия железных руд. Л.: Наука, 1988, 304 с.
17. Пирогов Б. И., Богданова И. П. Влияние состава и морфологии гематита на его извлечение при обогащении железных руд // Геол. журн. АН УССР. 1973. Т. 33, вып. 4. С. 49–55.
18. Morris R. C. A textural and mineralogical study of the relationship of ore to banded iron-formation in the Hamersley iron province of Western Australia // Econ. Geol. 1980. P. 184–209.
19. Verwey E. J.W., Naayman P. W. Electronic Conductivity and Transition Point of Magnetite (Fe_3O_4) // Physica, 1941, vol. 8, p. 970–987.

МИКРОМИНЕРАЛОГИЯ ПИРОХЛОР-МОНАЦИТ-КРАНДАЛЛИТОВЫХ РУД ТОМТОРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ И ЕЕ РОЛЬ В ВЫБОРЕ ОПТИМАЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ СЫРЬЯ

Делицын Л. М., Мелентьев Г. Б., Толстов А. В.

ОИВТ РАН, г. Москва

Редкометалльные коры выветривания (КВ) карбонатитов, освоенные Бразилией в качестве промышленного источника пироксоловых концентратов и получаемого за счет их переработки феррониобия с другой высоколиквидной металлопродукции, в нашей стране продолжают оставаться неосвоенными несмотря на длительные периоды геологоразведочных работ и минералогическо-технологических исследований. Проблема освоения КВ обусловлена, в основном, тонкодисперсным характером и поликомпонентным составом коровых руд, переменным не только в сравнении различных месторождений (например, Белая Зима и Томтор), но в пределах каждого из них, как на поверхности рудных залежей, так и в разрезах по их мощности в десятки и сотни метров. Очевидно, что выбор оптимальных технологических схем пе-

реработки КВ в первую очередь определяется спецификой их минерального состава.

С этих позиций авторы проанализировали особенности микроминерального состава редкометалльно-редкоземельных руд КВ Томторского месторождения, превосходящего по масштабам ресурсов и содержаниям главных промышленно-ценных компонентов мировой эталон – бразильское Араша, а также продуктов расщепления расплава томторской рудной шихты с добавками флюсов. Ликвационная плавка применена нами в качестве принципиально нового технологического способа прямой одностадийной переработки редкометалльных кор выветривания [1, 2, 3], не поддающихся обогащению традиционными методами [4, 5]. Тем более, что пока не доказаны возможности

и перспективы промышленной гидрометаллургической переработки коровых руд Томтора, разработанной и обсуждаемой в качестве базовой [6].

Основные промышленно-ценные минералы разведанных участков распространения площадной редкометалльно-редкоземельной КВ месторождения Томтор – Буранного, Северного и Южного представлены пирохлором, монацитом, крандаллитом, рутилом, каолинитом, окси-

дами железа. Многочисленными исследованиями минералогов, обогатителей и технологов было доказано, что руды не поддаются обогащению и являются трудными для переработки [4, 5, 6]. Данные обстоятельства связаны с рядом причин, имеющих объективный характер. Химический состав рудных минералов неустойчивый, при этом одни и те же компоненты входят в состав различных минералов (рис. 1).

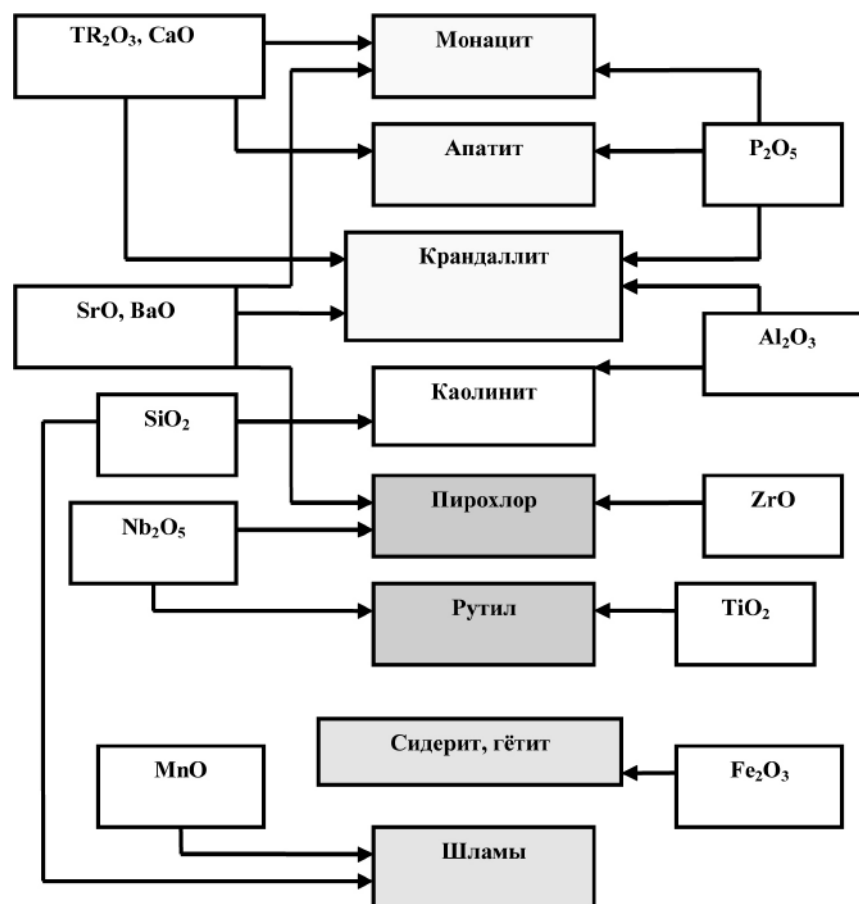


Рис. 1. Распределение компонентов между основными минералами Томтора

Рудные минералы представляют собой соли соответствующих кислот, либо оксиды сложного состава (рутил и др.), причем их количество, структура и свойства существенно различаются в пределах разведанных участков месторождения. Особенности структуры минералов, их взаимоотношения между собой и другие свойства аномально богатых пирохлор-монацит-крандаллитовых руд уч. Буранный и подобных им руд участков Северного и Южного приведены в работах [7, 8]. В настоящей публикации данные по минералогии Томторских руд приводятся применительно к решению задач их переработки.

За исключением сульфидов, оксидов титана и пирохлора, минералы, слагающие руду, не-

возможно диагностировать ни макроскопически, визуально, под бинокляром. Исследования в отраженном или проходящем свете под микроскопом также не результативны, поскольку большинство минеральных зерен имеет размер ≤ 1 мкм. В то же время руды отличаются от вмещающих пород благодаря характерной слоистости, что и позволило собрать их коллекцию по керну скважин. Таким образом, первичная диагностика основного минерального состава осуществлялась визуально под бинокляром, некоторые образцы были исследованы методом рентгеновской дифрактометрии, более подробное изучение проводилось методом сканирующей электронной микроскопии.

Особенности морфологии и состава рудных минералов уч. Буранный

Пироклор. На участке Буранный высокие содержания ниобия связаны с пироклором, что и определяет его промышленную ценность. Пироклор в рудной залежи образует кристаллы октаэдрической или кубооктаэдрической формы, обломки округлой и угловатой формы черного, белого, красного цвета, агрегаты зерен размером от 1 мкм до 2 мм, в разной степени преобразованных гипергенными процессами. В руде они распределены хаотично в виде микровключений, образующих «сыпь» в цементирующей массе фосфатов, алюмофосфатов, титанатов, гидроксидов железа, слагающих линзочки, гнезда, слойки «пироклорового песка» с рутилом, анатазом, магнетитом мощностью от 2–3 мм до 10 см. С такими микровключениями связано 50–60% ниобия. Иногда в породе встречаются слойки, представляющие собой практически пироклор – рутил – анатазовый шликс с магнетитом.

Первичные неизменные пироклоры в рудной залежи встречаются редко. Особенностью их химического состава являются высокие содержания Ca и Na и низкие – Ba и Sr. Для них характерны относительно высокие значения микротвердости (614–900 кг/мм²) и плотности (4,3–5,3 г/см³).

Гораздо чаще в руде находятся пироклоры, преобразованные разного рода гипергенными процессами. Главной особенностью таких преобразований является замещение ионов Ca и Na на Ba и Sr. Измененные пироклоры характеризуются текстурными преобразованиями двух типов. В одних случаях крупные кристаллы характеризуются концентрически-зональной скорлуповатой отдельностью. При этом пространство между скорлупами заполнено минералами группы крандаллита, гидроксидами железа, апатитом. В других случаях характерно зональное выщелачивание центральной части кристаллов, от которых остается лишь периферийная часть, повторяющая форму кристалла. Выщелачивание сопровождалось замещением пироклора минералами группы крандаллита, кварцем, монацитом, гидроксидами железа, оксидами титана, апатитом. В некоторых случаях цементом являются сульфиды – галенит или сфалерит. Измененным пироклорам присуща пониженная микротвердость (320–440 г/мм²), повышенная хрупкость и серьезные отличия их состава от первичного пироклора (табл. 1).

Таблица 1

Средний химический состав первичных и преобразованных пироклоров, % масс.

Компоненты	Первичные	Преобразованные	
		I	II
CaO	15,60	8,40	2,20
Na ₂ O	8,30	4,80	2,10
Nb ₂ O ₅	66,0	60,7	58,9
SrO	1,40	8,00	11,70
BaO	0,10	3,70	5,90
TR ₂ O ₃	1,20	0,59	0,43
ThO ₂	0,14	0,1	0,3
FeO	0,60	0,50	0,70
TiO ₂	2,4	2,3	2,2
PbO	0,14	3,40	0,14
F	4,50	3,00	2,80
CaO: Nb ₂ O ₅	0,24	0,13	0,05
SrO: Nb ₂ O ₅	0,002	0,13	0,20
BaO: Nb ₂ O ₅	0,002	0,06	0,10
CaO: SrO	11,10	1,10	0,20

Колумбит в руде присутствует в небольшом количестве в виде мелких кристаллов. **Монацит** в рудах КВ подобно пироклору, встречается в двух формах: терригенный и эпигенетический. Содержание редких земель в монаците, приведенное в табл. 2, свидетельствует о значительной изменчивости содержаний лантаноидов в его составе.

Эпигенетический монацит размером до 1–3 мкм отличается игольчатой или глобулярной формой, образует колломорфные и микропрожилковые выделения размером от сотых долей микрона до 3 мкм. По сравнению с терригенным монацитом в нем уменьшается отношение суммы TR₂O₃ цериевой группы к сумме TR₂O₃ иттриевой группы, что связано с уменьшением содержания лантана при относительно более стабильном содержании церия. Эпигенетические монациты подразделяются на ториевые, в которых содержание тория в среднем составляет 2,67%, и цериевые, содержащие не более 1% тория.

Терригенный монацит представлен гидратированными зернами округлой и угловатой формы размером от 1–3 мкм до 1–2 мм, их осколками и агрегатами. В результате разрушения, растворения и других трансформаций зерна монацита становятся более пористыми и приобретают спутанно-волоконистый «скелет». При изменении монацита уменьшается отношение суммы TR₂O₃ цериевой группы к сумме TR₂O₃ иттриевой группы, увеличивается отношение CeO₂/La₂O₃ и CeO₂/Nd₂O₃.

Таблица 2

Средний состав монацита рудной залежи и коры выветривания, % масс.

Лантаноиды	Рудная залежь				Кора выветривания			
	Эпигенетический		Терригенный		Эпигенетический		Терригенный	
	1	2	3	4	1	2	3	4
La ₂ O ₃	11,8	14,7	23,6	26,1	21,8	17,0	24,2	21,1
Ce ₂ O ₃	51,9	51,7	48,63	48,2	50,3	54,6	51,9	60,5
Pr ₂ O ₃	4,1	4,1	4,1	4,9	1,3	4,8	4,8	4,1
Nd ₂ O ₃	18,1	16,5	14,9	15,7	17,6	16,5	15,5	11,8
Sm ₂ O ₃	3,0	2,2	1,6	1,4	1,7	1,9	1,9	1,1
Gd ₂ O ₃	2,5	1,3	1,4	0,9	1,1	1,5	1,5	0,2
Dy ₂ O ₃	1,5	1,0	1,2	0,4	0,7	0,5	0,5	0,4
Er ₂ O ₃	0,5	0,4	0,4	0,2	–	–	–	–
Yb ₂ O ₃	0,4	0,5	0,2	–	–	–	–	–
Y ₂ O ₃	6,1	7,5	5,5	2,1	5,4	3,2	1,4	1,1
Ce ³⁺ /Ce ⁴⁺	0,9	1,5	1,0	1,0	0,6	0,9	2,2	2,6
Ce ₂ O ₃ /La ₂ O ₃	4,4	3,5	2,1	1,8	2,3	3,2	2,1	2,8

Примечание: 1 – монацит ториевый, 2 – монацит цериевый; 3 – монацит сильно измененный. 4 – монацит слабо измененный

Минералы группы алюмофосфатов – крандаллита, представленные стронциевой (гойяцит), бариевой (горсейскит), редкоземельной (флоренсит) и кальциевой (крандаллит) разновидностями, присутствуют в количестве от 10 до 80%. Наиболее распространенными являются гойяцит и горсейскит; собственно крандаллит и флоренсит крайне редки. Морфологически они представлены натечными, крустифицированными, веретенообразными образованиями размером 0,2–0,5 мкм, уплотненными кристалликами размером 0,3–0,6 мкм, мелкоглобулярными выделениями размером 0,05–0,1 мкм. Веретенообразные выделения сростаются и образуют изометричные, колломорфные агрегаты, «землистую» однородную массу, цементирующую обломочные зерна других минералов. Кроме того, они замещают и разрушают терригенные зерна пироклора, монацита, апатита и других минералов. Химический состав минералов группы крандаллита свидетельствует о том, что максимальные вариации содержания присущи барию, стронцию и кальцию. Алюминий и фосфор присутствуют примерно в равных относительно постоянных количествах. Содержание редкоземельных элементов – от 1,7 до 11,7%, причем наиболее высокие содержания РЗЭ характерны для флоренсита.

Минералы титана представлены рутилом, ильменорутилом, анатазом. Состав указанных минералов представлен в табл. 3. Видно, что содержание ниобия в рутиле и ильменорутиле на порядок ниже по сравнению с пироклором и колумбитом. Титановые минералы являются нежелательной примесью в производстве феррониобия (или железо-ниобиевых сплавов).

Таблица 3

Химический состав оксидов титана и ниобия, % масс.

Компоненты	Рутил	Ильменорутил	Колумбит
TiO ₂	82,2	68,4	1,8
Fe ₂ O ₃	4,3	16,4	19,4
Nb ₂ O ₅	9,8	4,3	74,7
V ₂ O ₅	1,5	3,6	–
Sc ₂ O ₃	0,06	0,10	0,06
MnO	0,05	0,30	1,60
CaO	0,04	–	0,60
ZrO ₂	0,35	0,10	1,60

С другой стороны, обращают на себя внимание повышенные содержания скандия (от 600 г/т до 1 кг/т) в минералах-концентраторах титана, что может представлять практический интерес в случае их выделения в самостоятельный концентрат в целях устранения технологически лимитируемого титана в процессах традиционного обогащения сырья. В передельных процессах необходимо учитывать возможности концентрирования Nb, V, Sc в железисто-титановых продуктах, что повышает их извлекаемую ценность.

Особенности морфологии и состава рудных минералов уч. Северный и Южный

Рудные минералы уч. Северного и Южного характеризуются тесными взаимными сростаниями их скоплений и ассоциаций, неопределенной формой и тонкозернистой структурой – от долей микрона до 5–20 микрон (рис. 2). Отмечается присутствие углистого вещества. Очень редко наблюдаются кристаллы пироклора, сохранившие свою первичную форму.

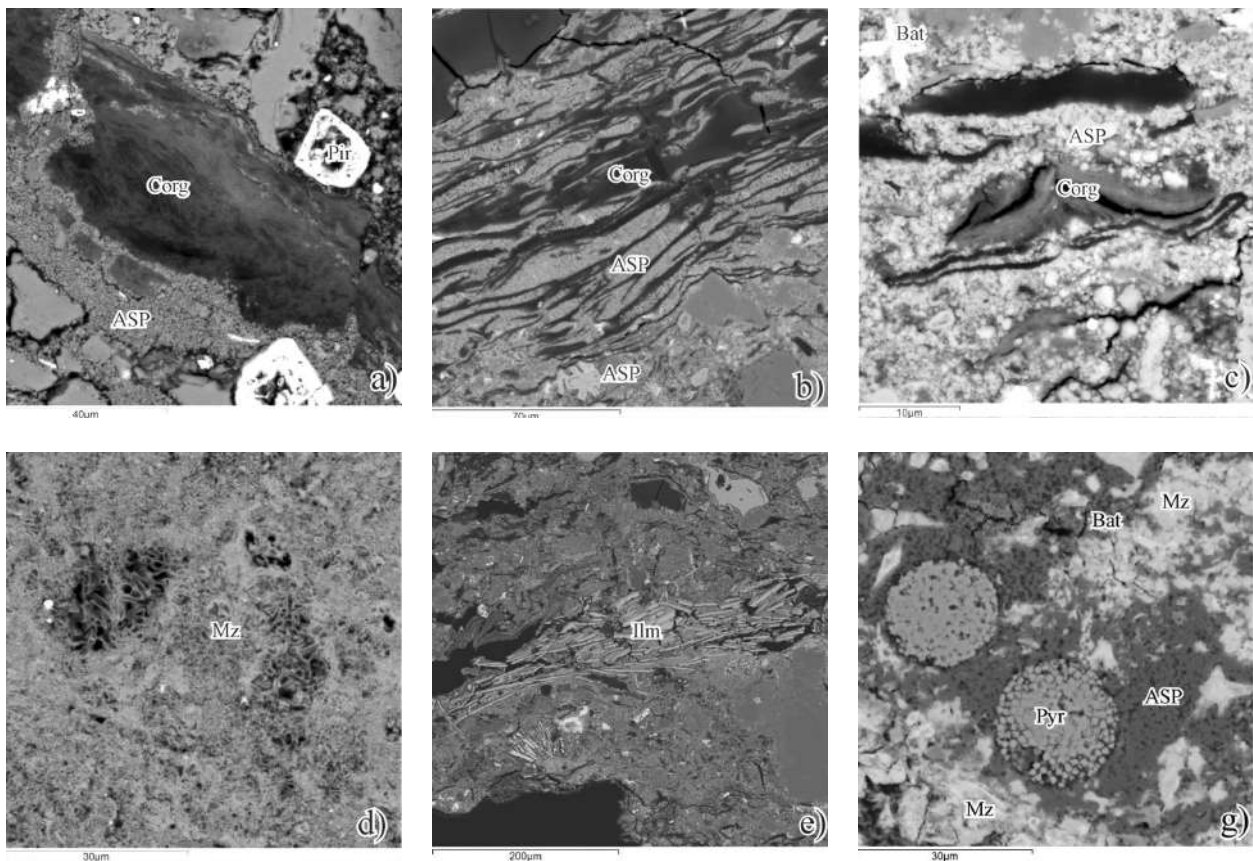


Рис. 2. Формы выделения основных минералов: ASP – минералы группы крадаллита, Mz – монацит, Bat – барит, Ilm – ильменит, Pir – пироклор, Pyr – пирит, C_{org} – органические остатки углерода

В пределах этих участков ниобий распределяется между пироклором и оксидами Ti и Fe, причем ниобием обогащены только краевые части кристаллов. В виде единичных зерен пироклор встречается во многих образцах, но значительных скоплений не образует. В условиях

формирования рудной залежи пироклор подвергается разного рода гидрохимическим трансформациям и редко сохраняет свою первичную форму (рис. 3 а, б). Размеры кристаллов пироклора обычно составляют первые микроны, редко ~ 50–70 мкм. Колумбит встречается редко.

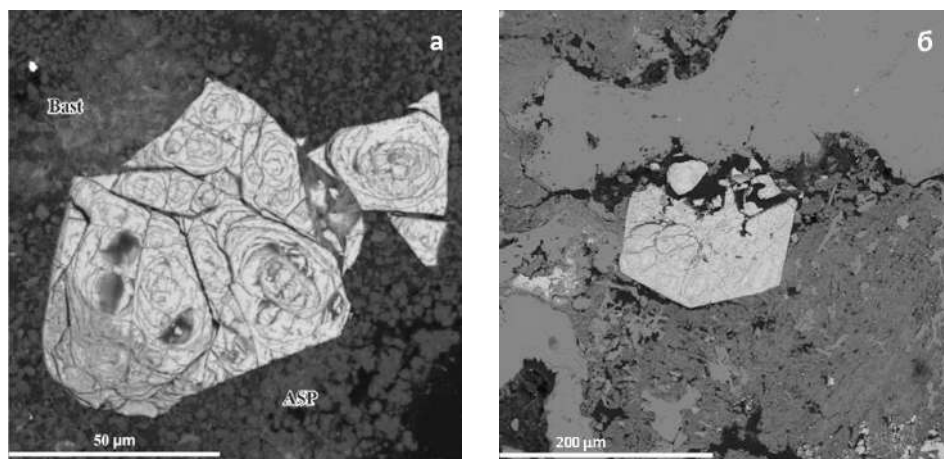


Рис. 3: а – обломки кристалла пироклора, нацело замещенные Sr-Pb-разновидностями; минерал группы крадаллита (ASP), бастнезит (Bast); б – остатки кристалла пироклора, замещенные Sr-Ba-разностями (светлое) в ассоциации с магнетитом, замещенным гетитом (темное) в сидерите

Отметим, что в рудах нередко содержатся скрытокристаллические плотные слои, содержащие до 10 масс. % Nb, что влияет на содержание ниобия в образцах тонкослоистых руд. Химический состав подобных образований приведен в табл. 4.

Таблица 4

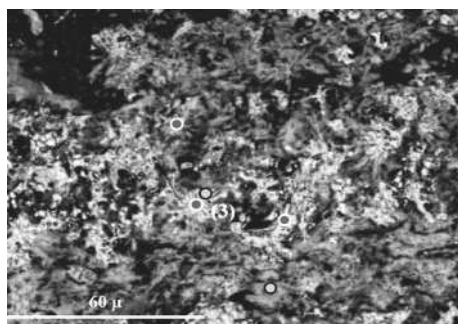
Состав растрескавшихся слоев Ti-Fe-V-Nb, масс. %

Компоненты	Обр. 1	Обр. 2	Обр. 3
Si	1,10	1,12	1,15
Ti	8,48	8,23	8,4
Al	0,53	0,61	0,56
Cr	0,33	0,36	0,42
Fe	7,06	6,78	6,74
Mn	0,28	0,23	0,28
Ca	0,50	0,50	0,61
Ba	6,70	6,76	7,32
Sr	0,31	0,39	0,40
V	10,01	9,42	9,71
La	0,48	0,62	0,86
Pb	0,54	0,52	0,82
Nb	9,92	9,65	10,15
P	0,22	0,23	0,40
S	0,18	0,25	0,34
O	22,38	23,7	20,18
Сумма	69,02	69,37	68,88

Монацит

Главным минералом-концентратором редкоземельных элементов в рудах уч. Буранный, Северного и Южного является монацит, который в большинстве своем образует биоморфные агрегаты, и очень редко встречается в виде мелких кристаллов.

При этом составы монацитов сильно отличаются (иногда даже в одном образце), что является следствием вариаций соотношения редкоземельных элементов в руде в целом. Выделения



монацита из пород уч. Северный и Южный по морфологическим особенностям сходны с теми, что были установлены в рудах уч. Буранный. Но в некоторых горизонтах фосфаты редкоземельных элементов более разнообразны и отличаются формой выделений и соотношением Ce – La – Nd. Установлено значительное содержание редкоземельных элементов в апатитах, которое в некоторых образцах достигает 6 масс. %.

Наиболее высокие содержания редких земель приурочены к тонкослоистым рудам с преобладанием монацита или минералов группы крандаллита. Структура руд скрытокристаллическая (криптозернистая). Слоистость создается за счет чередования скоплений минералов более светлой (белые, серые, кремовые, розоватые) и темной (черные, коричневатые) окраски. Светлые прослои руд, состоящие преимущественно из минералов группы крандаллита и каолинита, отличаются невысокими содержаниями редкоземельных элементов (РЗЭ) – около 2–3 %.

Монацит наблюдается в различных экзотических, иногда биоморфных формах (рис. 4), которые различаются соотношением редкоземельных элементов (табл. 5).

Состав монацита очень непостоянный. Отношение Ce: La колеблется в пределах 7,44–0,41, а зависимость между их содержанием имеет почти линейный характер (табл. 5). Невзирая на различия в соотношении редкоземельных элементов, содержание других элементов-микропримесей в монаците относительно постоянное. Содержания Ca, Ba и Sr колеблются незначительно и близки 2 масс. % (табл. 5). В некоторых образцах содержится примесь Sc до 1 кг/т. Содержание Th как правило не превышает 0,5–1 кг/т.

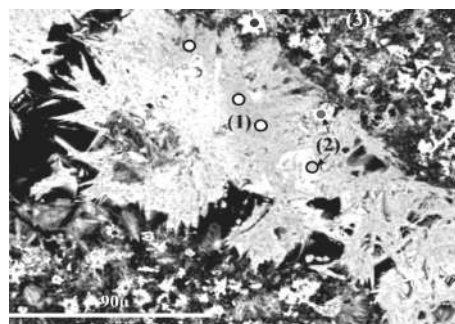


Рис. 4. Формы выделения фосфатов редкоземельных элементов: точка (1) – фосфат, с наиболее высоким содержанием Се, состоящий из агрегатов игольчатых и пластинчатых индивидов; точка (2) – интерстиции, заполненные фосфатом РЗЭ с меньшим содержанием Се; точка (3) – трубчатые агрегаты монацита, в которых трубочки расходятся от единого полого центра; точка (4) – сложные образования фосфата РЗЭ, наиболее бедные по содержанию Се в виде плотного цветка с сердцевинной фазой, богатой церием

Таблица 5

Содержания редкоземельных элементов в монаците, % масс.

Компоненты	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ca	1,70	1,84	2,24	2,21	2,03	2,26	1,92	1,80	2,10	2,18
Ba	1,93	2,21	2,21	2,00	1,63	1,97	1,61	1,51	1,46	1,56
Sr	2,18	1,37	2,17	1,96	1,45	1,77	1,01	1,37	1,46	0,88
Sc	0,08	b.d.l.	0,07	b.d.l.	0,10	0,09	b.d.l.	0,09	0,11	0,08
Ce	37,2	27,4	25,4	24,6	23,7	22,3	19,1	14,5	11,0	9,7
La	5,0	12,5	11,2	13,1	14,5	14,1	17,6	20,1	23,0	23,4
Pr	1,2	2,5	2,5	3,1	2,9	2,9	2,9	3,5	3,3	3,9
Nd	3,7	8,1	8,0	8,9	9,2	8,6	8,7	9,9	10,2	11,4
Sm	0,33	1,19	0,94	0,96	0,91	1,02	0,87	0,91	0,84	1,42
Eu	b.d.l.	0,48	b.d.l.	0,36	0,43	0,29	b.d.l.	0,41	b.d.l.	0,68
Gd	0,53	0,74	0,64	0,76	0,91	0,57	0,55	0,81	0,66	0,86
Tb	0,30	b.d.l.	0,47	0,52	0,45	0,27	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	0,34
Dy	0,37	0,35	0,53	0,51	0,33	0,37	0,35	0,34	b.d.l.	0,50
Th	0,85	0,47	1,09	0,33	0,39	0,59	0,30	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
P	11,0	12,3	11,8	12,0	12,6	11,8	11,9	11,9	12,2	12,0
F	0,47	1,43	0,67	0,69	1,16	0,60	0,99	1,04	1,05	1,00
O	24,0	30,0	28,0	27,0	30,0	25,0	28,0	28,0	30,0	27,0
Сумма	92,2	103,0	98,0	99,1	103,1	95,2	95,8	96,8	97,5	97,0

Минералы группы крандаллита

Редкоземельные алюмофосфаты группы крандаллита включают собственно крандаллит ($\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$), гоацит ($\text{SrAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$), горсейсит ($\text{BaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$), плюмбогуммит ($\text{PbAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$) и флоренсит ($(\text{REE})\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$ –(Ce),–(La),–(Sm),–(Nd)).

Морфология кристаллов и их состав сложные (рис. 5, табл. 6). В зональных, сравнительно крупных (до 20 мкм в длину) кристаллах (рис. 5 а, б), центральная, большая, часть слож-

на минералом, в котором преобладает Sr-минерал, а края – минералом, в котором преобладает Ва-минерал. Содержание редкоземельных элементов выше в краевых частях. Доля флоренситового минала (РЗЭ) составляет ~ 10%. Массовое содержание редкоземельных элементов в нем составляет 1,5–6% мас. Содержания Al и P в крандаллите довольно близкие и не подвержены таким колебаниям как редкие земли. Кроме того, во всех анализированных образцах присутствует фтор.

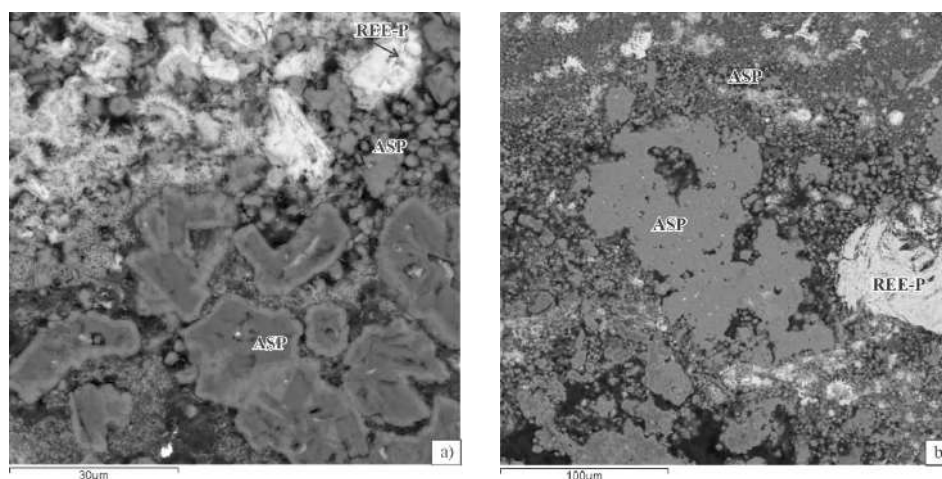


Рис. 5. Формы выделения минералов группы крандаллита (ASP): а) зональные кристаллы в которых минерал с преобладанием Sr-минала (гоацит) сменяет минерал с преобладанием Ва-минала (горсейсит) в ассоциации с фосфатами РЗЭ (монацитом?) и хорошо ограненными мелкозернистыми кристаллами, в которых преобладает Ва-минерал (горсейсит); б) в некоторых местах мелкие кристаллы горсейсита формируют почти сплошные массы

Таблица 6

**Содержание редкоземельных элементов
в группе крандаллита**

Компоненты	Зональные кристаллы		Тонкозернистые кристаллы				
	центр	край	3	7	9	4	1
	1	2					
Si	–	0,25	0,7	0,19	0,16	0,16	0,2
Al	16,8	15,1	16,8	14,1	15,9	14,7	14,3
Fe	n, d,	2,39	1,22	1,70	1,53	1,69	1,31
Ca	1,58	0,68	0,86	0,7	0,65	0,32	0,47
Ba	0,83	10,98	8,12	13,13	8,21	16,14	16,52
Sr	16,72	5,31	7,02	2,12	5,22	1,7	2,23
Ce	0,88	1,98	1,98	3,77	4,02	1,42	1,38
La	0,61	3,15	3,12	3,09	4,94	3,46	2,43
Pr	–	0,31	0,2	0,35	0,39	0,33	0,23
Nd	0,29	0,81	0,75	1,2	0,89	1,15	0,8
Pb	–	0,49	0,87	0,83	0,6	–	0,82
P	10,22	11,02	11,28	11,5	11,08	11,83	11,49
S	0,62	1,12	0,36	0,15	1	0,16	0,08
F	5,31	2,23	2,91	1,77	1,65	2,32	2,41
O	40,97	43,28	50,56	37,04	43,75	42,48	39,27
Σ	94,95	99,07	106,7	91,67	100,02	98,4	93,99

Оксиды титана и железа

Формы выделений и составы оксидов Ti и Fe значительно различаются (рис. 6, 7). Среди них основным минералом является рутил, с различным содержанием Nb и Fe (области I и II на рис. 5) и минерал сложного Ti, Nb, Fe, V состава. Рутил образует крупные обломки или мелкие чечевицеобразные выделения (рис. 6), иногда зональные. Крупные обломки могут содержать структуры распада твердых растворов или характеризуются зональностью, обусловленной различным содержанием рутила-II. Составы рутила-III встречаются в виде слоев и представляют собой смесь субмикронных или наноразмерных частиц различных соединений (рис. 6), для которых характерны высокие содержания ванадия. Область IV на рис. 6 фиксирует микрокристаллические колумбиты, наблюдаемые в виде решетчатых фрагментов в ассоциации с минералами циркония, сульфидами и т. д.

Специфика продуктов расслоения расплавов рудной шихты при ликвационной плавке

Вполне очевидны сложности, которые возникают при обогащении и гидрохимической переработке такого сложного и нестабильного минерального сырья. В этой связи возникает

задача использования пирометаллургических и пирохимических методов для извлечения из Томторских руд редких земель и ниобия. Одним из таких технологических решений может быть метод ликвационной плавки руд с флюсоулирующими добавками в окислительной среде [1, 2, 3, 9]. Обычно флюсы вводятся в состав шихты в виде технического фторида натрия, но могут быть и другие добавки. В процессе ликвационной плавки формируются два несмешивающихся расплава: силикатный и фосфатно-солевой. Температура плавки составляет 1000–1200 °С и определяется составом исходной руды и составом шихты. На рис. 8 приведен типичный образец результатов ликвационной плавки рядовой пирохлор-монацит-крандаллитовой руды.

При ликвационной плавке все минералы руды трансформируются в иные фазы [10] и по существу образуются два новых вида искусственного сырья. Один из них – фосфатно-солевой расплав, в который извлекаются TR_2O_3 , Y, Sc, Ca, Sr, Ba, Mg, Mn, P, F и Na.

Фосфатно-солевой расплав всегда хорошо раскристаллизован и состоит из кристаллов двойных фосфатов и фторидофосфатов лантаноидов и натрия, отличающихся содержанием F, Na, P, Ce и мелких шариков силикатного стекла, содержащего Nb (рис. 9, табл. 7).

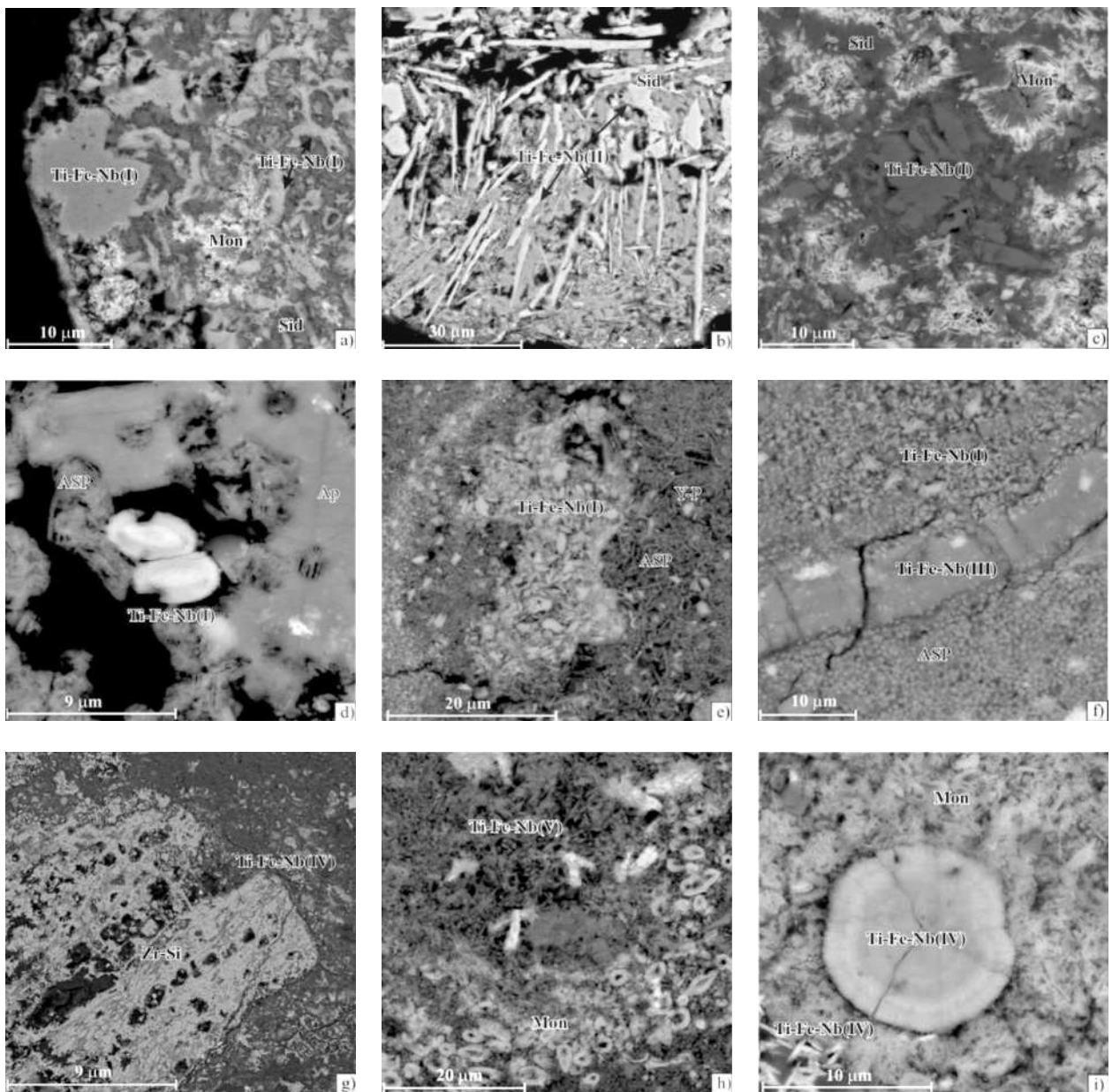


Рис. 6. Формы нахождения оксидов Ti и других минералов в рудах: Ti-Fe-Nb – разновидности оксидных фаз, Mon – монацит, Sid – сидерит, ASP – крадаллит, Ap – апатит

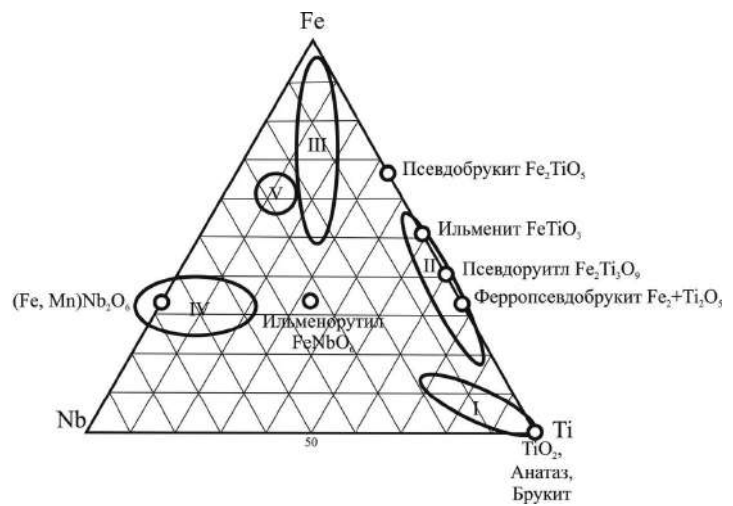


Рис. 7. Положение титановых минералов на диаграмме Ti – Fe – Nb

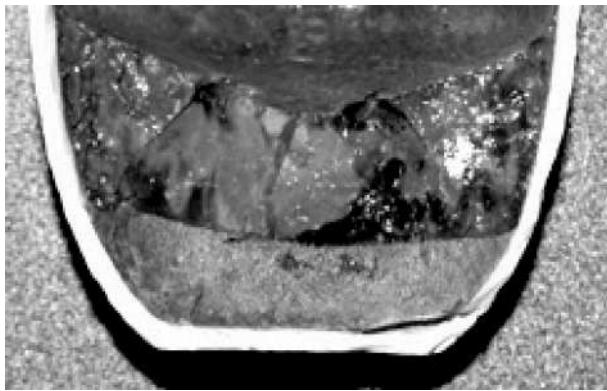


Рис. 8. Несмешивающиеся фазы (слои) – продукты ликвационной плавки пироклор-монацит-крандаллитовой руды: верхний слой – силикатный расплав, нижний слой – фосфатно-солевой расплав

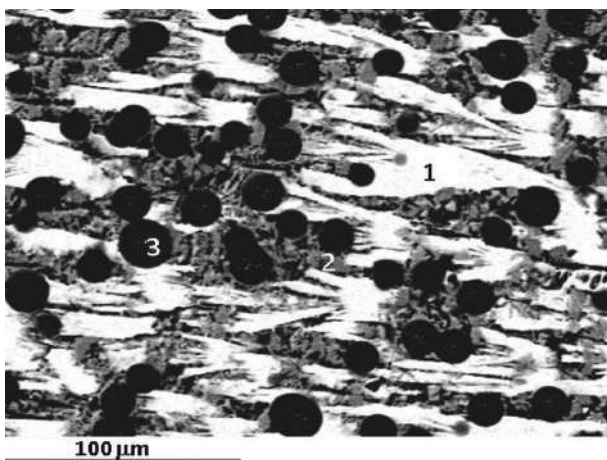


Рис. 9. Структура фосфатно-солевого расплава: 1 – (белые кристаллы) фторидо-фосфаты с высоким содержанием церия; 2 – (серые кристаллы) фторидо-фосфаты с низким содержанием церия; 3 – темные шарики силикатного расплава

Таблица 7

Состав фторидофосфатов и силикатных шариков, % мас.

Компоненты	Фторидофосфаты церия и натрия		3 – силикатные шарики
	1 – белые кристаллы	2 – серые кристаллы	
F	10,4	8,31	–
Na ₂ O	9,31	21,1	11,3
P ₂ O ₅	19,2	27,5	3,08
Ce ₂ O ₃	57,2	30,4	4,69
FeO	–	0,81	12,4
SiO ₂	–	1,18	52,2
Nb ₂ O ₅	–	–	7,21

Силикатный расплав при закалке образует силикатное стекло, содержащее различного размера раскристаллизованные капли-шарики фосфатно-солевого расплава (рис. 10), состав которых приведен в табл. 8.

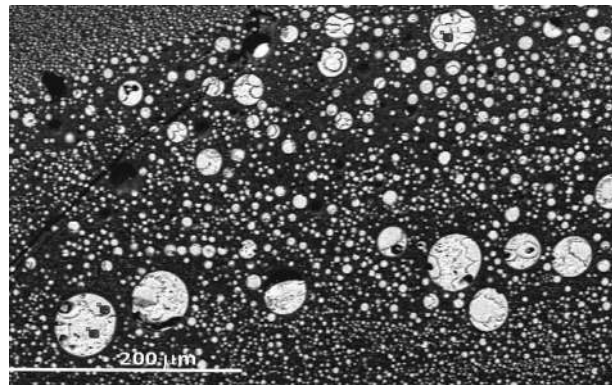


Рис. 10. Структура силикатного расплава. Силикатное стекло (темная матрица) с мелкими и крупными каплями фосфатно-солевого расплава

Таблица 8

Состав силикатного стекла и капель-шариков фосфатно-солевого расплава, % мас.

Компоненты	Состав фосфатно-фторидных шариков			Точка 4 силикатное стекло (матрица)
	Точка 1	Точка 2	Точка 3	
P ₂ O ₅	21,9	22,6	21,9	2,33
Na ₂ O	15,4	15,8	13,4	3,35
F	10,8	8,95	8,83	3,35
Ce ₂ O ₃	46,5	45,5	47,4	8,42
FeO	0,99	1,45	–	8,76
SiO ₂	–	0,87	–	55,0
Nb ₂ O ₅	–	–	–	5,28

Химический состав двух несмешивающихся расплавов, образующихся при ликвационной плавке рядовой пироклор-монацит-крандаллитовой руды уч. Буранный, коэффициенты распределения компонентов (c_i , % масс.) $K_p = c_{i\phi} : c_{i\text{си}}$ между солевым и силикатным расплавами и извлечение компонентов (ϵ , % отн.) приведены в табл. 9.

Отличающиеся по составу и свойствам солевые и силикатные расплавы перерабатываются различными химико-металлургическими методами. Фосфатно-солевые расплавы растворяются в слабых растворах азотной кислоты, после чего из производственных азотно-фосфорнокислых растворов в две стадии выделяются редкие земли: на первой – насыщенным раствором щавелевой кислоты при pH 1–2, на второй – 5%-м раствором аммиака при pH 8,0–8,5. На первой стадии выделяется основная часть редких земель в составе оксалатов, на второй – недоизвлеченные из производственного раствора остатки редких земель в составе смеси гидроксидов (табл. 10). Для удаления нежелательных примесей и получения более концентрированных редкоземельных продуктов первичные концентраты

Таблица 9

Содержание химических компонентов в сосуществующих фосфатно-солевом и силикатном расплавах (% мас.), образующихся при плавке пироксвор-монацит-крандаллитовой руды

Компоненты	Руда	Шихта	Фосфатно-солевой расплав L_{ϕ}	Силикатный расплав L_{si}	$K = \frac{c_i L_{\phi}}{c_i L_{si}}$	$\varepsilon, \% \text{ отн.}$	
						L_{ϕ}	L_{si}
P_2O_5	10,70	6,94	15,8	3,11	5,08	72	28
Nb_2O_5	3,00	1,95	2,11	1,97	1,07	37	63
SiO_2	24,1	34,70	5,77	47,60	0,12	5,3	94,7
TiO_2	5,00	3,24	3,88	3,05	1,27	53	47
Al_2O_3	11,90	7,72	4,14	11,10	0,37	21	79
Fe_2O_3	9,97	6,47	4,66	7,59	0,61	17	83
ΣTR_2O_3	12,34	8,00	18,25	3,19	5,72	75,6	24,4
CaO	2,42	1,56	3,87	0,67	5,77	72,6	27,4
SrO	2,02	1,31	3,09	0,56	5,45	80,3	79,7
BaO	4,09	1,87	3,84	1,05	3,80	66	34
MgO	0,55	0,36	0,85	0,17	5,00	68	32
MnO	0,66	0,42	0,96	0,26	3,70	58	42
Na_2O	0,61	14,66	17,10	12,10	1,41	43	57
F	0,50	8,62	15,8	6,29	2,51	58	42
Y	0,37	0,31	0,57	0,092	6,20	83	17
Sc	0,023	0,022	0,032	0,0088	3,63	87	13

Таблица 10

Химический состав оксалатного и гидроксидного концентратов РЗЭ, % мас.

Компоненты	Руда	Шихта	Фосфатно-солевой расплав	Концентрат оксалатов РЗЭ		Концентрат гидроксидов РЗЭ	
				Высушенных, 105°С	Прокаленных, 650°С	Высушенных, 105°С	Прокаленных, 650°С
ΣTR_2O_3	26,68	15,18	21,50	49,27	65,95	7,11	9,04
Y_2O_3	0,94	0,53	0,78	2,11	2,82	0,25	0,32
Sc_2O_3	0,041	0,23	0,032	0,050	0,060	0,029	0,037
Nb_2O_5	5,05	2,87	3,33	0,20	0,27	0,30	0,38
P_2O_5	19,20	10,95	15,40	3,43	4,59	18,7	23,8
ThO_2	0,15	0,085	0,120	0,092	0,123	0,0033	0,0042
UO_2	0,0064	0,0036	0,043	0,00032	0,00041	0,0024	0,0031
CaO	4,02	2,28	3,32	0,33	0,44	7,24	9,21
MgO	0,20	0,11	0,18	0,16	0,21	0,33	0,42
SrO	2,48	1,41	2,04	0,28	0,37	4,35	5,53
BaO	2,28	5,47	1,84	0,44	0,59	2,88	3,66
MnO	0,41	0,23	0,29	< 0,02	< 0,02	0,56	0,71
SiO_2	1,28	19,27	9,54	1,56	2,08	7,34	9,21
TiO_2	3,69	2,10	2,43	0,56	0,75	0,37	0,47
Al_2O_3	8,35	4,75	6,91	0,86	1,15	14,20	18,06
Na_2O	~ 0,50	15,40	не ан.	не ан.	не ан.	не ан.	не ан.
Fe_2O_3	13,27	7,55	6,70	0,43	0,57	3,15	4,00
F	0,63	9,58	12,00	10,40	13,92	14,00	17,81
H_2O	1,06	0,60	0,12	11,7	–	6,05	–
Σ	99,87	100,20	90,11	95,73	94,16	102,30	102,78

перечищаются обычными методами химической технологии и могут быть использованы для производства индивидуальных редкоземельных элементов. Силикатный расплав может быть переработан в восстановительных условиях с получением карбида ниобия и других высоколиквидных металлопродуктов в зависимости от вида восстановителя.

Материалы выполненных исследований свидетельствуют об эффективности ликвационной

плавки поликомпонентных руд коры выветривания как способа селективного извлечения из низ в несмешивающиеся фазы (слои) расплава редких и редкоземельных металлов с сопутствующими компонентами, включая рафинирование ниобиевого плава от лимитируемых фосфора и радионуклидов. Эти результаты лабораторных исследований, наряду с промышленной технологией глубокой переработки КВ Араша с полу-

чением конечной ниобиевой металлопродукции, рекомендуется учитывать в разработках промышленной технологии переработки томторского редкометалльно-редкоземельного сырья [11]

и, прежде всего, при организации и проведении необходимых пилотных и опытно-промышленных испытаний различных способов и обогачительно-передельных схем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Делицын Л. М., Мелентьев Г. Б., Толстов А. В., Магазина Л. О., Самонов А. Е. Технологические проблемы Томтора и их решение // Редкие земли, 2015. № 2 (5), С. 164–178.
2. Патент РФ № 2592655. Делицын Л. М., Мелентьев Г. Б., Батенин В. М., Рябов Ю. В. Способ термохимической переработки редкометалльного сырья. Опубл. 27.07.2016. Бюлл. № 21.
3. Делицын Л. М., Мелентьев Г. Б., Батенин В. М., Толстов А. В. Существование двух несмешивающихся фаз в силикатно-солевой ниобий-редкоземельной системе // ДАН, 2015. Т. 462. № 4. С. 440–443.
4. Лихникевич Е. Г., Петрова Н. В., Ануфриева С. И. Комплексная переработка ниобий-редкоземельно-фосфатных руд гидрометаллургическим способом // Разведка и охрана недр, 1999. № 1, С. 42–44.
5. Лихникевич Е. Г., Ожогина Е. Г., Астахова Ю. М., Фатов А. С. Влияние минерального состава пироксид-монацит-крандалитовых руд на технологические показатели их переработки // Золото и технологии, 2016. № 4 (34). С. 68–71.
6. Пашков Г. Л., Кузьмин В. И. и др. Технология вскрытия и извлечения ценных компонентов из редкометалльных руд Томторского месторождения // Тезисы докл. Межд. конференции: «Редкометалльные металлы: переработка сырья, производство соединений и материалов на их основе». Красноярск, 1995. С. 71–74.
7. Лазарева Е. В., Жмодик С. М., Добрецов Н. Л., Толстов А. В., Щербов Б. Л., Карманов Н. С., Герасимов Е. Ю., Брянская А. В. Главные рудообразующие минералы аномально богатых руд месторождения Томтор (Арктическая Сибирь) // Геология и Геофизика, 2015. Т. 56, № 6. С. 1080–1115.
8. Астахова Ю. М., Быстрова А. А., Быстров И. Г., Шувалова Ю. Н., Якушина О. А., Ружицкий В. В. Минералого-технологические особенности пироксид-монацит-крандалитовых руд Томторского рудного поля // Сб. статей XI Российского семинара по технологической минералогии: Результаты междисциплинарных исследований в технологической минералогии. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2017. С. 59–65.
9. Делицын Л. М. Распределение ниобия и лантана между двумя несмешивающимися расплавами в системе $\text{LaPO}_4 - \text{SiO}_2 - \text{NaF} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_2\text{O}_3$. ДАН. 2017. Т. 477. № 3. С. 307–312.
10. Делицын Л. М., Синельщиков В. А., Батенин В. М., Бородин Т. И., Вальяно Г. Е. Экспериментальное исследование образования двойных фосфатов в системе $\text{LaPO}_4 - \text{NaF}$. ДАН, 2015. Т. 465. № 4. С. 451–455.
11. Сарычев Г. А., Тарасов А. В., Косынкин В. Д., Трубаков Ю. М., Смирнов К. М. Разработка промышленной технологии переработки руд месторождения Томтор. В тр. Международной научно-практической конференции «Актуальные вопросы получения и применения РЗМ и РМ – 2017», 21–22 июня 2017 г. – М: ОАО «Институт ГИНЦВЕТМЕТ».

МИНЕРАЛОГО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ПРОИЗВОДСТВА РОССИЙСКОГО ФЕРРОНИОБИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРИРОДНОЛЕГИРОВАННОГО СЫРЬЯ

Мелентьев Г. Б., Делицын Л. М.

ОИВТ РАН, г. Москва

Проблема производства феррониобия в нашей стране и зарубежье исключительно актуальная в связи с использованием в производствах специальных сталей в качестве легирующей добавки. Она остается нерешенной как в СССР, так и в новой России [1]. Между тем, мировое производство ниобиевой металлопродукции,

на 90% представленной феррониобием, монополизировано Бразилией. Сырьем для этого производства служат пироксидовые концентраты, добываемые из коровых руд карбонатитов с содержанием 2,5% N_2O_5 в конечные продукты компанией СВММ в штате Минас-Жерайс на крупнейшем в мире месторождении ниобия

Араша [2]. Примечательно, что Россия по учетным запасам ниобия занимает 2-е место в мире (после Бразилии), но не обладает необходимыми производственными мощностями по выпуску феррониобия. Последний либо импортируется (1600 т в 2004 г. из Бразилии), либо производится в ограниченных количествах Ключевским заводом ферросплавов (Ср.Урал) из импортируемых (Луэш, ДР Конго) или отечественных пироклоровых концентратов из коровых карбонатитовых руд небольшого (2,754 млн т руды) Татарского месторождения в Красноярском крае, выпуск которых осуществлялся в 2001–2005 гг. ОАО «Стальмаг» и был приостановлен из-за несовершенства технологий. Доводка черновых концентратов пироклора осуществлялась на ООО «Северный ниобий» – бывшей доводочной фабрике Вишневогорского ГОК`а по схеме ГИРЕДМЕТ`а прямой флотацией с использованием новых катионных реагентов и последующим удалением фосфора кислотной обработкой концентрата (60–63% Nb_2O_5). На ферросплавном участке производили феррониобий марки ФНБ-60. Инвестором и потребителем конечной продукции Татарского месторождения был заявлен ОАО «Северсталь».

Основными причинами сложившегося в России положения с феррониобиевым производством являются отсутствие в стране доступных месторождений, соответствующих мировым стандартам, и технологий обогащения давно разведанных, но, как правило, высококомплексных и труднообогатимых источников ниобиевого сырья.

Пироклор- $(Na, Ca...)_2(Nb, Ti)_2O_6 [F, OH]$ – образует промышленные концентрации в месторождениях карбонатитовых комплексов с содержаниями 0,35–0,65% Nb_2O_5 и в развитых на них корах выветривания, обогащенных ниобием (2,5–5,3% Nb_2O_5), редкими землями и целым рядом сопутствующих промышленно-ценных и лимитируемых компонентов (P, Si, Al, S, Ti, Pb, Th, U и др.), извлечение которых представляет собой самостоятельную технологическую задачу. Стандартный пироклоровый концентрат, согласно ОСТ-48–37–73, должен содержать не менее 38% $Nb_2O_5 + Ta_2O_5$ и минимальные количества радиоактивных компонентов.

Однако, пока в нашей стране единственным промышленным источником ниобия является *Ловозерское месторождение лопаритсодержащих уртитов* в Кольском регионе, эксплуатиру-

емое ОАО «Ловозерский ГОК» при содержании в руде 0,24% Nb_2O_5 . Лопарит – $(Na, Ce, Ca)(Nb, Ti)O_3$ – представляет собой уникальное высококомплексное минеральное сырье, содержащее (в среднем) 0,64% Ta_2O_5 , 8,04% Nb_2O_5 , 32,28% TR_2O_3 и 39,2% TiO_2 ; товарный лопаритовый концентрат, согласно ТУ-48–4–300–74, должен содержать 0,55% Ta_2O_5 и 39,2% TiO_2 (при 95% лопарита). Концентраты лопарита, выпуск которых в условиях «переходного периода» сократился более чем в 2 раза, перерабатываются на Соликамском ХМЗ (Ср. Урал) в соединения указанных редких металлов, включая гидроксид ниобия, а затем, на металлургических предприятиях России, Казахстана и Эстонии, на конечную металлопродукцию в виде оксидов, металлов и сплавов. Однако, эта технология и продукция в виде пентоксида ниобия с экономических позиций считаются не конкурентоспособными сравнительно с прямой металлургической или алюмотермической переработками пироклоровых концентратов в феррониобий, содержащий до 50–65% Nb [3].

Феррониобий как компонент качественной металлургии

Наиболее емким потребителем феррониобия является производство высокопрочных низколегированных сталей – ВНЛС, которые содержат 200–400 г/т ниобия. Их основные потребители – производства труб большого диаметра для магистральных нефте- и газопроводов, автомобиле- и судостроение, каркасы высотных зданий и мосты, морские буровые платформы и другие стальные конструкции. Увеличивается использование феррониобия в новых модификациях трубных сталей с повышенными содержаниями ниобия – до 700–800 г/т. Возрастают масштабы легирования нержавеющей хром-никелевых сталей (до 5–6 кг/т Ni), области применения которых непрерывно расширяются за счет металлоемких сооружений – АЭС, нефтеперерабатывающих и химических предприятий. В специальных жаропрочных, коррозионно-стойких и инструментальных сталях содержания ниобия варьируют в пределах 2,5–13 кг/т.

Согласно [4], добавки феррониобия и никель-ниобиевых лигатур в Ni-Co-Fe суперсплавы составляют 35–60 кг/т. Эти сплавы применяются в газотурбинных и реактивных двигателях, в химическом и ядерно-энергетическом оборудовании, включая ТВЭЛы. В АРКТ используются композитные Ta-Nb-е и Zr-Nb-е сплавы.

В твердых сплавах используются карбиды ниобия и TaNbC.

В сверхпроводниковой (СП) технике нашли применение сплавы сверхчистого Nb с Ti (47,5%) и Nb₃Sn. В ЯМР-томографах содержится 40–50 кг ниобия. В каждой СП-установке на транспорте на основе эффекта магнитной левитации используется 23 кг ниобия, при этом в Германии и Японии такие установки уже эксплуатируются, а в США планируется создание 100 подобных установок. При создании мощной ускорительной установки в Швейцарии использовано 400 т, Nb-Ti-го сплава и 23 кг ниобия. До 100 т высокочистого пентоксида ниобия используется в электронике и акустоэлектронике и т.д. [4].

Таким образом, феррониобий и другая ниобиевая металлопродукция относятся к категории стратегических материалов XXI века. В США потребление ниобия с 1990 г. увеличилось в 3 раза и особенно интенсивно – в производствах специальных сталей и суперсплавов (всего до 10,1 тыс. т). В Японии потребление импортируемого феррониобия в период с 2000 по 2005 г. увеличилось в 1,4 раза (до 7,1 тыс. т). Общемировое потребление феррониобия достигло в 2006 г. 45 тыс. т [5], что вдвое превысило уровень начала 2000-х годов. Свой вклад в этот рост внес Китай за счет увеличения производства ВНЛС и замены в них феррованадия на феррониобий. Легирование специальных сталей феррониобием имеет ряд преимуществ сравнительно с феррованадием, среди которых выделяется коррозионная устойчивость ниобийсодержащих труб большого диаметра и других стальных конструкций.

Устойчивый рост во всем мире потребления ниобиевой металлопродукции, в основном (на 82%), обеспечивается соответствующим производством Бразилией на базе практически неограниченных запасов пирохлорового, а также альтернативного ниобийсодержащего сырья, как природного, так и техногенного. В то же время в ряде стран разведываются и осваиваются собственные, в том числе – нетрадиционные источники ниобиевого сырья в целях удовлетворения внутренних потребностей и развития экспорта.

Минерально-сырьевая и технологическая специфика зарубежных производств феррониобия

Производство феррониобия и другой ниобиевой металлопродукции на базе пирохлоровых руд латеритной коры выветривания карбонати-

тов *месторождения Араша* в Бразилии не имеет аналогов в мире как по масштабам, так и по организации интегрированных в единый горно-металлургический комплекс процессов добычи, обогащения и переделов исходного труднообогатимого сырья.

Карбонатитовый комплекс Араша залегает в слюдитовых сланцах и имеет в плане овальную форму с диаметром около 4,5 км. Внутреннее строение массива неоднородно и характеризуется проявлениями концентрической зональности (или расслоенности): центральная часть представлена доломитовыми карбонатитами с подчиненными обособлениями флогопитовых слюдитов и «ядром» диаметром 1,8 км при мощности ≥ 100 –200 м, выполненным пирохлоровыми рудами; промежуточная зона, замкнутая в кольцо, представлена слюдитами; краевая – кварцитами и фенитами. Кальцитовые карбонатиты и фосфатные руды образуют в северной части центральной зоны изометричные обособления, в то время как подобные им железисто-барит-кремнистые обособления распространены в краевой зоне [6]. С поверхности месторождение перекрыто горизонтом темно-красных железняков мощностью 0,5–40 м.

Подтвержденные запасы составляют ~4,3 млн т Nb₂O₅ при среднем содержании 2,5%. Ниобиевая руда представляет собой тонкодисперсный окристый материал. Главный промышленно-ценный минерал – бариевый пирохлор (пандаит) образует мелкую вкрапленность кристаллов размером до 1 мм. В пандаите содержится 63,4% Nb₂O₅. Кроме него, в руде содержатся преобладающие гетит и лимонит (35%), барит (18%) и магнетит (16%), а также монацит, ильменит, горсейскит, кварц и другие минералы (по 4–5% каждый). В химическом составе руд Араша, кроме ниобия, преобладают Fe₂O₃ (46,52%), BaO (17,33%) и SO₃ (8,82%), а также TR₂O₃ (4,44%), P₂O₅ (3,32%), TiO₂ (3,60%). Содержания остальных компонентов значительно ниже: MnO – 1,82%, SiO₂–2,38%, Al₂O₃–1,19%, ZrO₂–0,2%. Среди радиоактивных микрокомпонентов ThO₂ (1,3 кг/т) преобладает над U₃O₈ (80 г/т) [6].

Невозможность выделения пирохлоровых концентратов из тонкозернистых поликомпонентных руд коры выветривания традиционными физико-механическими методами обогащения обусловила создание СВММ комбинированной обогатительно-передельной схемы, включаю-

щей специальные физико-химические методы получения товарной продукции. Добытая в карьере руда доставляется ленточным конвейером на расстояние до 3,2 км к обогащательным установкам. В голове процесса обогащения, после шаровых мельниц, но до обесшламливания, сепарацией (800–900 гаусс) выделяется складированный магнетитовый концентрат, содержащий 67% Fe %. Обесшламливание на циклонах производится в три стадии с истиранием материала после первых двух. Концентрация пироклора производится методом дифференциальной пенной флотации. Пульпа выдерживается в катионном коллекторе аминового типа с увлажнителем и фторсиликатом натрия в качестве активатора пироклора. Для поддержания рН на уровне 2,5–3,5 добавляется соляная кислота. В связи с высокими содержаниями фосфора (0,3–0,8%) концентраты обрабатываются на специальном заводе прокаливанием во вращающейся печи при $T = 800\text{--}900\text{ }^{\circ}\text{C}$ с добавками 25% хлорида кальция и 5% извести (удаление хлорида свинца), а затем выщелачиваются 5%-й соляной кислотой (удаление фосфора и серы). После такой обработки содержания фосфора снижаются до 0,05–0,1%, серы до 0,01–0,05% и свинца до 0,01–0,05%. Одновременно при обжиге в кристаллической структуре пандайта – бариевого пироклора (15–18% BaO_2) характерного для руд Араша, происходит замещение бария кальцием, который соединяется с хлором и удаляется в фильтрате с растворимым фосфором [1]. Тем самым содержание бария в концентрате снижается до 1–3%. На выходе с завода пенный продукт обрабатывают известковым молоком и после этого попадают в хвостохранилище, представляющее собой полностью замкнутую систему. Вода из него после очистки возвращается в производственный цикл для повторного использования.

В начале 2000-х годов на Араша в целях удаления лимитируемых S, P, Pb из флотационных пироклоровых концентратов процесс их выщелачивания был заменен на пирометаллургический. Этот метод включает фильтрование, окомкование и спекание, за счет чего снижаются влажность и содержание серы. Спеченный концентрат смешивается с углем и стальной стружкой и загружается в электродуговую печь для плавки мощностью 10,5 мегаватт. Очищенный от примесей концентрат гранулируется с использованием воды и затем высушивается.

В этом процессе удаляется примерно 95% фосфора, свинца и 99% серы.

Пирометаллургический передел концентрата на феррониобий осуществляется в восстановительной среде наиболее современным алюминиотермическим способом [1]. В шихту, помимо 60%-го пироклорового концентрата (18 т) и добавок алюминиевого порошка (6 т) в качестве восстановителя, вводят шлакообразующие компоненты – флюорит (0,75 т) и известь (0,5 т), а также избыток железа в форме 68%-го гематитового концентрата (4 т). Такая загрузка в электропечь, емкость которой представлена стальным цилиндром, футерованным магнезиальным кирпичом, после плавки перемешанной шихты при $T = 2000\text{ }^{\circ}\text{C}$ позволяет получать 11 т 66%-го феррониобия при извлечении ниобия до 96–97%. Состав сплава (вес. %): Nb – 66, Fe – 30,5, Si – 1,5, Al – 0,5, Ti – 0,1, P – 0,1, S – 0,04, C – 0,08, Pb – 0,02; состав шлака: Al_2O_3 – 48, CaO – 25, TiO_2 – 4, BaO – 2, Fe_2O_3 – 4, ThO_2 – 2, U_3O_8 – 0,5. Таким образом, раслаивание расплава на сплав и шлак указанных составов обеспечивает избирательное концентрирование в последнем лимитируемых радиоактивных компонентов и, тем самым, устранение их из конечного товарного продукта [1]. Выпуск продукции осуществляется через 16 час. при 6 загрузках в сутки из расчета на 240 рабочих суток в году. Этот процесс ливационной плавки в восстановительных условиях (алюмотермия) выгодно отличается малостадийностью операций и сравнительно небольшими энергозатратами, благодаря экзотермическому характеру реакций в присутствии алюминиевого порошка и перекиси натрия, которыми обеспечивается высокий удельный тепловой эффект и, в значительной степени, самопроизвольное развитие реакций.

В декабре 2003 г. СВММ ввела в строй два новых перерабатывающих завода. На одном из них установлена новая электроннолучевая печь для производства металлического ниобия и установка по производству ниобиевых лигатур (Ni-Nb, Fe-Nb, Nb-Al) вакуумного сорта. В 2005 г. СВММ увеличила мощности по производству концентрата почти на 70%, а по феррониобию – на 20%, планируя довести последние к концу 2006 г. до 70 тыс. т [7, 8].

Следует подчеркнуть, что Бразилия впервые в мире освоила выпуск широкого ассортимента ниобиевой металлопродукции при ведущей роли феррониобия из руд коры выветривания

карбонатитов. Товарная продукция компании СВММ представлена высококачественным пироклоровым концентратом (60% Nb_2O_5), феррониобием (65% Nb), пентоксидом ниобия техническим ($FeNb$, $NiNb$ и др.) и металлическим ниобием (99,9% чистоты). Непосредственно на месторождении, также впервые, был создан интегрированный горно-химико-металлургический комплекс, продукция которого позволила монополизировать мировой ниобиевый рынок. Через 7 лет после открытия Араша с помощью прямых иностранных инвестиций (США) был организован выпуск концентратов, в течение 20 лет – полное промышленное освоение месторождения и возврат инвестиционного капитала. С 1980 г. Бразилия полностью прекратила поставки в США пироклоровых концентратов, заменив их экспортом конечной ниобиевой продукции.

Несоизмеримо меньшими масштабами производства феррониобия пироклоровых концентратов за счет эксплуатации *коренных карбонатитовых руд месторождения Сент-Оноре* характеризуется деятельность компании Cambior Inc. в Канаде. Добыча осуществляется подземным способом на руднике Niobec в шахте глубиной до 300 м. При среднем содержании 0,65% Nb_2O_5 запасы Сент-Оноре составляют 147 тыс. т Nb_2O_5 , в том числе – извлекаемые – 62 тыс. т [8].

Годовая производительность рудника – 810 тыс. т руды в год. Флотационное обогащение обеспечивает получение пироклорового концентрата, содержащего 62% Nb_2O_5 с извлечением ниобия 60–65%. Производство феррониобия в середине 2000-х годов оценивалось в 5000 т/год, а обеспеченность запасами – в 15 лет.

Месторождение Баюнь-Обо на севере Китая представлено *ниобиево-редкоземельными железными рудами*, представляющими собой нетрадиционное и бедное ниобийсодержащее сырье, содержащее 0,1–0,14 Nb_2O_5 с запасами 1,0 млн т Nb_2O_5 . Преобладание железорудных запасов (470 млн т при содержании 33–35%) и аномально крупных редкоземельных (40,1 млн т при содержании TR_2O_3 3–5,4%) позволяют оценивать это месторождение как природнолегированное ниобием (и редкими землями?) металлургическое сырье, способное конкурировать с искусственным легированием специальных сталей феррониобием.

Рассматриваемые руды локализованы в зоне широтного простирания протяженностью 16 км

и мощностью 3 км, в пределах которой выделены 3 основных рудных залежи: Восточная, Главная и Западная [9]. Редкоземельно-ниобиевые руды приурочены к периферии Восточной и Главной залежи, в пределах Западной выделено наиболее крупное рудное тело № 10 протяженностью 1850 м и мощностью 100 м, прослеженное до глубины 800 м. Главные железосодержащие минералы – магнетит, гематит, мартит, а также эгирин и рибекит. К числу типоморфных рудных минералов относится барит, а минералообразующих (до 6 новых минералов) компонентов – барий. Главные редкоземельные минералы, определяющие промышленную ценность месторождения Баюнь-Обо, представлены монацитом, бастнезитом (50–70% относительно других минералов), хуанхитом, дагиншанитом. Для них характерна преимущественно цериевая специализация, что не влияет на оценку данного месторождения как одного из крупнейших редкоземельных природных объектов.

Ниобийсодержащие минералы представлены баотитом $Ba_4(Ti, Nb, Fe) 8O_{16}(Si_4O_{12}) Cl$, пироклором, колумбитом, ильменорутилом, эшинитом. Во многих минералах, в том числе – редкоземельных, ниобий присутствует в виде изоморфной примеси. Минералы редких земель и ниобия образуют тонкие сростки друг с другом, а руды характеризуются высокими содержаниями фосфора и фтора, что затрудняет выделение каких-либо ниобиевых концентратов при обогащении магнитными и флотационными методами. Получаемые железорудные концентраты обогащены ниобием (до 1% Nb_2O_5) при извлечении 15% и железом (45%). В процессе доменной плавки и последующего окисления в LD-печи на металлургическом комбинате в г. Баотоу получают ниобийсодержащий шлак (7–10% Nb_2O_5), который восстанавливают до низкосортного феррониобия с содержанием до 15% Nb [8, 9]. Таким образом, достигается 150-кратная концентрация ниобия от исходного содержания.

Приведенные примеры решения проблемы производства феррониобия за рубежом свидетельствуют о том, что, во-первых, в этих целях используются различные виды исходного сырья, включая труднообогатимые и необогатимые традиционными методами; во-вторых, предпочтение отдается пирохимическим и пирометаллургическим методам относительно гидromеталлургических; и в-третьих, техноло-

гические затруднения с переработкой традиционных и альтернативных видов ниобийсодержащего сырья при соответствующей организации производств оказываются не только преодолимыми, но и стимулируют создание технологических «ноу-хау» и новых, экономически целесообразных и стратегически необходимых производств.

Альтернативные минерально-сырьевые источники ниобия в России и перспективы их использования в качественной металлургии

Производства пироклоровых концентратов в СССР осуществлялись из карбонатных руд нефелиновых сиенитов Вишневогорским ГОКом на Урале и из кор выветривания карбонатитов опытно-промышленного уч. Ягодный месторождения Белая Зима в В. Саяне (Иркутская обл.). Концентраты перерабатывались в феррониобий на Ключевском заводе (Ср. Урал). В начале 90-х годов добыча пироклорового сырья на этих объектах была прекращена в связи с истощением запасов, но в период 2003–2005 гг. производилась на Татарском месторождении в Красноярском крае. В настоящее время основными потребителями феррониобия являются российские металлургические комбинаты: «Северсталь» (г. Череповец); «Электросталь»; «Новолипецкий металлургический комбинат»; «Орско-Халиловский металлургический комбинат» – «НОСТА» (Оренбургская обл.) и др. В 1991 г. в числе крупнейших потребителей феррониобия были также Нижнетагильский и Челябинский металлургические комбинаты, МК «Красный октябрь». Металлургический ниобий потребляют «Ступинская металлургическая компания», ВИАМ, ВИЛС, Чепецкий механический завод.

В то же время, согласно экспертным оценкам, потребности России в феррониобии в ближайшие 10 лет могут составить 15–20 тыс. т/год преимущественно за счет наиболее емких сталелитейных производств.

О разнице в масштабах производства и потребления редких металлов за рубежом и в России, в частности, можно судить по уровням использования легирующих добавок феррониобия в стали: к началу XXI века в среднем оно составило 32 г/т, а в передовых странах – 52–89 г/т, причем темпы прироста составили 4–5 % в год и превысили рост потребления самой стали – 1,8–2 %. Об эффективности использования феррониобия

в металлоконструкциях, в том числе – в целях ресурсо- и энергосбережения, наиболее ярко свидетельствует внедрение микролегированных сталей в США в автомобилестроение во время энергетического кризиса, что позволило на 15 % снизить вес автомобилей и, соответственно, обеспечить существенную экономию горючего. В России потребление феррониобия в низколегированных сталях в конце 90-х годов не превышало 9 г/т, а в странах СНГ – 4 г/т. Однако, уже в начале 2000-х потребление феррониобия на ведущих металлургических предприятиях (ОАО «Северсталь», НОСТА) повысилось до 30–60 г/т. Проблема производства феррониобия не решена в нашей стране должным образом со времен бывшего СССР, когда возникла необходимость в организации производства труб большого диаметра (ТБД) для нефте- и газопроводов, обладающих необходимой прочностью и антикоррозионной устойчивостью в условиях вечной мерзлоты и агрессивности морской среды. Микролегирование трубной стали феррониобием позволяет снизить их металлоемкость в 2 раза за счет уменьшения толщины стенок трубы до 21 мм от 42 мм и одновременно увеличить их долговечность – до 100 лет вместо 10. Отсутствие в СССР собственного производства феррониобия привело, с одной стороны, к внедрению у нас технологии металлоемкого производства многослойных труб, а с другой – к обеспечению возрастающих потребностей за счет их импорта из Германии, Италии и даже Японии, не имеющей собственных сырьевых ресурсов. Импортные трубы изготавливаются из стали, микролегированной феррониобием, и по своим качествам соответствуют мировым стандартам [1].

В настоящее время прогнозируется значительное увеличение потребностей России в феррониобии сравнительно с СССР, прежде всего, в связи с развитием строительства новых и протяженных нефтегазовых трубопроводов – Восточного в Сибири к Тихому океану с ответвлением в Китай и двух европейских – Северного, в том числе – по дну Балтийского моря и Южного – по дну Черного моря. Значительная контрастность климатических условий, сейсмической активности и коррозионной агрессивности морских сред в сочетании с необходимостью поддержания в этих трубопроводах устойчиво высоких давлений для прокачки больших объемов газа и нефти с учетом необходимости надежного обеспечения экологической безопасности.

гической безопасности транзитных акваторий и территорий, ориентируют на создание в нашей стране собственных крупных производств как феррониобия, так и микролегированных им сталей и труб большого диаметра. При этом следует иметь ввиду перспективы освоения арктического шельфа как источника углеводородного сырья, необходимость развития внутренней сети трубопроводов, в том числе – в связи с планами предстоящего увеличения количества предприятий по переработке нефти и газа, а также неизбежность развития внутреннего спроса на низколегированные стали для строительных и транспортных конструкций, выхода российской металлургии на мировой рынок с более качественной и конкурентоспособной стальной продукцией и т.д.

Новая Россия, в отличие от СССР, сумела организовать производство труб большого диаметра (газовых – ТБД – 1420 мм и нефтяных – ТБД – 1220 мм), которое позволило ликвидировать исключительную зависимость от зарубежного импорта, включая украинские поставки многослойных тяжелых труб с Харцызского трубного завода (ТЗ). Доля российских производителей на внутреннем рынке ТБД в 2006 г. превысила 77%, при этом на Выксунском МЗ (ОАО «ТМК») появилась возможность выпускать одношовные ТБД – 1420 с толщиной стенки 48 мм, внутренним давлением до 250 атм. и многослойным внутренним и внешним покрытием для газопроводов в морской среде, на Волжском ТЗ (ЗАО «ОМК») – подобных же труб с толщиной стенки до 24 мм и на Челябинском ЧТПЗ – электросварных труб $d = 1067\text{--}1220$ мм с толщиной стенки 22 мм для Восточного нефтепровода [10]. Однако, пока только на создаваемом ОАО «Северсталь» Ижорском ТЗ планировался выпуск ТБД, легированных феррониобием как наиболее современных и конкурентоспособных. С этой целью ОАО «Северсталь» первым в стране инвестировал в освоение небольшого, но богатого ниобием и, главное, наиболее доступного Татарского месторождения пироксеновых руд коры выветривания жильных карбонатитов на юге Красноярского края. Однако, реализация этого инновационного проекта не решает рассматриваемую проблему в требуемом объеме, так как запасы коровых руд Татарского месторождения крайне ограничены и относятся к категории труднообогатимых традиционными методами.

Согласно прогнозным оценкам, развитие российского производства ТБД, легированных

феррониобием, должно превысить в ближайшие годы 3 млн т, а в перспективе, с учетом уровня, достигнутых Бразилией, Канадой и другими странами по выпуску феррониобия и современным объемам потребления ТБД странами ЕС (2,7 млн т), Россией (2,35 млн т), Японией (1,1 млн т) и особенно Китаем (9,8 млн т), потребность в обеспечении нашей страны высококачественными ТБД может составить 5 млн т и в феррониобии – до 5 тыс. т (из расчета выпускаемых 77 млн т стали с добавками 60 г/т FeNb). По данным за 2005 г. производство и потребление бесшовных ТБД в Китае в 4 раза превысило достигнутые уровни России и в 9 раз – Японии. В то же время, при общем мировом производстве феррониобия более 65 тыс. т, из которых 54 тыс. т производит Бразилия (Араша), в США импортируется порядка 44,8 тыс. т, в Японию – 9,4 тыс. т, а в Россию всего 1600 т (без учета содержаний в импортируемых трубах).

Необходимо заметить, что среднемировые цены на феррониобий как продукт экспорта (Бразилия, Канада) и импорта (США, Япония, Китай, страны ЕС, Россия и др.) в период 2000–2008 г.г. оставались достаточно стабильными (15,17–16,80 долл/кг), в то время как в России они выросли с 2004 г. по 2007 г. с 10,2–16,5 до 42–45 долл/кг, что свидетельствует об увеличении внутреннего спроса на этот легирующий сплав в металлургии. При этом следует иметь ввиду, что выпуск труб для нефте- и газопроводов из стали, микролегированной менее дефицитным феррованадием, обеспечивает им прочность, но не антикоррозийные свойства, придаваемые феррониобием. Поэтому выбор и ускоренное освоение месторождений, способных обеспечить текущие и перспективные потребности России в сырье для производства феррониобия, представляют собой исключительно актуальную и во многом инновационную задачу.

В таблице 1 представлены основные российские источники ниобиевого сырья, которые могут представлять практический интерес для освоения в целях производства феррониобия как легирующей добавки в специальные стали и другой низколегированной ниобиевой металлопродукции. Современное состояние изученности этих месторождений позволяет выделять среди них объекты ускоренного промышленного освоения, объекты попутного получения пироксеновых концентратов и крупнейшие, соответствующие мировым стандартам объекты

Таблица 1

**Перспективные промышленные источники минерального сырья
для организации производства феррониобия**

Месторождения	Регионы	Виды ниобиевого сырья	Промышленно-ценные минералы	Состояние изученности	Рекомендации на доизучение и освоение	
Объекты ускоренного освоения (МГТП)						
1	Татарское	Красноярский край	КВ карбонатитов	Пироклор Апатит	Разведан 1-й участок	Опытно-промышл. эксплуатация Поисковая оценка с бурением коренных карбонатитов
2	Салланлатва	Мурманская обл.	Коренные карбонатиты	Луешит Барит	Поисковая оценка	Оценка обогатимости Nb-х и Ва-х руд
Объекты комплексного промышленного освоения с попутным пироклором						
3	Катугинское	Читинская обл.	Редкометалльные граниты	Гагаринит Пироклор Колумбит Криолит	Разведано, планируется пром. освоение	Оценка обогатимости различных типов руд; проектирование освоения
Объекты суперкрупные и крупные с ведущей пироклоровой специализацией и природнолегированными Nb-Fe рудами						
4	Томторское	Саха-Якутия	Nb-TR и Nb-Fe КВ	Пироклор Крандаллит + Nb-гетит	Подготовка пром. освоения	Технологическая оценка Nb-железорудного сырья как природнолегированного
5	Чуктуконское	Саха-Якутия	TR + Nb-Fe КВ	Пироклор Крандаллит + Nb-гетит	Подготовка пром. освоения и доизучение	Технологическая оценка Nb-железорудного сырья как природнолегированного
6	Большетагнинское	Иркутская обл.	Коренные карбонатно-силикатные	Пироклор К.П.Ш.	Разведано	Доизучение качества К.П.Ш. и потребительского спроса
7	Белозиминское	Иркутская обл.	КВ и коренные карбонатиты	Пироклор Колумбит, монацит	Разведано	Опытно-промышл. эксплуатация Доизучение и комплексная переоценка

планируемого промышленного освоения, представленные коренными и коровыми рудами карбонатитов, в различной степени обогащенными пироклором в ассоциации с минералами Fe, Al, P, редкоземельных металлов и радиоактивных компонентов. Месторождения 1-й группы отлич-

чаются своей доступностью, компактностью, ассоциацией пироклора с апатитом и вермикулитом (Татарское м-ние) и его Na аналога луешита с баритом (Салланлатва), т. е. в обоих случаях с сопутствующими промышленно-ценными минералами (рис. 1).

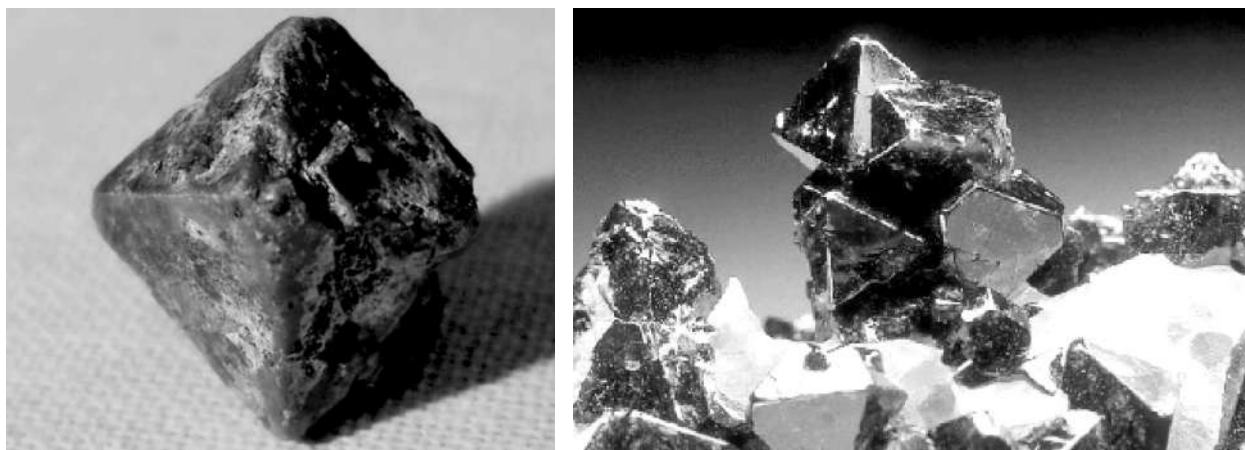


Рис. 1. Кристаллы пироклора из карбонатитов

С позиций обогатимости руды этих месторождений [11, 12] являются достаточно традиционными, несмотря на то, что в первом случае они представлены линейными корами выветривания на жильных телах карбонатитов протяженностью 120–180 м, а во втором – коренными карбонатитами центральной зоны («ядра») кольцевого концентрически-зонального массива мельтейгитов (внешняя зона), йиолит-уртитов (промежуточная зона) карбонатитов («ядро» площадью 0,72 км²). Содержания пирохлора в коренных карбонатитах 0,2%, в то время как в корях выветривания – порядка 0,7%; в пирохлоре содержится 53–78% Nb₂O₅. Технологическая схема обогащения коровых руд Татарского месторождения обеспечивала извлечение из них 70% ниобия в 50%-й пирохлоровый концентрат.

Несмотря на приостановку эксплуатации Татарского месторождения, где была разведана с утверждением запасов в ГКЗ лишь незначительная часть месторождения, дальнейшая оценка его перспективности представляется заслуживающей внимания: во-первых, зона карбонатно-сиенитовых жильных тел простирается на 20 км и требует поисково-оценочных работ с бурением; во-вторых, необходимо выявление потребителей апатитовых и вермикулитовых концентратов; в-третьих, следует оценить возможности создания на разведанном месторождении и в рудной зоне малого горно-технологического предприятия (МГТП), включающего не только добычу и обогащение сырья, но и возможности пирохимического передела на месте пирохлоровых концентратов с получением первичной ниобиевой металлопродукции методом ликвационной плавки [1].

Подобным же образом должны переоцениваться перспективы промышленного освоения Салланлатвы с учетом необходимости выявления реальных потребителей барита как утяжелителя буровых растворов и проведения технологических исследований возможностей получения ниобиевой (68,1–79,1% Nb₂O₅) и сопутствующей танталовой (до 5,2%) продукции. Дополнительным фактором инвестиционной привлекательности обоих объектов для разработки с применением МГТП является слабая радиоактивность ниобиевого сырья, как корового, так и коренного.

Вторая группа месторождений с пирохлорсодержащими рудами пока представлена единственным крупным и разведанным объектом – Катугинским, освоение которого планировалось еще в советское время. Месторождение

расположено в 24 км от ж/д ст. Чина и в 50 км от Читинской обл. Руды Катугино относятся к щелочно-гранитной формации и представлены 2-мя типами: 1) цирконий-редкометалльно-танталовыми с содержаниями 0,02% Ta₂O₅ и 0,34% Nb₂O₅ в запасах категорий В + С₁, а также 0,348% TR₂O₃, включая 0,16% Y₂O₃, и 2) иттриево-земельными с содержаниями 0,59% TR₂O₃, включая 0,149% Y₂O₃ [13]. Проведенные опытно-промышленные технологические испытания «танталового» сорта руд показали их хорошую обогатимость и возможность получения колумбит-пирохлорового концентрата в качестве одного из товарных продуктов. Наиболее ценными концентратами в настоящее время могут быть гагаринитовые, цирконовые и криолитовые. Содержания металлов иттриевоземельной группы в катугинском сырье достигает 50%, что позволяет оценивать его с учетом их концентрации в гагарините (NaCaYF) в качестве уникального. Пока сроки промышленного освоения Катугино группой «Акрополь» (ЗАО Катугино) как лицензиатом прав недропользование остаются неопределенным. Одним из перспективных направлений технологии передела колумбит-пирохлоровых концентратов, актуальной и для других месторождений щелочно-гранитной формации является изучение и оценка возможностей его прямой переработки в ниобиевую металлопродукцию методом ликвационной плавки.

Третья группа месторождений пирохлорсодержащего сырья включает крупное Белозиминское месторождение коровых и коренных карбонатитовых руд и соседнее Большетагнинское месторождение коренных карбонатно-силикатных (микроклиновых) руд, а также суперкрупные Томторское и Чуктуконское месторождения переотложенных кор выветривания карбонатитов (см. табл. 1). Первые два месторождения расположены в труднодоступном горно-таежном районе Иркутской обл. в 160–180 км от авто- и ж/д (ст. Тулун), в 90–110 км от населенных пунктов. Месторождения Томтор и Чуктукон дислоцированы в максимально удаленных от развитых инфраструктур и транспортных магистралей районах Республики Саха-Якутия: первое – в 250 км от моря Лаптевых, а второе – в районе строительства Богучанской ГЭС, с завершением строительства которой могут оцениваться и планироваться возможности и перспективы освоения Чуктукона как конкурента Томтора.

Белозимское месторождение фосфатно-ниобиевых руд, разведанное более 60 лет назад в карбонатитах и развитых на них корах выветривания, продолжает оставаться в нераспределенном фонде запасов страны в качестве крупного источника комплексного апатито-пироклорового сырья: 40% от разведанных запасов ниобия, 26 млн т P_2O_5 по категориям А + В + С₁ и 10 млн т P_2O_5 по категории С₂. Крутопадающие рудные залежи в коренных карбонатитах простираются от 100 м до 1,4 км при мощности от 10 до 300 м; на глубину по падению они прослеживаются от 170 до 450 м. Коры выветривания карбонатитов представлены плащеобразной залежью, в пределах которой выделены 6 участков. Главные промышленно-ценные минералы Белозиминских руд – пироклор, гачеттолит, колумбит и апатит, второстепенные – монацит и паризит [14]. Максимальные содержания ниобия и фосфора в корах выветривания, превышающие содержания в коренных карбонатитах в 2–2,5 раза, обусловили организацию их опытно-промышленной эксплуатации с обогащением на Белозиминской ОПОФ. Объектом эксплуатации явился наиболее богатый ниобием уч. Ягодный (1,39% Nb_2O_5), отработанный в период 1971–1991 гг. При этом извлечение ниобия в пироклоровый концентрат с 30% Nb_2O_5 не превышало 40% в связи с объемным шламообразованием из-за сростков минералов-концентраторов Nb_2O_5 и P_2O_5 друг с другом и с железистыми корками. Доводка черного концентрата осуществлялась на Урале Вишневогорским ГОКом, а феррониобий производился Ключевским заводом ферросплавов. Белозиминская ОПОФ выпускала также апатитовый концентрат, а в последние годы и ниобиевую лигатуру (40,65% Nb_2O_5 ; 1,39% Р; 11% Al_2O_3).

В 1991 г. по совокупности обстоятельств, включая экономический и радиационный факторы, работы на Белой Зиме были прекращены. Тем не менее, на месторождении выделено 6 рудных залежей в коре выветривания, а на уч. Основном сконцентрировано 90% запасов с содержанием 0,56% Nb_2O_5 . Площадь участка 3600×1100 м, мощность 20,3 м. Из руд коренных карбонатитов (0,245% Nb) получен пироклоровый концентрат с 46,3% Nb_2O_5 , а из коровых – (0,564% Nb) – феррониобий (59% Nb).

Месторождение в целом заслуживает комплексной минералого-технологической переоценки коренных и коровых рудных залежей, включая разработки новых обогатительно-пе-

редельных схем, пирохимических и пирометаллургических способов глубокой переработки ниобиевого и фосфатного сырья на месте в соответствии с результатами наших исследований 1983–85 гг. (ИМГРЭ, ГИГХС) и 2014–2015 гг. (ОИВТ РАН).

Большетагнинское месторождение коренных карбонатно-силикатных (микроклиновых и слюдитовых) руд в карбонатитах выделяется своей монометальной ниобиевой (пироклор) специализацией. Рудная залежь прослежена с поверхности на 420–512 м, по падению – 300–400 м при мощности 34–51 м. Среднее содержание в руде – 1% Nb_2O_5 (при бортовом – 0,3%). Схема обогащения руды с получением стандартного феррониобия разработана ИрГИРЕДМЕТом. Попутно в качестве керамического сырья возможен выпуск микроклиновых концентратов, а также апатитового. Пироклоровый концентрат характеризуется повышенной радиоактивностью [15].

Согласно экспертной оценке при добыче 1,0 млн т большетагнинской руды возможно ежегодное производство 3,39 тыс. т FeNb (60), 43 тыс. т апатитового концентрата (36–30% P_2O_5) и 30 тыс. микроклинового (к.п.ш.) [15].

Томторское месторождение высококомплексных железисто-фосфатно-редкометалльных руд переотложенной коры выветривания карбонатитов по ресурсам и содержаниям ведущего скандий-редкоземельно-ниобиевого сырья не имеет аналогов в России и мире. Значительные концентрации Fe, Р и редких металлов на Томторе были обнаружены в 70-х годах прошлого столетия ленинградскими геологами во главе с Э. Н. Эрлихом. Однако промышленная значимость и уникальность месторождения были выявлены в процессе геологоразведочных работ со второй половины 80-х годов специалистами экспедиций ПГО «Якутскгеология» в содружестве с исследователями НИИ Москвы и Красноярска [16]. В настоящее время на месторождении выделены 3 участка локализации особо ценного рудного сырья: Буранный с наиболее богатыми рудами, содержащими 6,71% Nb_2O_5 , 9,53% TR_2O_3 , 0,595% Y_2O_3 , 0,048% Sc_2O_3 в запасах категории В + С₁, а также уч. Северный и Южный. Ресурсы Томтора в целом оцениваются в 154 млн т руды, в то время как утвержденные ГКЗ запасы Буранного составляют от них 8,8%.

Разведанные участки локализованы в восточной части кольцевого массива щелочно-ультраосновных пород, который характеризуется кон-

центрически-зональным внутренним строением с карбонатитовым «ядром» диаметром 4–5 км. Руды представляют собой переотложенные пироклор-монацит-крандаллитовые коры выветривания карбонатитов площадью 12,4 км². Высокая степень естественной дезинтеграции и обогащенности Fe, Al, P, Ti, редкими и редкоземельными металлами позволяют рассматривать их как *природные минеральные концентраты*. При этом, однако, следует иметь в виду значительную концентрацию части особо ценных компонентов в глинистых составляющих каолинит-крандаллитовых руд и их фракций,

обогащенных пироклором и монацитом, что наиболее характерно для скандия, а также в окристых железистых рудах с устойчиво высокими содержаниями ниобия (0,72–0,85 % Nb₂O₅). Мощность плащеобразной коры выветривания превышает 300–400 м при средней мощности редкометалльно-редкоземельного горизонта ≥10 м (максимальной до 40 м). Согласно результатам разведки, в различных видах томторских руд в вертикальном разрезе от верхних горизонтов к нижним установлены следующие содержания промышленно-ценных полезных компонентов, сведенные в табл. 2 [16].

Таблица 2

Характеристика главных типов руд месторождения Томтор (по А. В. Толстову)

Рудные фракции	Минеральные сорта руд	Содержания полезных компонентов, %					
		N ₂ O ₅	TR ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Sc ₂ O ₃	P ₂ O ₅	FeO±Fe ₂ O ₃
Пермские угленосные отложения	Крандаллит-каолинитовых	0,40	1–2	0,1	0,01	2,0	–
Кора выветривания перемытая	Каолинит-крандаллитовый	3,93	10,28	0,50	0,04	13,2	–
	Пироклор-монацит-крандаллитовый (уч. Буранный)	5,71	12,60	0,66	0,05	13,9	–
Кора выветривания остаточная	Редкометалльный сидеритовый	0,85	3–4	0,20	0,05	6,00	41,0
	Редкометалльный гетитовый	0,84	3–4	0,20	0,05	4,20	51,5
	Сидерит-франколлитовый	0,72	2–3	0,15	0,05	18,5	15,0
	Гетит-франколлитовый	0,74	2–3	0,15	0,05	17,3	28,0
Коренные рудные карбонатиты	Фосфатно-редкометалльный	0,21–0,20	1,00	0,05	0,01	3,87–1,13	7,0–12,0

Из приведенных в табл. 2 данных следует, что глубокие горизонты мощностью ~ 300 м коры выветривания на уч. Буранный под редкометалльно-редкоземельной рудной залежью представлены ниобийсодержащим фосфатно-железородным сырьем, которое пока не оценивалось с минералого-технологических позиций как природнолегируемые руды.

Томтор сравнительно с Ловозерским месторождением обладает целым рядом преимуществ, которые необходимо учитывать на инновационном этапе освоения северных редкометалльных объектов стратегического значения: 1) возможностями открытой добычи сырья вместо подземной; 2) его дезинтегрированным состоянием и обогащенностью высоколиквидными полезными компонентами (руды как природные концентраты); 3) возможностями прямых переделов на месте с применением ликвационной плавки и получением ниобиевой металлопродукции, фосфатного продукта, выделения группы иттриевых лантаноидов, иттрия и скандия; 4) более низкими содержаниями в сырье лимитируемых

с технологических и экологических позиций компонентов – естественных радионуклидов, фтора и других.

Наряду с уникально богатыми содержаниями редких и редкоземельных металлов, обращают на себя внимание 3 фактора, осложняющих планы промышленного освоения Томтора: 1) весьма неравномерное, участками контрастное пространственное распределение руд в объеме месторождения и, соответственно, уровней концентрации в них полезных компонентов; 2) тонкодисперсный характер их глинистой матрицы, затрудняющий выделение мономинеральных фракций и составление поминеральных балансов распределения редких и редкоземельных металлов, а также лимитируемых с технологических позиций компонентов, включая торий (0,15%) и уран (0,005%); 3) невозможность обогащения коровых руд традиционными физико-механическими методами из-за их тонкодисперсной структуры, мелких размеров пироклора и монацита и их сростков с минералами группы крандаллита, каолином, минералами железа и титана.

Гидрометаллургическая технология переработки высококомплексного томторского сырья, разработанная на стадии ГРР в ВИМСе (Москва) и ИХХТ СО РАН (Красноярск) применительно к условиям Железногорского горно-химического комбината вызывает много вопросов. Эта технология предусматривает щелочное вскрытие с выводом фосфора, последующее кислотное разложение остатка с попутным удалением радионуклидов и последовательное получение 10 товарных редкометалльных и редкоземельных продуктов. Однако, возникают вопросы о представительности исходного рудного материала, о возможностях его предварительного обогащения (например, удаления глинистых и магнитных фракций), о способах разделения и формах выделения особо ценных компонентов, объемах твердых отходов (0,5 т из 1 т руды), жидких сбросов и т.д.

Исключительно важными представляются возможности организации переработки тех или иных разновидностей руды *на месте*, что ориентирует на разработки обогатительно-передельных схем, термо- и пирохимических способов селективного обогащения и комбинирования их с гидрохимическими в лабораторных условиях, на пилотных и опытно-промышленных установках. В связи с этим принципиально важным является вопрос о форме товарного ниобиевого продукта: если гидрометаллургическая схема позволяет получать пентоксид ниобия, производимый в востребованном количестве из ловозерского лопарита, то разработанная нами в ОИВТ РАН пирохимическая технология ликвационной плавки рудной шихты с добавками флюсов позволяет получать селективные редкометалльно-редкоземельные продукты, что в свое время было доказано на примере фосфатно-ниобиевой коры выветривания карбонатитов Белозимского месторождения, а в настоящее время и для томторских коровых руд.

Комплексное освоение Томтора, превосходящего по ресурсам, качеству и разнообразию минерального сырья зарубежные аналоги (Араша в Бразилии и др.), может сыграть роль «спускового механизма» в создании на СЗ Саха-Якутии нового горно-химико-металлургического комплекса, подобного Кольскому или Норильскому. С 2014 г. согласно результатам аукциона компанией «Восток Инжиниринг», созданной госкорпорацией «Ростех» и группой «ИСТ» проводится геологическое и технологи-

ческое доизучение уч. Буранный Томторского месторождения. Однако, пока за базовую технологию принимается гидрометаллургическая схема, которая, в частности, абсолютно не применима к переработке преобладающего на месторождении ниобийсодержащего фосфатно-железородного сырья, в известной степени сопоставимого с эксплуатируемым в Китае природнолегированным сырьем Баюнь-Обо. В связи с этим лицензиатам-недропользователям Томторского месторождения могут быть рекомендованы следующие необходимые направления его комплексного доизучения на стадии предпроектных изысканий и опытно-промышленной эксплуатации:

1) Составление Программы, предусматривающей возможности доизучения с учетом специфики состава руд, их различий и пространственной локализации, вариантов горной добычи и переработки, а также обеспеченности энергоресурсами и логистическими возможностями;

2) Организация и проведение детального малообъемного опробования и минералогеохимического картирования рудных участков (Буранного и др.) с выделением, оконтуриванием, комплексным изучением и оценкой поликомпонентного состава различных типов руд;

3) Экспериментально-технологические изыскания инновационных способов извлечения из рудного сырья максимально возможного комплекса полезных компонентов и устранения лимитируемых с технологических и экологических позиций;

4) Оценка геоэкологических последствий горной добычи и переработки томторского сырья с учетом техногеохимического воздействия на криолитозону, гидроэкосистему и среду обитания.

Чуктуконское месторождение железисто-ниобиево-редкоземельного сырья, подобное Томторскому, представлено плащеобразной залежью коры выветривания на карбонатитах. Оно приурочено к куполовидному Чадобецкому поднятию в южной краевой части Сибирской платформы, инъецированному крупным интрузивом щелочно-ультраосновных пород с апофизами карбонатитов. Глубины залегания этого массива 3–4 км.

Субмеридиональная рудная плащеобразная залежь площадью 16 км² при мощности до 200 м простирается на 3,5 км при ширине

от 0,8 до 1,4 км. Руды коры выветривания по составу и структуре представлены 3-мя разновидностями: 1) бурыми железняками – 14 % от объема коры выветривания; 2) глинистыми сыпучими желто-бурными охрами – 42 % коры; 3) глинами охристыми, отличающимися более светлой окраской – 44 %. Редкометальные руды представлены двумя типами: *ниобиевым*, оконтуренным по бортовому содержанию 0,8 % Nb_2O_5 , и редкоземельному (по борту 3 % TR_2O_3). В минеральном составе руд преобладают гетит и гематит в ассоциации с псиломеланом и пиролюзитом; редкометальные представлены разновидностями пирохлора с Ва, Sr, TR и монацитом, а также флоренситом и церианитом. Ниобиевые руды в плане оконтуривают редкоземельные, которые наследуют состав коренных кальцит-доломитовых карбонатитов [17].

Основные полезные компоненты представлены на 50 % Fe_2O_3 , 12–15 % MnO , 5–7 % TR_2O_3 , 0,6–1 % N_2O_5 . Согласно разработанной в ИХХТ СО РАН пирогидрометаллургической схеме глубокой переработки чуктуконских руд в качестве основных товарных продуктов возможно получение чугуна и ферромарганца, а также ниобиевого и редкоземельного концентрата [18]. При восстановительной плавке руды ниобий с Mn, Ti, P концентрируется в чугуне, а кремнезем с радиоактивными микрокомпонентами в шлаке (5,7 кг/т ThO_2 от 1 кг/т в руде и 200 г/т U_2O_8 от 70 г/т в руде). При этом достигается 5-кратная концентрация редких земель в шлаке, откуда они после специальной термодготовки могут извлекаться азотнокислотным методом.

Таким образом, с учетом результатов наших экспериментально-технологических исследований [19, 20] применимости ликвационной плавки коровых руд Белой Зимы и Томтора с флюсами в окислительных условиях (ИМГРЭ, ГИГХС, ОИВТ РАН) открываются перспективы разработки модификаций пирохимических и пирометаллургических технологий переработки подобных видов редкометально-редкоземельно-железородного сырья, необогащаемого традиционными методами, в феррониобий или другие виды легированной ниобием металлопродукции. Наряду с этим представляется целесообразной интенсификация поисково-оценочных работ, прежде всего, в Красноярском крае и соседних территориях севера Саха-Якутии на

коренные пирохлоровые руды карбонатитов, включая оценку на глубину развитых на них кор выветривания и россыпных рудопроявлений.

Решение рассматриваемой проблемы в полном объеме за счет импорта феррониобия из Бразилии представляется невозможным, во-первых, в связи с необходимым крупномасштабным его потреблением российской металлургией и, во-вторых, в связи с очевидными геополитическими рисками зависимости России от импорта стратегически важных ресурсов [21].

Сравнительный анализ специфики зарубежных отечественных источников ниобиевого сырья, используемых в Бразилии, Канаде и Китае в производствах ниобиевой металлопродукции для легирования специальных сталей и рекомендуемых для создания соответствующих производств полного технологического цикла в России, свидетельствует о реальных возможностях решения в нашей стране этой стратегически важной проблемы в ближайшей и, тем более, среднесрочной перспективе. Для этого необходимо проявление государственной инициативы, включая составление целевой программы и организацию ее поэтапного выполнения по договорам научно-производственными коллективами Москвы и регионов при ведущей роли и контроле за выполнением со стороны РАН и государственных органов. При этом имеется в виду необходимость первоначального финансирования планируемых работ по госзаказам, а затем – за счет создания системы частно-государственного партнерства под эгидой госкорпорации «Ростех».

Ядром программно-целевого решения рассматриваемой проблемы путем создания производств феррониобия на базе отечественного пирохлорового сырья и низколегированной ниобиевой металлопродукции из природно-легированного сырья должно стать первоочередное решение минералого-технологических задач, что потребует создания в институтах РАН и МПР РФ специализированных проблемных лабораторий и межрегиональных групп специалистов от науки и производства. Представляется целесообразным организовать в текущем году обсуждение этих предложений на семинаре Комиссии по технологической минералогии, конференциях РМО и других организаций.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мелентьев Г. Б., Делицын Л. М., Лебедева Г. Г. и др. Перспективы пирохимической переработки комплексного фосфатно-редкометалльного сырья // Редкие элементы в нетрадиционном сырье и перспективы их попутного производства. М: ИМГРЭ. 1987. С. 18–31.
2. Araxa niobium Mine. Mining. Mag., vol. 146, № 2, 1982.
3. Елютин В. П., Павлов Ю. А., Левин Б. К. Ферросплавы. Металлургиздат, 1951.
4. Усова Т. Ю., Егян М. Ю. Ниобий / Редкие металлы на мировом рынке. М: ИМГРЭ, 2008. С. 64–82.
5. Roskill's Letters from Japan, № 360, 2006, p. 5.
6. Быховский Л. З., Потанин С. Д. Геолого-промышленные типы редкометалльных месторождений // Минеральное сырье. Серия геолого-экономическая. М: ВИМС, 2009. № 28. С. 64–66.
7. Mining Annual Review – 2004. L., 2004.
8. Metallurgical Transaction. 1990, 21В, № 5, p. 877–879.
9. Панов Б. С., Алехин В. И. Уникальное редкометалльное месторождение Баюнь-Обо // Изв. высших учебн. заведений. Геология и разведка, 2003. № 4. С. 42–45.
10. Лебедев В., Сивков Д. Они сделали это // Эксперт, 2010. № 27. С. 36–40.
11. Лапин А. В., Плошко В. В. Латеритные коры выветривания карбонатитов – перспективный источник комплексного редкометалльного сырья // Локальное прогнозирование и перспективная оценка эндогенных сырьевых источников редких металлов. Отв. редакторы В. В. Иванов, Г. Б. Мелентьев. М., 1987. С. 53–67.
12. Ситникова М. А. Минералогия карбонатитов месторождения Салланлатва. Кольский п-ов. Автореферат дисс. канд. геол. – минер. наук. СПбГУ, 2004. 17 с.
13. Быховский Л. З., Потанин С. Д., Котельников Е. И. и др. Редкоземельное и скандиевое сырье России. Катугинское редкоземельно-ниобий-танталовое сырье России // Минеральное сырье, № 31. М: ВИМС, 2016. С. 69–73.
14. Быховский Л. З., Потанин С. Д. Геолого-промышленные типы редкометалльных месторождений // Минеральное сырье. Серия геолого-экономическая. М: ВИМС, 2009. № 28. С. 58–63.
15. Пикалова В. С. Геолого-экономическая оценка потенциально-промышленного типа ниобиевых руд на примере Большетагинского месторождения. Автореферат дисс. канд. геол. – минер. наук. М: ВИМС, 2018. С. 24.
16. Толстов А. В., Самсонов Н. Ю. Томтор: геология, технология, экономика // Эко, 2014. № 2. С. 36–44.
17. Ломаев В. Г., Сердюк С. С. Чуктуконское месторождение ниобий-редкоземельных руд – приоритетный объект для модификации редкометалльной промышленности России // Journal of Siberian Federal University. Engineering Technologies 2. 2011. № 4. С. 132–154.
18. Кузьмин В. И. Технологические аспекты переработки редкометалльных руд Чуктуконского месторождения // Химия в интересах устойчивого развития, 2010. Т. 18, № 3. С. 331–338.
19. Делицын Л. М., Рябов Ю. В., Мелентьев Г. Б. От Белой Зимы – к Томтору // Редкие Земли, 2015. № 1 (4). С. 70–83.
20. Делицын Л. М., Мелентьев Г. Б., Толстов А. В., Магазина Л. А., Самонов А. Е. Технологические проблемы Томтора и их решение // Редкие Земли, 2015. Вып. 5. С. 164–179.
21. Мелентьев Г. Б. Редкометалльное импортозамещение – стратегическая задача России. Сб. материалов международной научно-практической конф. «Актуальные вопросы получения и применения РЗМ и РМ – 2017». М: ОАО «Институт «ГИНЦВЕТМЕТ». 2017. С. 19–35.

ОСОБЕННОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА КОМПЛЕКСНЫХ РЕДКОМЕТАЛЛЬНЫХ РУД

Левченко Е. Н., Максимюк И. Е., Куликова И. М.

ФГБУ «ИМГРЭ», г. Москва, levchenko@imgre.ru

На всех этапах геологоразведочных работ резко возрастает роль прикладных минералогических исследований, так как определение минерального состава и текстурно-структурных признаков руд имеет первостепенное значение для их типизации и оценки технологических свойств.

Еще в 1956 году на Первом редкометалльном совещании К. А. Власов говорил, что в связи с появлением новых методов исследования возникает новая ветвь минералогии – микроминералогия, позволяющая изучить форму нахождения редких и рассеянных элементов в магматических породах и минералах.

Редкометалльные руды являются комплексными, труднообогатимыми или практически необогатимыми, в связи с чем для изучения их требуются специальные минералого-технологические исследования. Определение минерального состава и текстурно-структурных особенностей руд имеет первостепенное значение для их типизации и оценки технологических свойств.

Среди минералов, содержащих редкие элементы, условно можно выделить две группы. Одна собственно редкометалльная, в которой редкие элементы определяют их состав и структуру, например, сподумен, берилл, танталит, германит, пирохлор и т. д. Другая, в которой редкие элементы в виде изоморфной примеси (от нескольких сотых и десятых долей до нескольких процентов) входят в состав минералов. При этом значительно меняются физические свойства и химический состав минералов. К таким минералам относятся редкоземельные и стронциевые апатиты, уранмикродит, скандиевые бериллы, ниобиевые (ильменорутит) и танталовые (стриверит) рутилы и многие другие. Вследствие рассеянного состояния и низких концентраций редких элементов, их собственные минералы представлены нередко

выделениями на пределе разрешающей способности оптического микроскопа, что позволяет отнести их к ультрамикроскопическим.

На протяжении ряда лет в Институте при изучении сложных комплексных редкометалльных руд используются методы, обеспечивающие выполнение полных количественных анализов: оптическая микроскопия, рентгенографический количественный фазовый анализ (РКФА) и в определенной мере – инфракрасная спектроскопия (ИКС). Перечисленные методы позволяют выявить, диагностировать и оценить все доступные для обнаружения фазы.

Исследование формы нахождения тантала и ниобия в касситеритах и вольфрамитовых месторождениях различных генетических типов показало, что они находятся в двойной форме – в виде микро- и субмикровключений собственных минералов и в виде изоморфной примеси.

В изученных образцах с содержанием суммы пентоксидов тантала и ниобия более 0,1% в касситеритах (рис. 1) и более 0,5% в вольфрамитовых (рис. 2), как правило, постоянно обнаруживаются микро- и субмикровключения собственных минералов тантала и ниобия.



Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки с изломов образца структур распада тапиолита (?) в касситерите (содержание тантала и ниобия 4,13%) (а, б); субмикровключения колумбита-танталита (?), сконцентрированного вдоль зоны роста касситерита (в), увел. $\times 7500$

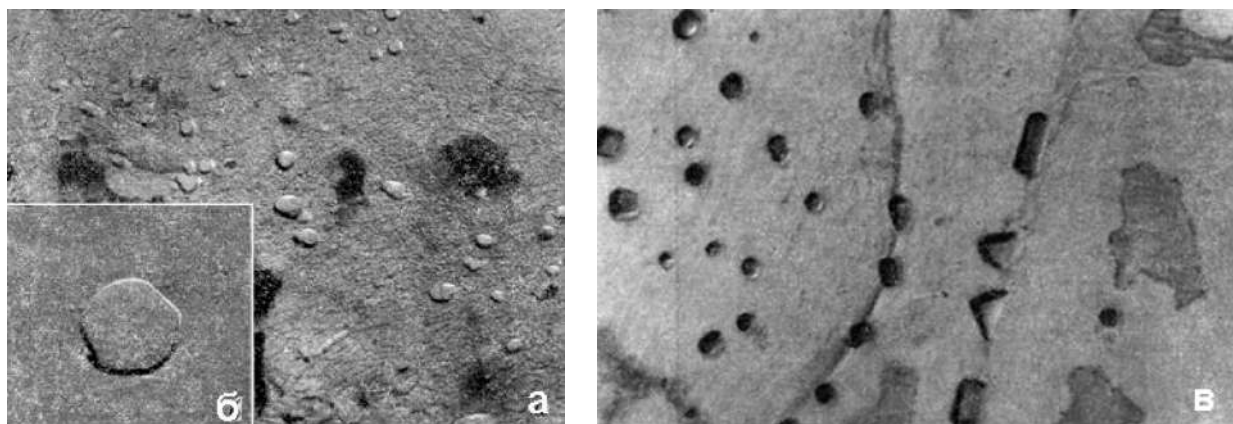


Рис. 2. Электронно-микроскопический снимок с излома образца вольфрамита (содержание тантала и ниобия 0,49%) (а, б); увел. (а) – $\times 7500$, (б) – $\times 21000$, выделения минералов, приуроченные к зонам роста вольфрамита (содержание Ta_2O_5 – 0,40%, Nb_2O_5 – 0,92%) (в); увел. – $\times 4400$

Молибденит является основным концентратом рения. Изучение формы вхождения рения в кристаллическую структуру молибденита с использованием РСМА не показало различий в его распределении в молибденитах из месторождений различных генетических типов. Основным специфическим свойством молибденита MoS_2 является его слоистая кристаллическая структура (рис. 3).

В природе встречаются две политипные разновидности молибденита: более распространенная гексагональная модификация $2H$, в меньшей степени ромбоэдрическая $3R$ и смесь

этих политипов. Политипные модификации различаются по типу роста расщепленных на тонкие слои кристаллов, кристаллографической огранке имеющихся полостей и блоков пластинок микронных размеров, геометрическая форма которых в точности повторяет положительную форму молибденитов $3R$ и $2H$ политипов и т.д.

Анализ изображений позволил выявить дефекты структуры кристаллов исследованных образцов: расщепление на тонкие слои, интенсивный рост дендритов, образование винтовых, краевых и других дислокаций (рис. 4).

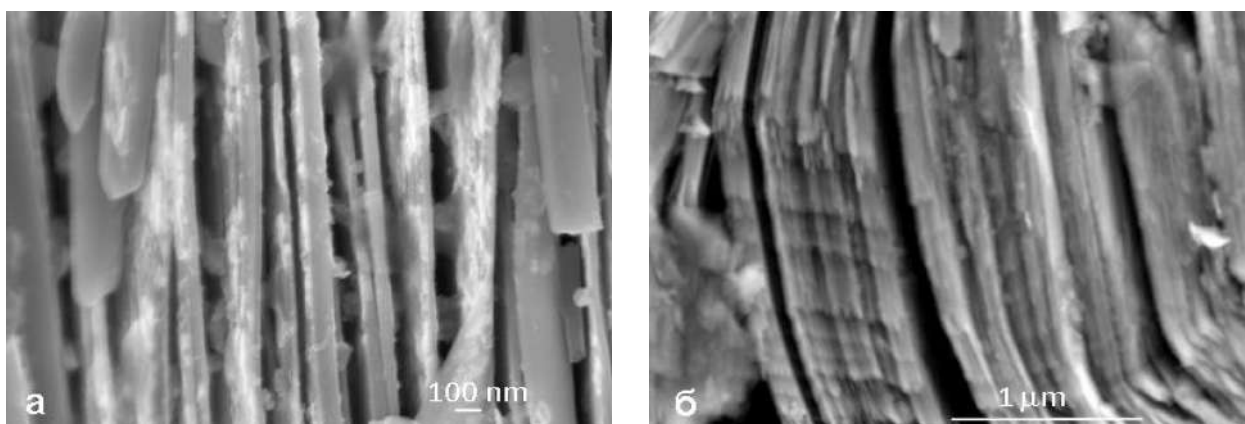


Рис. 3. Растровые изображения во вторичных электронах (SEI) образцов молибденита (месторождения Мыс Павловича (а) и Слюдорудник (б)), расщепленных на тонкие слои

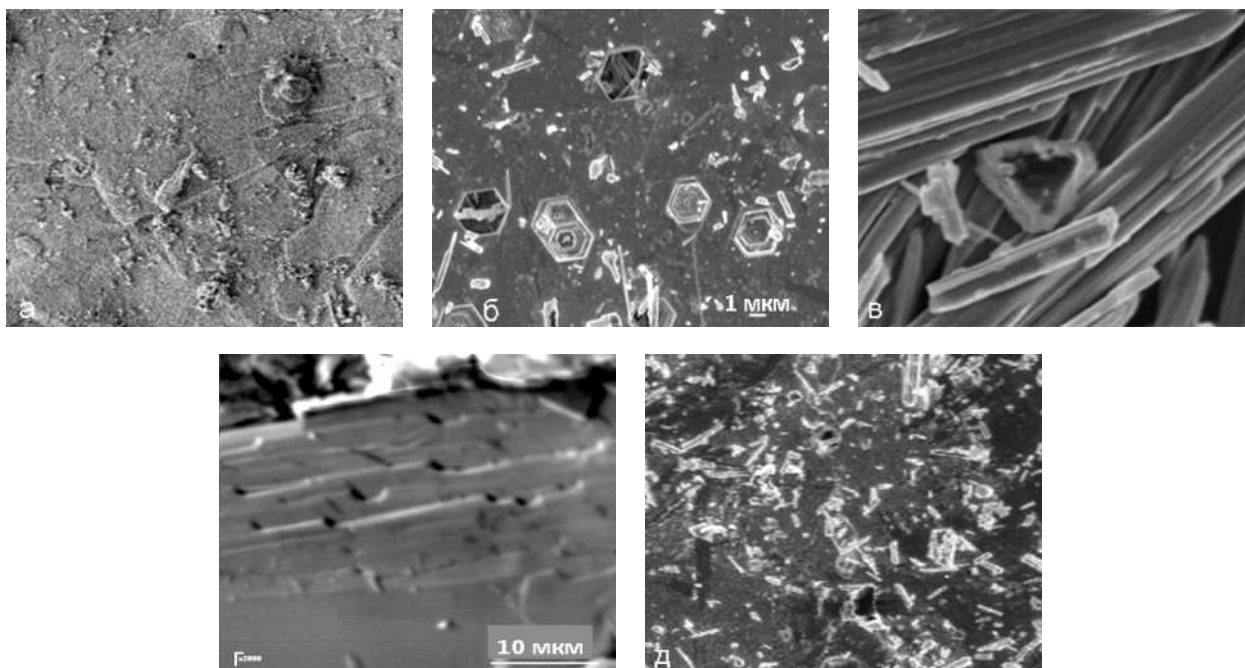


Рис. 4. Растровые изображения дефектов структуры молибденитов. Выход на поверхность винтовых дислокаций (фрагмент изображения образца из месторождения Эрдэнэт, $\times 250$) – (а); краевых дислокаций (изображения получены с помощью «Семебах-микробеам», образцы из месторождений Каджаран, $\times 800$ и Мыс Павловича, $\times 250$) – (с) и (д); отрицательные кристаллы (изображение образца из месторождения Мыс Павловича) – $\times 4500$ (е) и $\times 1500$ (б).

В образцах молибденита часто встречаются различные трубки микронных размеров. Это слои молибденита, свернутые в свитки диамет-

ром 1–5 микрона, иногда просматривается треугольное или полигональное сечение этих трубок (рис. 5).

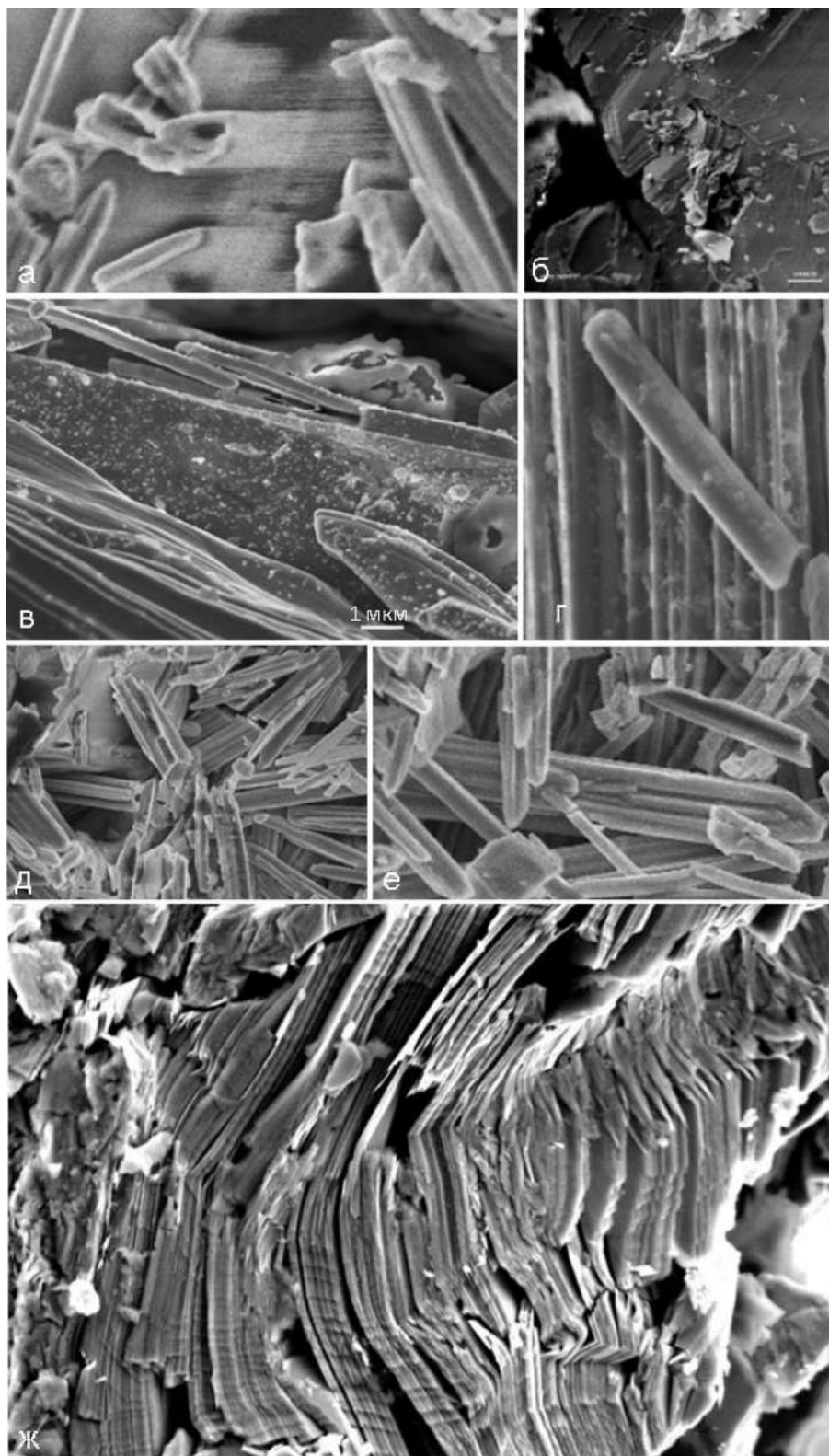


Рис. 5. Различные трубки молибденита микронных размеров. Компьютерное увеличение фрагментов BSE изображений образцов молибденита из месторождений Мыс Павловича, $\times 1500$ – (а, г – е); Харбейское, $\times 800$ – (б); Эрдэнэта, $\times 1500$ – (в); Слюдорудник, $\times 17900$ – (ж)

Причиной появления некоторых типов трубок молибденита, скорее всего, являются дислокационные дефекты. Форма вхождения примесных ионов в структуру молибденита в значительной степени связана с ними. Атомы рения часто концентрируются на дислокациях.

Рениеносные высокотемпературные фумарольные концентрации – принципиально новый тип современной рениевой минерализации (вулкан Кудрявый). Это тонкие корковые

сублиматы микровыделений ReS_2 (рениита), сульфидов Cd, Pb, Bi, Mo в зонах фумарол и измененных породах. В породах кратера обнаружены и описаны разнообразные сублиматы-сульфиды Cd, Pb, Bi, Mo, оксиды Mo, хлориды Na, K, а также впервые сульфид Re (рениит) в макровыделениях. Были изучены формы нахождения молибдена и рения, а также особенности извлечения рения из газовой и твердой фаз (рис. 6) [3].

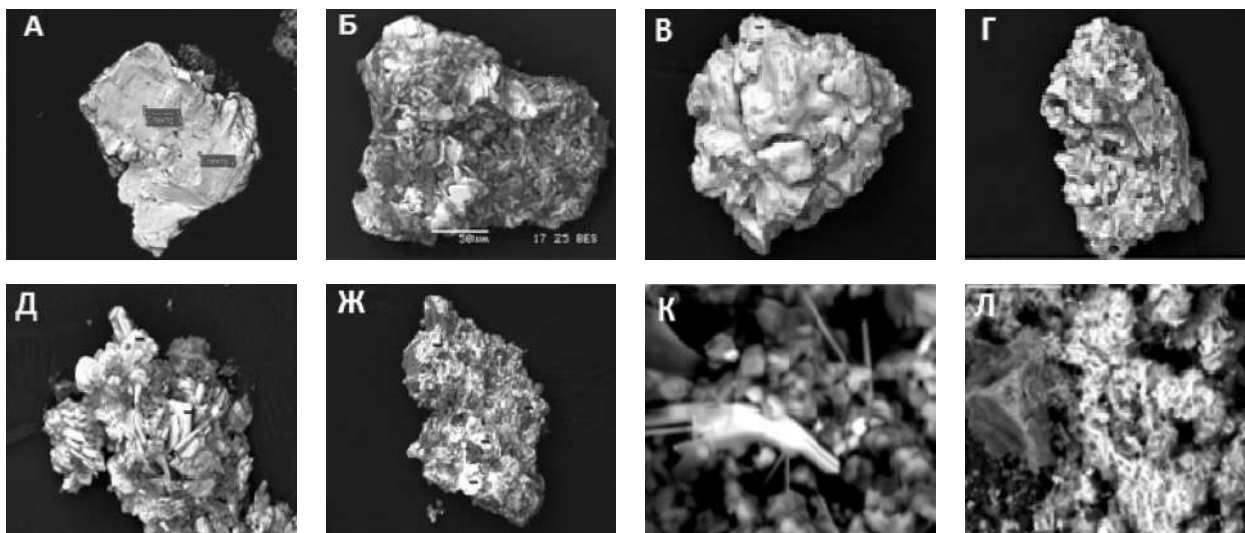


Рис. 6. Формы нахождения молибдена и рения: а – молибденит в свободном состоянии, размер частицы >300 мкм; б – молибденит в виде включения в основной массе: светлые кристаллы и агрегаты молибденита в темной породе; в – повеллит в свободном виде (агрегат оплавлен с поверхности), г – повеллит в виде включений в основной массе д, ж – новообразованные агрегаты кристаллов ферримолибдита в сростании с основной породой; к – рениит; л – соединение рениита и сфалерита

Характерной чертой Алгаминского рудопроявления являются формы нахождения циркониевых фаз, которые представляют собой тончайшие сростания микрокристаллов циркона и бадделеита (размерами порядка 200 Å) с аморфными фазами, содержащими гидроксильную составляющую и карбонаты циркония (рис. 7). Колломорфные агрегаты циркона имеют в основном почковидную и хлопьевидную форму, размер их может достигать 80 мкм (рис. 7, б). Как правило, в таких агрегатах прослеживаются элементы перекристаллизации материала с образованием очень слабо индивидуализированных зерен [4].

Особенности распределения диоксида циркона, представленного собственными минеральными фазами, присутствующими в основном в тонкодисперсном материале циркон-бадделеитовых руд Алгаминского рудопроявления, определили комплекс минералогических методов изучения (высокорастворяющая оптическая и аналитичес-

кая электронная микроскопия, рентгенографический и микрорентгеноспектральный анализы), позволившие выявить особенности рудных агрегатов, определить их состав, установить гранулярный состав и морфометрические характеристики циркона и бадделеита [1].

Для прогнозирования технологии переработки руды и ожидаемых показателей обогащения необходимы сведения об ее количественном минеральном составе, включая фазы, присутствующие в весьма незначительном количестве, или имеющие микро-нанометровый размер. Примером могут служить редкометалльные руды Чуктуконского месторождения, представленные корой выветривания карбонатитов высокой дисперсности и характеризуются низкой степенью высвобождения полезных минералов из сростков. Руды являются комплексными и содержат, помимо редкоземельных металлов (среднее содержание $\Sigma\text{PЗO}$ 7,32%), ниобий (среднее содержание 0,7%), марганец (среднее содержание 12,83%)

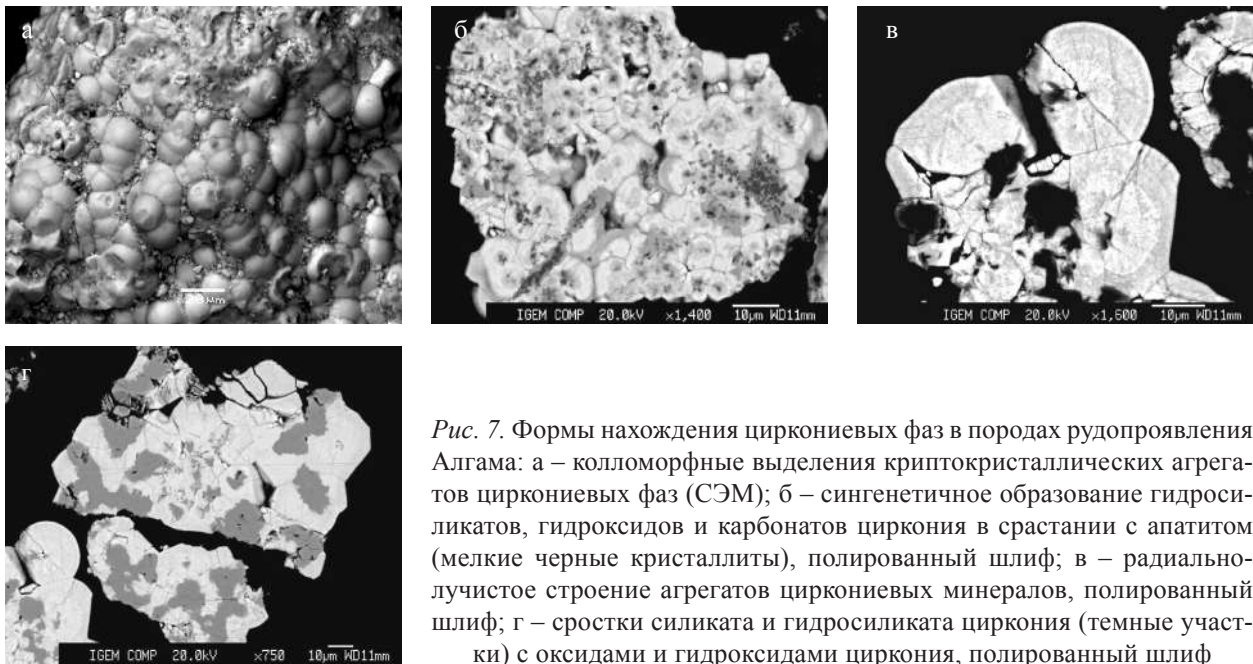


Рис. 7. Формы нахождения циркониевых фаз в породах рудопроявления Алгама: а – коллоидные выделения криптокристаллических агрегатов циркониевых фаз (СЭМ); б – сингенетичное образование гидросиликатов, гидроксидов и карбонатов циркония в сростании с апатитом (мелкие черные кристаллиты), полированный шлиф; в – радиально-лучистое строение агрегатов циркониевых минералов, полированный шлиф; г – сростки силиката и гидросиликата циркония (темные участки) с оксидами и гидроксидами циркония, полированный шлиф

и железо. Минералы редких земель представлены разнообразной группой вторичных минералов, главными из которых являются флоренсит и монацит, реже встречаются черчит, бастнезит, церианит. Ниобиевую минерализацию несут минералы группы пирохлора, представленные стронциевой, бариевой и цериевой разновидностями. Монацит, являющийся главным редкоземельным минералом в рудах Чуктуконского месторождения, надежно идентифицирован

и изучен комплексом методов минералогического анализа, среди которых доминировали методы прецизионной минералогии (рентгенографическим и микрорентгеноспектральным). Церианит присутствует в оолитовых и натечных бурых железняках в виде псевдоморфоз по монациту в ядрах оолитов, либо примазок на поверхности оолитов или на стенках трещин, заполненных натечными оксидами и гидроксидами железа и марганца (рис. 8).

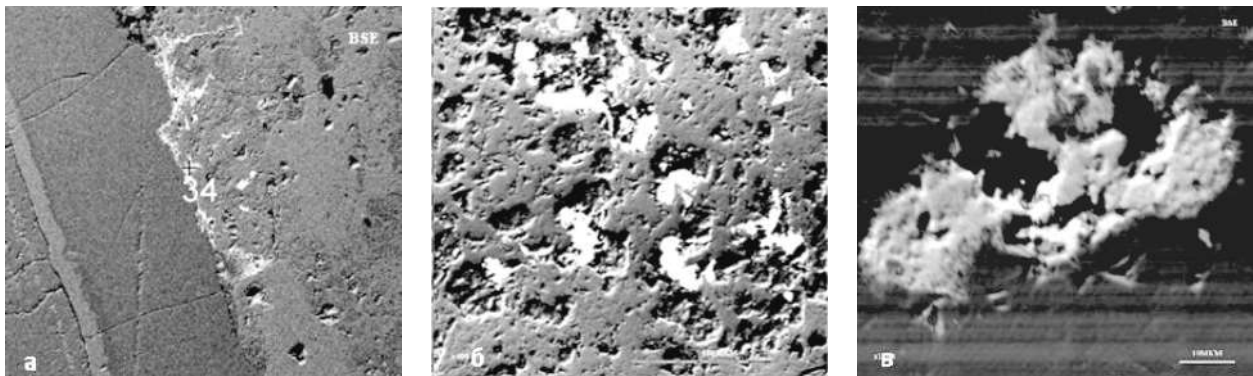


Рис. 8. Изображения BSE: а – примазки церианита (белое, точка 34) на стенках трещин, заполненных натечным гетитом (увел. $\times 100$); б – выделения церианита (белое) в пустотах пористого гетитового агрегата; в – отложение церианита на поверхности и в пустотах монацитового агрегата в буром железняке

Монацитовый и церианитовые агрегаты представляет собой ажурную сетку, образованную сросшимися разноориентированными длиннопризматическими трубчатыми кристаллами (рис. 9). Эти микрокристаллы не занимают всего пространства и между ними сохраняются пустоты и поры, что наряду с гидратированнос-

тью минералов служит причиной пониженных сумм микрозондовых анализов.

Особенностью поверхностного горизонта коры выветривания Чуктуконского месторождения является проявление фракционирования редких земель, связанное с окислением церия. Здесь реализуется один из наиболее явно выраженных

механизмов фракционирования лантаноидов, который обусловлен направленным изменением кристаллохимических и химических свойств лантаноидов («лантаноидное сжатие»). Так в резко окислительной обстановке трехвалентные ионы церия могут переходить в четырехвалентное состояние, а в восстановительных условиях, например, ионы европия, – в двухвалентное состояние.

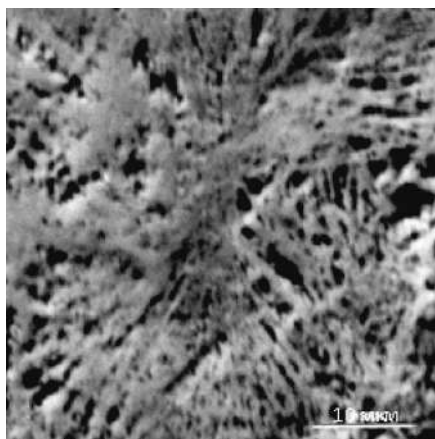


Рис. 9. Решетчатый ажурный скелет породы, образованный сросшимися длиннопризматическими трубками монацита. Изображение BSE

Эту способность некоторых из лантаноидов к окислению или восстановлению используют в схемах разделения при получении из минералов лантаноидов высокой степени чистоты. С увеличением валентности и существенным уменьшением ионного радиуса церий проявляет склонность к выделению из группы редкоземельных элементов, преимущественно содержащихся в монаците, и образованию собственной избирательно селективной минеральной фазы – церианита. Фракционирование происходит на минералогическом уровне и обычно не меняет общего состава лантаноидов (табл. 1, рис. 10) [2]. Практическое следствие полученных результатов заключается в том, что в едином процессе геологического изучения недр минералого-технологическая оценка минерального сырья является его неотъемлемой частью, обеспечивая выбор наиболее перспективных объектов для дальнейшего изучения на ранних стадиях и условия рационального промышленного использования оцененных месторождений.

Рис. 10. Соотношение содержаний CeO_2 , $La_2O_3+Nd_2O_3$ и P_2O_5 в зернах монацита-(La) – церианита (образец 59/ (262–265))

Таблица 1
Результаты РСМА зерен монацита-(La) – церианита, вес. %

Оксиды	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	0.52	1.01	2.51	12.01	13.82	0.23
SrO	1.02	0.62	0.19	0.16	0.24	1.66
Y ₂ O ₃	0.89	0.60	0.70	0.34	0.44	0.97
∑Ln ₂ O ₃	48.70	61.03	53.75	41.73	42.76	50.99
P ₂ O ₅	20.69	9.03	2.30	3.27	6.45	26.83
ThO ₂	3.05	0.35	0.38	0.99	1.09	1.60
CaO	5.58	3.90	2.98	2.96	3.58	4.61
Al ₂ O ₃	0.07	0.15	0.47	1.39	0.74	0.14
BaO	0.81	0.23	0.66	0.30	0.24	0.96
MnO	0.43	0.65	1.90	0.35	0.30	0.17
Fe ₂ O ₃	2.04	3.91	17.16	19.92	11.63	5.21
Прочие	0.42	4.45	1.13	1.19	0.59	0.29
«Total»	84.22	85.93	84.13	84.62	81.88	93.67
Лантаноиды						
La ₂ O ₃	18.48	7.75	0.91	1.39	6.05	21.40
Ce ₂ O ₃	17.03	47.02	50.99	39.02	32.56	13.10
Pr ₂ O ₃	2.71	0.93	<0.10	<0.10	0.69	3.13
Nd ₂ O ₃	8.88	3.71	0.87	1.06	2.29	11.69
Sm ₂ O ₃	1.11	0.37	<0.12	0.14	0.39	1.16
Gd ₂ O ₃	<0.18	0.42	0.91	<0.18	0.33	<0.18
Dy ₂ O ₃	0.14	0.44	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08
Er ₂ O ₃	<0.11	0.26	<0.11	<0.11	0.19	<0.11
Прочие	0.16	0.13	0.07	0.04	0.27	0.37

Фракционирование монацита в образце 59/262-265

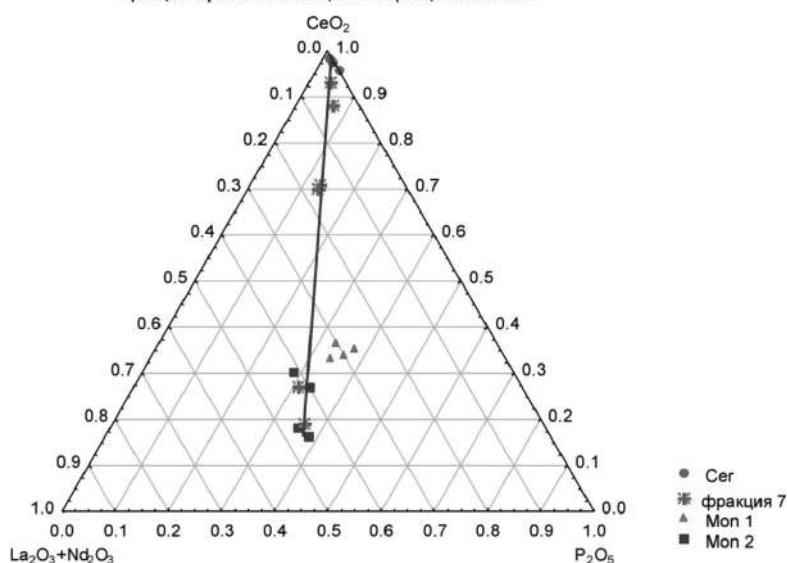


Рис. 10. Соотношение содержаний CeO_2 , $La_2O_3+Nd_2O_3$ и P_2O_5 в зернах монацита-(La) – церианита (образец 59/ (262–265))

ЛИТЕРАТУРА

1. Боева Н. М., Бочарникова Ю. И., Наседкин В. В., Белоусов П. Е. Термический анализ – экспресс-метод оценки качественных и количественных характеристик природных и синтезированных органоглин // Российские нанотехнологии. 2013. Т. 8. № 3–4. С. 33–36.
2. Лапин А. В., Куликова И. М., Левченко Е. Н., Набелкин О. А. Фракционирование редких земель в поверхностном горизонте бурых железняков на корках выветривания карбонатитов месторождения Чукоткун // Новые данные по минералогии и геохимии редкометалльных месторождений. М.: ИМГРЭ, 2017. С. 87–101.
3. Левченко Е. Н., Ключарев Д. С. Технологическая оценка возможности переработки нетрадиционного редкометалльного сырья // Разведка и охрана недр. 2014. № 9. С. 41–45.
4. Левченко Е. Н., Ожогина Е. Г. Минералогия бадделеит-цирконовых руд Алгаминского месторождения // Разведка и охрана недр, 2016. № 3. С. 43–47.

О ВЕЩЕСТВЕННО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ КИМБЕРЛИТОВ

Зинчук Н. Н.

Западно-Якутский научный центр АН РС (Я), г. Мирный

Неравномерное распределение алмазов в кимберлитовых диатремах [1, 3–9] существенно осложняет плановую отработку коренных месторождений. Выявление особенностей вертикальной изменчивости алмазоносности кимберлитовых пород до глубины их рентабельной отработки является одной из главнейших задач и проблем разработки таких месторождений. Несмотря на в целом значительную изученность кимберлитовых диатрем Сибирской платформы (СП), вопросы их алмазоносности во многом являются недостаточно изученными и дискуссионными по следующим причинам: а) закрытости данных опробования по многим месторождениям; б) несопоставимости данных опробования эксплоразведочных и эксплуатационных проб; в) не всегда опробуются строго отдельно различные типы кимберлитов. Кроме того, имеются некоторые элементы субъективизма при определении петрографических типов кимберлитов различными исследователями [1–3, 10–14]. Наиболее детально вопросы изменения алмазоносности различных типов кимберлитов изучались на примере *трубки Мир*, где многие исследователи получили данные об их различии. При этом выделяется различное количество петрографических типов (от 3-х до 6-и и более), которые по-разному распространены как в плане, так и на разведанную (до 1200 м) глубину. Кимберлитовая трубка Мир на поверхности имеет форму овала (размер по длинной оси – 490 м, по короткой – 320 м) со слабым пережимом в средней части. До глубины 200 м трубка представляет собой типичную во-

ронку, глубже (примерно до 900 м) – цилиндрическое тело с незначительным сужением книзу, а затем на глубине около 1000 м от поверхности она переходит в серию подводных даек. Верхние горизонты трубки Мир образовались в результате трехфазного внедрения кимберлитового расплава [2–4]. Кимберлитовые брекчии (КБ) первой фазы слагают большую часть северо-западной половины трубки. КБ второй фазы на уровне современного эрозионного среза локализованы в юго-восточной части трубки и инъецируют брекчии северо-западной половины диатремы. Кимберлитовые породы третьей фазы формируют на юго-востоке трубки вытянутое в северо-западном направлении дайковое тело размером 30 x 120 м. Контакты этого тела с вмещающими кимберлитовыми брекчиями секущие, в зоне контакта широко развита сульфидная минерализация. Трехфазность строения нижних горизонтов диатремы установлена [9–12] также по изучению керн, вскрытого скважинами при глубоком бурении с целью оценки продуктивности этой части месторождения. Между кимберлитами первой и второй фаз внедрения (на глубину около 1 км) прослеживается зона сочленения («шовная зона») подводных каналов, обогащенная ксенолитами вмещающих пород («ксенолитовый пояс»).

Установлено, что алмазоносность пород, слагающих трубку, в плане и по вертикали зависит от закономерностей распределения кимберлитов разных фаз внедрения в объеме рудного тела [2–5]. Отмечено, что атакситовая и крупнопорфировая разновидности характеризуются минимальной,

а автолитовые кимберлитовые брекчии (АКБ) максимальной алмазонасностью. Существенное влияние на различие в алмазонасности (рис. 1) оказывает присутствие кристаллов средних и крупных классов [4]. По гранулометрическому составу и морфологическим особенностям алмазов, окраске и степени дефектности кристаллов на глубоких горизонтах месторождения выделено [6] два участка на северо-западе и юго-востоке трубки. Здесь отмечено различие по алмазонасности магматических фаз внедрения, а также в содержании в них разных классов крупности и их оптическим свойствам. Кимберлиты раннего этапа консолидации отличаются снижением качества алмазов и уменьшением алмазонасности. КБ характеризуются и более высокими экономическими показателями. Кроме упомянутых трех фаз КБ, формирование которых произошло в результате последовательного внедрения самостоятельных порций кимберлитового расплава из эволюционирующего магматического очага [2–4, 13–14], вдоль контакта с вмещающи-

ми породами повсеместно отмечаются своеобразные КБ (5–50 м), названные эндоконтактовыми. Последние не связаны с самостоятельной фазой формирования диатремы, а представляют собой своеобразные фациальные разновидности упомянутых КБ. Возникновение таких пород обусловлено повышенным содержанием ксеногенного материала вмещающих трубки терригенно-карбонатных пород и влиянием на кимберлиты пневматолитово-гидротермальных растворов [3–5]. Породы этой зоны в диатремах наиболее интенсивно карбонатизированы и насыщены (достигая до 60% объема) ксенолитами терригенно-карбонатных пород. Довольно интересной является также зона кимберлитовых пород, разделяющая породы первой и второй фаз внедрения. Она имеет ширину до нескольких десятков метров и характеризуется высокими концентрациями рифов вмещающих пород, размеры которых достигают иногда нескольких десятков метров, совпадая с пережимом диатремы, рассекая ее в почти меридиональном направлении на две части.



Рис. 1. Алмазы из кимберлитов трубки Мир (МБАР)

В результате геологоразведочных работ с подсчетом полезного компонента отмечено продолжение ксенолитового пояса и на глубоких (до 1000 м) горизонтах, образуя своеобразную шовную зону, по которой сочленяются два самостоятельных тела, имеющие на глубине изолированные подводящие каналы [11, 14]. Слабоизмененные кимберлиты трубки отличаются высокой магнезиальностью,

а иногда и повышенным содержанием K_2O . Слабо или практически неизменные кимберлиты среди сильно переработанных вторичными процессами магматических образований отличаются низким содержанием карбонатной составляющей и повышенным – флогопита. На глубоких горизонтах трубки Мир отмечены также небольшие участки, сложенные атакситовым кимберлитом

(АК), представляющим собой песчаникоподобную породу, нередко слоистой текстуры. По внешнему виду она напоминает осадочно-вулканогенные образования, характерные для верхних горизонтов некоторых слабо эродированных диатрем, однако от последних отличается преобладанием кимберлитового материала. В целом КБ описываемой диатремы содержат переменное количество обломочного материала терригенно-карбонатных пород чехла платформы, траппов и ксенолитов пород верхней мантии [14].

Внутритрубочные дайки сложены в различной степени серпентинизированным кимберлитом темно-серого до черного цвета с порфировой структурой и ориентированной текстурой, обусловленной субпараллельным расположением порфировых выделений оливина, а также обогащенной флогопитом карбонат-серпентиновой основной массы. В кимберлитовых породах даечного комплекса, в отличие от вмещающих их КБ, не отмечены ксенолиты осадочных пород, конвергентных включений, а также крупные выделения первичных минералов. Внутритрубочные дайки вскрыты разведочными скважинами на глубинах 1004,7–1005,2 и 1258 м [6, 14]; ширина их достигает несколько десятков сантиметров. Дайковый кимберлит представляет собой мелкопорфировую породу темно-серого цвета, сложенную псевдоморфозами по оливину и многочисленными чешуйками и пластинчатыми кристаллами флогопита светло-коричневого цвета. Основная масса пород состоит из агрегатов серпентина с примесью кальцита. Помимо внутритрубочных даек, при разведке трубки были вскрыты и другие дайковые тела кимберлитов, которые представлены темно-серыми плотными породами с афировой структурой, практически без порфировых выделений оливина или псевдоморфоз по нему.

В 131 м на северо-восток от трубки Мир расположена *кимберлитовая трубка Спутник*, имеющая в плане размеры 140×90 м. Форма трубки овальная с вытянутой в северо-западном направлении длинной осью. Вмещающими породами диатремы на уровне современного среза служат отложения нижнего ордовика мощностью до 280 м. Глубже трубку окружают породы кембрийского возраста. В вертикальном разрезе трубка быстро выклинивается, переходя на глубине 330 м в подводящую дайку мощностью 15 м, а на глубине 375 м – в систему даек мощностью 2–3 м. Эти дайки под трапповым силлом объединяются

в более мощную дайку – подводящий канал северо-западной ориентировки. Для трубки характерно повышенное содержание ксенолитов вмещающих пород и траппов. По степени выветрелости и постмагматической измененности среди магматических пород трубки выделяется несколько разновидностей. Наиболее изменены кимберлитовые породы верхних горизонтов диатремы (до 25 м) и на контакте с вмещающими породами, где они превращены в буровато-желтоватую глинисто-карбонатную массу. Глубже, ниже зоны гипергенного преобразования пород, залегают КБ от серого до грязно-серого цвета. Карьером около трубок Мир и Спутник во вмещающих породах вскрыты три *кимберлитовые дайки*. Одна из них (Южная) прослежена на юго-восток от трубки Мир на расстоянии до 200 м. Вторая (Центральная), вскрытая между обеими трубками, как бы соединяет их. К северо-западу от трубки Спутник на расстоянии 300 м от контакта простирается дайка Северная. Мощность этих даек колеблется от 10 до 30 см. Основное тело каждой дайки часто расщепляется на несколько более тонких прожилков мощностью от 1 до 10 см. Во вмещающих породах прожилки либо выклиниваются, либо снова соединяются с главным телом. Характер взаимоотношения даек с трубками позволяет относить их к дотрубочным образованиям, сформировавшимся в начальную стадию развития диатрем [5, 13–14]. Кимберлитовые породы даек отличаются от кимберлитов трубок Мир и Спутник высоким содержанием карбонатного материала, повышенной ролью пироба и пикроильменита, а также титана и фосфата. Несколько дайковых тел кимберлитов сложной морфологии отмечено под пластовым телом долеритов на глубине около 500 м. Дайковый кимберлит верхних и глубоких горизонтов существенно различаются, что выражается, прежде всего, в увеличении степени карбонатизации более нижних их частей. Существенно отличается по составу от всех отмеченных выше структур и вскрытое карьером и буровыми скважинами около трубок Мир и Спутник пластовое кимберлитовое тело (*силл*), рвущее дайку долеритов, а также корневую зону трубки Спутник, протягиваясь на десятки метров севернее последней.

Содержание алмазов в трубке Мир значительно выше, чем во многих высоко-алмазоносных месторождениях Мира [6]. Алмазы представлены октаэдрами (до 61%), ромбододекаэдрами (до 10%), комбинированными кристаллами

(до 29%) и кубами (меньше 1%). Характерной особенностью алмазов трубки Мир (рис. 2), как и других кимберлитовых тел с промышленной алмазоносностью Малоботуобинского алмазоносного района (МБАР), является резкое преобладание кристаллов октаэдрического габитуса (рис. 3) при сравнительно невысоких содержаниях ламинарных кристаллов переходного от октаэдрического к ромбододекаэдрическому габитуса и ламинарных ромбододекаэдров. Преобладают бесцветные камни (до 75%), но встречаются также дымчато-серые (до 14%), буровато-красные (до 7%), голубовато-зеленые (до 1%), желтые (до 1%) и лиловые (2%).

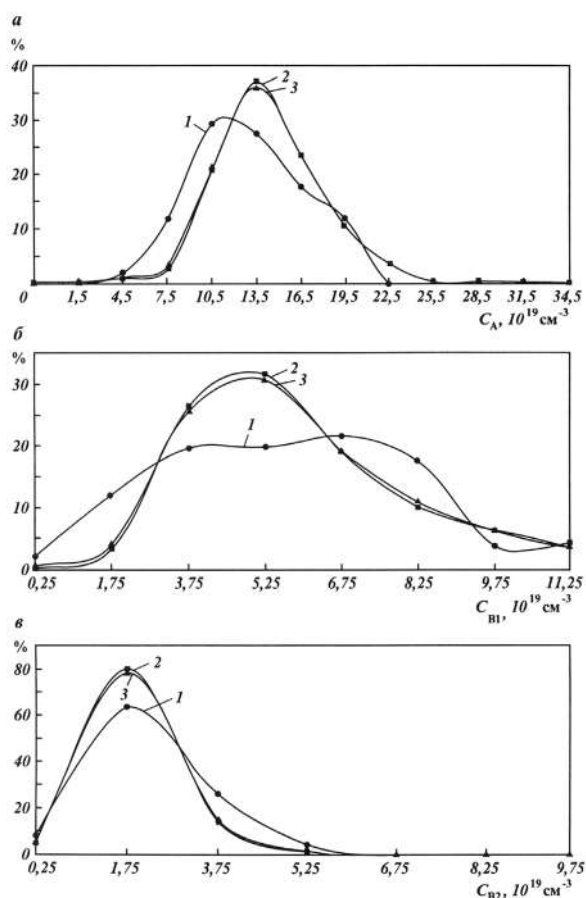


Рис. 2. Типоморфные особенности алмазов из кимберлитовых диатрем МКП: 1 – УШ – разновидности алмазов по классификации Ю. Л. Орлова (О – октаэдры, ОД – переходные формы, Р – ламинарные ромбододекаэдры, К – кубы); 1–4 – трубки: 1 – Интернациональная, 2 – Дачная, 3 – имени XXIII съезда КПСС, 4 – Мир, 5 – среднее по полю

Общая доля сростков нередко достигает до 18%, а шпинелевых двойников – до 10%. Значительное количество алмазов трубки Мир в той или иной степени трещиноваты, причем типоморфными для месторождения являются

секущие трещины, не характерные для кимберлитовых диатрем других алмазоносных районов СП. Одной из причин этого факта является высокое содержание примесного азота в форме А-центра и неоднократное распределение центров фотолуминесценции, приводящее к дополнительным напряжениям в структуре алмаза при технологических процессах добычи и обогащения полезного компонента. А-центр является основным оптически-активным дефектом в алмазах и на его долю приходится около 75% общего содержания А- и В1-дефектов (рис. 3).

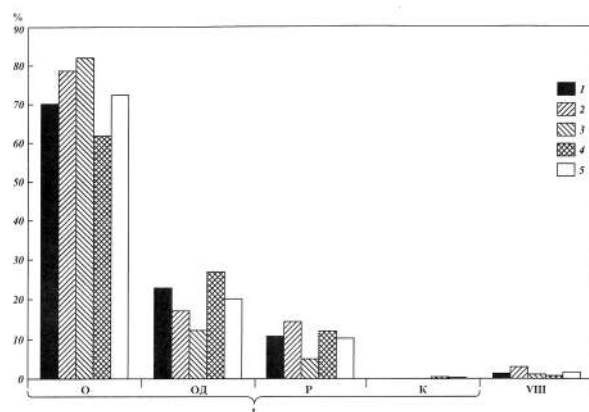


Рис. 3. Распределение алмазов трубки Мир по концентрации С примесей: а – А-центра, б – В1-дефекта, в – В2-дефекта; 1–2 – алмазы классов –8 + 4 мм и –4 + 2 мм соответственно; 3 – среднее

Поскольку трубки Мир и Спутник, дайки и силлоподобное тело представляют собой единую взаимосвязанную рудную систему, нами [6] предпринята первая попытка провести сравнительное изучение особенностей алмазов из различных типов пород на всю глубину пробуренных колонковых скважин при разведке диаметры (нижние части) и их производственной отработки (верхние горизонты). При исследовании алмазов основное внимание уделялось морфологическим, оптическим и другим свойствам кристаллов. При этом основное внимание было уделено кристаллам октаэдрического габитуса, их сросткам, двойникам и агрегатам, поскольку кубические и ромбододекаэдрические формы наблюдались редко и не отражали специфику выделяемых разновидностей КБ. Использовались также признаки алмазов, включающие особенности приобретенные кристаллами в процессе их транспортировки кимберлитовой магмой, ее дифференциации и раскристаллизации, которые отнесены к дефектным (появление коричневой окраски, дымчатость, коррозионная скульптура, включения графита, желто-оранжевая фотолу-

минесценция и другие). На глубоких горизонтах трубки Мир КБ второй фазы внедрения составляют более 80% объема тела, тогда как аналогичные породы начальной фазы отмечаются только на отдельных участках [14]. Различие в алмазности КБ двух фаз внедрения можно объяснить разубоживанием кимберлитов первой фазы в результате насыщения их ксенолитами пород осадочного чехла и меньшей скоростью подъема и глубиной зарождения первых порций кимберлитовой магмы. Однако в целом алмазность каждого конкретного типа кимберлитовых пород колеблется в широких пределах [6, 14]. Несмотря на в целом почти равномерное распределение алмазов по классам крупности, если не учитывать конкретных разновидностей пород, для образований различных фаз отмечаются определенные различия. Так, КБ первой фазы содержат максимальное количество мелких и максимальное число крупных кристаллов. В отличие от этого, в КБ второй фазы внедрения возрастает содержание крупных и уменьшается роль мелких кристаллов. Выявленная закономерность в соотношениях мелких и крупных кристаллов в брекчиях обеих фаз внедрения оказывает существенное влияние на колебания средней массы кристаллов, минимум и максимум которой зафиксированы для отдельных разновидностей первой и второй фаз формирования кимберлитовой трубки Мир. В приконтактных зонах кимберлитов с вмещающими трубку породами увеличивается количество мелких кристаллов, тогда как роль крупных становится больше по мере приближения к центру диатремы. При этом, содержание алмазов в КБ приконтактных зон зависит лишь от того, какой разновидностью (первой или второй) сложены эти участки. В КБ начальной фазы внедрения доминируют дымчатые и коричневые алмазы и их осколки. В КБ второй фазы становления диатремы (автолитовой и микролитовой) количество таких алмазов намного ниже. Степень сохранности кристаллов алмаза, их средняя масса и алмазность пород второй разновидности глубоких горизонтов трубки Мир значительно выше, чем аналогичных параметров в этих же породах верхних горизонтов, что связано с динамикой заполнения диатремы и скоростью кристаллизации кимберлитового субстрата.

По минералогическим особенностям в кимберлитовых породах трубки Мир преобладают (рис. 1) бесцветные, реже эпигенетически окрашенные в дымчато-коричневые цвета (из-за

пластической деформации) алмазы 1 разновидности по Ю. Л. Орлову [13] при незначительном (до 2%) содержании серых поликристаллических агрегатов УШ разновидности и единичных находках алмазов с оболочкой 1У разновидности (как желтовато-зеленого, так и молочно-серого цвета), октаэдрического габитуса, реже – комбинационного ряда октаэдр-ромбододекаэдр-куб. Характерной типоморфной особенностью алмазов трубки Мир является одно из максимальных среди месторождений мира содержание бесцветных плоскогранных октаэдров с острыми, иногда слегка округленными ребрами, названными кристаллами мирнинского типа. Из морфологических типов кристаллов преобладают [6] тонколамнарные октаэдры со сноповидной и занозистой штриховкой, превалирующие над груболамнарными камнями с полицентрически растущими гранями, сложенными как тригональными, так и дитригональными слоями роста. Основная масса алмазов представлена монокристаллами; на долю двойников и сростков приходится не более 20% общего количества кристаллов. Значительное количество алмазов трубки Мир в той или иной степени трещиноваты, причем типоморфными являются секущие трещины, не характерные для кимберлитовых месторождений алмазоносных полей СП. В кимберлитовой трубке Спутник алмазность кимберлитов в 4 раза ниже, чем в трубке Мир. Для алмазов из кимберлитов трубки Спутник характерно преобладание (до 70%) мелких кристаллов и небольшое количество (до 7%) средних размеров. Обнаружены ромбододекаэдры и кристаллы переходной формы, однако основная масса – алмазы октаэдрического габитуса и их осколки. Для алмазов этой небольшой трубки характерно повышенное (до 19%) содержание твердых включений эклогитовой ассоциации, что обычно свойственно более ранней и менее глубинной фазе кимберлитового магматизма [6, 12, 14]. В кимберлитовых жилах, откартированных в районе куста трубки Мир, доля мелких алмазов достигает до 80%, а среднего класса – до 19%. Преобладающее количество алмазов в жилах имеют ромбододекаэдрический габитус [6]. Обычно они сложно деформированные, трещиноватые, с коричневой окраской с полосами пластической деформации. Развитые в кимберлитовых жилах мелкие алмазы и их осколки, коричнево-дымчатые, графитизированные, корродированные кристаллы указывают на сложные термодинамические условия их

образования (перепады давления, температуры и газового режима).

Многие исследователи кимберлитового магматизма различных древних платформ, на основании сравнения геологического строения и минералого-петрографического состава, считают, что в каждом алмазоносном районе обычно находится крупное многофазное месторождение и намного больше более простых по строению диатрем. В пределах Мирнинского кимберлитового поля (МКП) МБАР, наряду с многофазной трубкой Мир, отмечены более простые по строению диатремы (Интернациональная, имени XXIII съезда КПСС, Дачная, Таежная и Амакинская) и ряд жил, наиболее изученной среди которых является самостоятельная кимберлитовая жила А-21. Наиболее ценной в промышленном отношении является *кимберлитовая трубка Интернациональная*, расположенная в 16 км к юго-западу от диатремы Мир на правом берегу р. Ирелях, в верхнем течении ее правых притоков Маччоба-Салаа и Улаах-Юрях. Трубка Интернациональная тяготеет к зоне Западного разлома, размещаясь на расстоянии 3 км от его осевой линии. Трубка сопровождается системой даек, ориентированных в северо-восточном, северо-западном или почти меридиональном направлениях. На поверхности трубка имеет форму неправильного овала, вытянутого на северо-запад. В среднепалеозойское и мезозойское время около 470 м верхней части диатремы было уничтожено в результате длительной эрозии [3–5, 10–12]. От раструбы сохранилась нижняя 120-метровая его часть. Далее на глубину остатки раструбы переходят в цилиндрический канал с почти вертикальными контактами. До глубины примерно 1000 м размеры трубки существенно не уменьшаются, однако тело ее в целом склоняется в северо-восточном направлении. Трубка прорывает горизонтально залегающие терригенно-карбонатные породы нижнего палеозоя и перекрывается нижнеюрскими отложениями мощностью от 2,1 до 9,2 м. В раннетриасовое время диатрема была перекрыта пластовым телом долеритов. В ее верхней части установлена слабо выраженная элювиальная кора выветривания (КВ) с содержанием в глинистой массе обломков обожженных пород, что подчеркивает избирательный характер гипергенного изменения элювиальных образований диатремы [3–5]. В таких профилях псевдоморфозы серпентина и кальцита по оливину, редкие зерна индикаторных минералов

кимберлитов (ИМК) сцементированы карбонат-серпентиновым агрегатом. Из ксенолитов наиболее распространены (5–30%) обломки терригенно-карбонатных пород нижнего палеозоя. В небольших количествах встречаются включения траппов. Обнаружены также единичные обломки кристаллических сланцев фундамента СП. Повышенное (40–60%) количество ксенолитов карбонатных пород зафиксировано в приконтактной зоне (особенно на участках пологого залегания контактов). Характерной особенностью верхних горизонтов диатремы (до глубины примерно 370 м) является относительно высокое содержание примеси терригенного материала вмещающих пород. Последний представлен песчанистой, алевритовой и глинистой фракциями, в которых доминируют тонкозернистые выделения кварца, полевых шпатов, турмалина, сфена, ставролита и глинистых минералов. Ниже указанной глубины количество перечисленных минералов постепенно уменьшается и на глубинах ниже 500 м они полностью исчезают. С глубиной строение кимберлитового тела усложняется и в этих частях выделяются кимберлиты трех фаз внедрения, слабо различающихся между собой по строению, составу и алмазоносности [6, 14]. Значительный объем кимберлитовых пород на глубоких горизонтах приходится на КВ, сложенные округлыми и овальными обособлениями пород ранней генерации. Автолиты имеют обычно более мелкопорфировую структуру, чем выполняющие кимберлиты. По содержанию и составу ИМК породы трубки Интернациональная отличаются от подавляющего большинства кимберлитовых тел не только МКП, но и всей СП. Характерным для описываемой диатремы является низкое содержание минералов титанистой ассоциации (пикроильменит и оранжевый пироп) и повышенное – хромистой (хромшпинелид, хромдиопсид и хромистый пироп). Сильно серпентинизированные ксенолиты мантийных пород в описываемой диатреме очень редки. Трубку Интернациональная сопровождают десяток дайковых тел (мощностью от нескольких сантиметров до 1 м), некоторые из которых алмазоносны.

По своим типоморфным особенностям алмазы трубки Интернациональная (рис. 4) являются характерными для группы коренных месторождений с промышленной алмазоносностью МБАР и в целом близки к алмазам трубки Мир (рис. 1). Среди них резко (до 71%) преобладают кристаллы октаэдрического габитуса 1 разновидности

по Ю. Л. Орлову [13], реже переходного от октаэдрического к ромбододекаэдрического габитуса (23%) при ничтожном (меньше 1%) содержании ламинарных ромбододекаэдров (рис.4). Типичные округлые алмазы уральского (бразильского) типа, являющиеся отрицательным фактором алмазности кимберлитов, встречаются в небольшом количестве только в мелких классах ($-2+0,5$ мм). Содержание ламинарных ромбододекаэдров увеличивается по мере уменьшения крупности кристаллов и в классе $-1+0,5$ мм достигает 10% их общего количества, что сопоставимо с таковым в трубке Мир [6]. Типоморфной особенностью алмазов трубки Интернациональная является сравнительно высокое (до 16%) содержание плоскогранных октаэдров с острыми ребрами мирнинского типа, являющихся лучшей частью алмазного сырья. По морфологическим типам преобладают тонколаминарные кристаллы преимущественно октаэдрического габитуса со сноповидной и занозистой штриховкой, преобладание над грубослоистыми индивидами с полицентрически растущими гранями и плоскогранными. Общее содержание алмазов с твердыми включениями является сравнительно невысоким и не превышает 21% общего количества кристаллов. Среди них резко преобладают эпигенетически включения графита, часто в ассоциации с сульфидами. На долю сингенетических включений приходится примерно 5% общего количества

алмазов, причем среди них доминируют (99%) включения ультраосновной ассоциации, что сближает их с кристаллами большинства эксплуатируемых месторождений СП [6, 14]. Концентрация в алмазах примесного азота в форме А-центра является высокой и распределение его характеризуется (рис. 5) одномодальной кривой с максимумом в области $(15-18) \cdot 10^{19}$ см⁻³. Содержание А-центра составляет 626 at ppm, причем А-центр составляет 78% общей концентрации А- и В1-дефектов. Содержание «пластиночных» дефектов (Р и В₂) также низкое – 3,4 см⁻¹. Отмечена связь концентрации азота с крупностью кристаллов. В целом типоморфными особенностями алмазов трубки Интернациональная являются: резкое преобладание кристаллов октаэдрического габитуса I разновидности при высоком содержании плоскогранных остросеберных октаэдров, невысокая ламинарность, низкое содержание двойников и сростков, представленных преимущественно двойниками по шпинелевому закону и низкое содержание алмазов с признаками природного травления. Также для них характерна повышенная степень прозрачности, невысокое содержание окрашенных камней и кристаллов с твердыми включениями. Преобладает розово-сиреневая фотолуминесценция кристаллов и высокое содержание в них примесного азота в форме А-центра. Постоянно присутствуют грязно-фиолетовые октаэдры.



Рис. 4. Алмазы из кимберлитов трубки Интернациональная (МБАР)

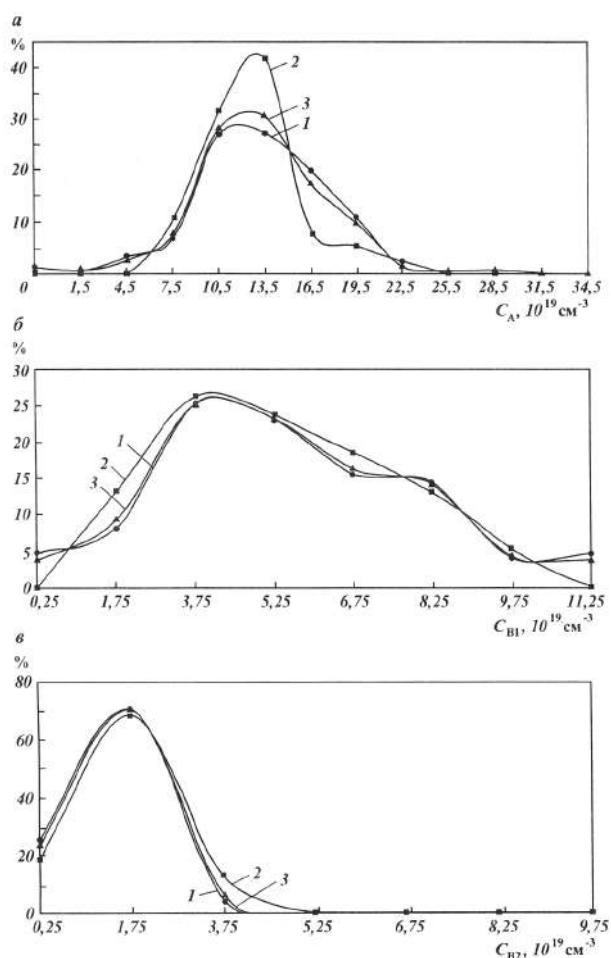


Рис. 5. Распределение алмазов трубки Интернациональная по концентрации C примесей. а – А-центра, б – V1-дефекта, в – V2-дефекта; 1–2 – алмазы классов $-4+2$ мм и $-8+4$ мм; 3 – среднее

Для получения более обширной информации по рассматриваемой тематике, проведено сопоставление имеющихся материалов по алмазности и их связи со структурно-текстурными особенностями кимберлитов трубок Ботубинская (Средне-Мархинский алмазоносный район – СМАР), Удачная и Айхал (Далдыно-Алакитский алмазоносный район – ДААР), а также по керну разведочного материала с привязкой к петрографическим типам. Эти трубки сформированы [6, 14] в результате нескольких (не менее двух) фаз внедрения кимберлитового расплава, каждой из которых соответствует собственный петрографический тип породы. Последовательность магматических фаз внедрения установлена по резким геологическим контактам и включениям ксеноавтолитов, отражающим временные границы этапов консолидации разных петрографических типов. АКБ завершающих эксплозивных фаз внедрения

характеризуются в целом повышенной алмазностью, по сравнению с предшествующими по образованию интрузивными ПК. Это соотношение (в условных единицах) для восточного тела трубки Удачная составляет 1,3:1, западного – 1,5:1, трубок Айхал и Ботубинская – 1:1,5. Примерно такое же соотношение отмечено и для трубки Нюрбинская. Превалирует мнение, что последние фазы внедрения кимберлитов у многофазных трубках более алмазоносны. Используя методы математической статистики, определено [8–10], что участки с различной алмазностью в трубках располагаются соответственно распространению кимберлитов разных фаз внедрения, причем породы завершающих этапов формирования характеризуются повышенной продуктивностью. Сами границы кимберлитовых пород разных фаз внедрения обычно нечеткие, трудно картируемые, а критерии определения фаз и последовательности их формирования в ряде случаев весьма условны.

В трубках сложного внутреннего строения присутствуют алмазы различной крупности, габитуса и свойств [2, 5]. Обычно ранние фазы внедрения кимберлитов трубки Мир менее алмазоносны, содержат минимальное количество октаэдров по сравнению с более поздними фазами внедрения. Большинство алмазов из кимберлитовых жил имеют ромбододекаэдрический габитус; кристаллы сильно деформированы, трещиноваты, имеют дефектную окраску. Значительная их часть содержит включения эпигенетического графита, а поверхности ромбододекаэдров (с шагреневым рельефом) свидетельствуют о пластической деформации алмаза. Исследуя типоморфные особенности алмазов трубок с промышленной алмазностью (Удачная, Сытыканская, Юбилейная, Комсомольская и др.), установлено [5–7, 14], что наиболее высокопродуктивными являются рудные столбы, сложенные АКБ. Для этого петрографического типа характерно повышенное содержание в них кристаллов алмаза октаэдрического габитуса в крупных классах, с одновременным снижением количества ромбододекаэдров. Менее алмазоносными считаются рудные столбы, выполненные ПК, для которых характерно увеличение количества кристаллов ромбододекаэдрических поверхностей, с уменьшением числа октаэдров, а также повышенная роль округлых алмазов. Образование додекаэдрических поверхностей исследователи связывают с условиями растворе-

ния при повышенных температурах. Результаты экспериментов по искусственному получению алмаза [6] свидетельствуют о том, что габитус кристалла варьирует в зависимости от температуры. По мере повышения температуры появляются куб-октаэдр-додекаэдры, что позволяет предполагать более высокое содержание крупных фенокристов оливина в ПК. Последние во всех изученных трубках характеризуются более мощными келифитовыми каймами на гранатах ультраосновной ассоциации. Это свидетельствует о более длительной их реакции с кимберлитовым расплавом, то есть меньшей скорости внедрения транспортируемого флюида, что могло приводить и к растворению алмазов. Завершающие вулканические фазы внедрения кимберлитовой магмы характеризовались высокими скоростями подъема, что могло положительно отразиться на сохранности алмазов и их соотношении в настоящее время. Однако, такая закономерность характерна не всем диатремам. Например, в трубке Дальняя (ДААР) более алмазоносными оказались ПК. Обнаружены также различия [7] в распространении кристаллов с разным типом их внутреннего строения в кимберлитах разных фаз внедрения Накынского поля СМАР (трубки Ботуобинская и Нюрбинская). Установлено, что среди алмазов из АКБ повышено содержание кристаллов с желтым и желто-зеленым свечением и снижено с розовым, розово-сиреневым и оранжевым, что существенно отличается от аналогичных свойств минерала из ПК. Были обнаружены различия по интенсивности образования продуктивных зародышей кристаллов алмаза из разных типов кимберлитов.

Рассматривались также [3, 14] вопросы взаимосвязи химического состава кимберлитов и алмазоносности, которые базировались на результатах химического анализа более 3 тысяч образцов кимберлитов различных структурно-петрографических разновидностей по всем изученным коренным месторождениям алмазов Якутии. Линейный корреляционный анализ содержаний алмазов и доминирующих оксидов из кимберлитов трубок Мир и Интернациональная (МБАР), Сытыканская, Юбилейная и Удачная (ДААР) надежных, устойчивых зависимостей не обнаружил, что связано вероятно с тем, что имеющиеся в распоряжении данные по алмазоносности 10-метровых разведочных интервалов включали несколько структурно-текстурных разновидностей пород. Однако, применение

множественного регрессионного анализа подтвердило [3] гипотезу о наличии связи между химизмом кимберлитов разрабатываемых месторождений СП и их алмазоносностью. Имеющиеся базы данных химических анализов были разделены по уровням алмазоносности для отдельных диатрем на 50 групп, для каждой из которых были вычислены средние значения, которые затем были использованы в уравнениях множественной регрессии. В результате в каждой кимберлитовой трубке было установлено [3] по две основные популяции (подгруппы), различающиеся по содержаниям отдельных петрогенных компонентов. Отмечено, что ПК ранних фаз внедрения, характеризующиеся повышенной магниальностью, титанистостью и железистостью, менее продуктивны по сравнению с кимберлитовыми брекчиями завершающих стадий формирования диатрем; чем меньше в популяциях TiO_2 , Fe_2O_3 , больше K_2O и Al_2O_3 , тем выше алмазоносность популяций.

Таким образом, на основании изучения геологического строения и вещественного состава трубок и жил, исследования алмазоносности кимберлитов, морфологии, гранулометрии и окраски алмазов проведена детализация модели пространственного размещения жильных тел, трубок Мир, Спутник, Интернациональная и др. Установлено, что жильные тела, трубки Мир и Спутник отличаются по алмазоносности, гранулометрическому составу и качеству алмазов. Наиболее обогащены мелкими и низкосортными алмазами жильные тела и рудные столбы, отвечающие первым фазам (этапам) внедрения. Обилие мелких, окрашенных и низкосортных алмазов в жилах и трубках раннего этапа внедрения (трубка Спутник) вызвано тем, что кимберлитовый расплав при их становлении прошел достаточно длинную историю развития. Это создало неблагоприятные для сохранности алмазов термодинамические условия, что привело к появлению дефектных алмазов. Различия алмазоносности, гранулометрического состава, количества окрашенных алмазов, кристаллов с включениями графита, трещиноватых и поврежденных камней их жил, трубок Мир, Спутник, Интернациональная и др. являются индикаторами различных термодинамических условий формирования этой природной рудной системы (вариации вещественного и газового составов, перепады РТ-условий). Подводя итоги исследованиям по сопоставлению текстурно-

структурных типов кимберлитовых пород сложнопостроенных трубок СП по алмазности, морфологическим и оптическим характеристикам алмазов, можно отметить о существовании различий в алмазности разных фаз внедрения кимберлитов, что обусловлено различным уровнем заложения и длительности функционирования образующих их магматических очагов, физико-химическими свойствами исходных составляющих, а также скоростью подъема и характером продвижения кимберлитовой магмы в процессе разных этапов кимберлитобразования. Все основные разновидности кимберлитов и включения в них, обнаруженные в верхних частях диатрем, найдены и на глубине, причем не отмечено зональности в распределении ксенолитов. Интенсивность замещения последних вторичными минералами зависит от степени измененности кимберлитов, вмещающих эти ксенолиты. Отмеченная нередко повышенная степень переработки ксенолитов на глубине, по сравнению с верхними горизонтами, связана с воздействием на кимберлиты и содержащиеся в них ксенолиты высокоминерализованных вод, локализованных в пределах мощных залежей соленосных толщ во вмещающих кимберлиты СП кембрийских отложений. Сравнительное исследование крупности, морфологии, оптических свойств кристаллов и алмазности пород диатрем подтверждает различие между выде-

ленными разновидностями КБ различных фаз внедрения. Особенности происхождения и извержений кимберлитовых расплавов могли влиять на преобразование первоначальной формы кристаллов алмаза, что вызвано их растворением (иногда до полного уничтожения) и коррозией. При оценке продуктивности кимберлитовых трубок и организации на них добычно-обогачительных работ необходимо учитывать реальные соотношения в диатремах интрузивных и эксплозивных процессов кимберлитобразования, которые меняются во времени. Изложенные материалы позволяют предполагать, чем большие объемы трубок будут сложены ПК интрузивных фаз внедрения, тем ниже будет их алмазность, что подтверждено результатами опробования многих диатрем на СП. Для всех разрабатываемых кимберлитовых трубок этого региона с глубиной увеличивается объем КБ, что подчеркивает их рентабельную оценку. Различная продуктивность выделенных типов кимберлитовых пород имеет большое практическое значение для выбора оптимального режима обогащения пород. Для повышения эффективности процесса обогащения отдельных разновидностей КБ следует учитывать их различия в соотношениях ксенолитов, петрофизических свойств, распределения порообразующих минералов, характер вторичной минерализации и насыщенности алмазами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бартошинский З. В. Сравнительная характеристика алмазов из различных алмазоносных районов Западной Якутии // Геология и геофизика. 1961. № 6. С. 40–50.
2. Бобриевич А. П., Илупин И. П., Козлов И. Т. и др. Петрография и минералогия кимберлитовых пород Якутии. М.: Недра. 1964. 190 с.
3. Василенко В. Б., Зинчук Н. Н., Кузнецова Л. Г. Петрохимические модели алмазных месторождений Якутии. Новосибирск: Наука. 1997. 557 с.
4. Зинчук Н. Н. Коры выветривания и вторичные изменения кимберлитов Сибирской платформы (в связи с проблемой поисков и обработки алмазных месторождений). Новосибирск: НГУ. 1994. 240 с.
5. Зинчук Н. Н. Постмагматические минералы кимберлитов. М.: Недра. 2000. 538 с.
6. Зинчук Н. Н., Коптиль В. И. Типоморфизм алмазов Сибирской платформы. М.: Недра. 2003. 607 с.
7. Зинчук Н. Н., Савко А. Д., Крайнов А. В. Кимберлиты в истории Земли. Труды НИИ геологии ВГУ. Учебное пособие. Вып. 68. Воронеж: ВГУ. 2013. 100 с.
8. Зинчук Н. Н., Специус З. В., Зуенко В. В., Зуев В. М. Кимберлитовая трубка Удачная (вещественный состав и условия формирования). Новосибирск: НГУ. 1993. 147 с.
9. Зинчук Н. Н., Харьков А. Д., Мельник Ю. М., Мовчан Н. П. Вторичные минералы кимберлитов. Киев: Наукова думка. 1987. 282 с.
10. Малич Н. С., Масайтис В. Л., Сурков В. С. Сибирская платформа. Л.: Недра. 1987. 431 с.
11. Милашев В. А. Кимберлитовые провинции. Л.: Недра. 1974. 224 с.
12. Милашев В. А. Кимберлиты и глубинная геология. Л.: Недра. 1990. 167 с.
13. Орлов Ю. Л. Минералогия алмаза. М.: Наука. 1984. 264 с.
14. Харьков А. Д., Зинчук Н. Н., Крючков А. И. Коренные месторождения алмазов Мира. М.: Недра. 1998. 555 с.

К ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ ПРОМЫШЛЕННЫХ МИНЕРАЛОВ АГАНОЗЕРСКОГО БЛОКА БУРАКОВСКОГО МАССИВА

Щипцов В. В., Фролов П. В., Ильина В. П., Кевлич В. И.

ИГ КарНЦ РАН, г. Петрозаводск, shchipts@krc.karelia.ru

Общие сведения

Хромиты (хромовые руды) – природные минеральные агрегаты, содержащие хром в концентрациях и количествах, при которых экономически целесообразно извлечение металлического хрома и его соединений или промышленного минерала «хромит». Собственно рудным компонентом являются так называемые хромшпинелиды; по составу среди них выделяют хромит, магнохромит, алюмохромит и хромпикотит. В этом отношении в данном случае термин «хромит» применяется для обозначения всей минеральной группы хромшпинелидов. В ассоциации с хромшпинелидами в хромитах постоянно встречаются серпентин, оливин, хлориты, иногда хромсодержащие гранаты. Местами с ними парагенетически связаны элементы платиновой группы. Химический состав хромитов колеблется в широких пределах: содержание Cr_2O_3 от 14% до 62%, FeO от 0% до 18% и более 96%; велика также амплитуда колебаний содержания окиси магния, окиси алюминия, кремнезема. В зависимости от содержания хромшпинелидов различают вкрапленные (бедные) и массивные (богатые) хромиты. По областям применения хромиты подразделены на металлургические, огнеупорные и химические.

Структура применения хрома по отраслям промышленности: металлургия – 80%, огнеупорная – 10%, химическая – 10% [1].

Металлургическая промышленность. На применении хрома в железных сплавах основано производство высокопрочных конструкционных, нержавеющей, жаростойких и кислотоупорных шарикоподшипниковых сталей, а также сплавов с заданными свойствами. Металлический хром применяют в основном для хромирования стальных изделий.

Огнеупорная промышленность. Для производства периклазохромитовых изделий повышенной чистоты (для установок вакуумирования стали и кладки сводов сталеплавильных печей большой емкости и высокой степени интенсификации процесса), производства периклазохромитовых изделий (сводовых мартеновских, двухванных и электросталеплавильных печей, тепловых агрегатов

цветной металлургии и цементной промышленности), хромпериклазовых изделий, торкретмасс, хромбетонных смесей и др.

Химическая промышленность. Для производства соединений хрома, применяемых в качестве красителей, дубителей, катализаторов, использование радиоактивного изотопа хрома (51 Cr) в медицине.

В целом промышленную ценность хромовых руд определяет содержание оксида хрома (более 45%), соотношение $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ (не ниже 2,5) содержание SiO_2 (не более 10%) и CaO (не более 2%), P (не более 0,015%). Требования к качеству хромитовых руд в России регламентированы техническими условиями ТУ [1].

Аганозерский блок (палеопротерозойский Бураковский расслоенный базит-ультрабазитовый массив)

В данной статье речь идет о палеопротерозойском Бураковском (Бураковско-Аганозерском) расслоенном базит-ультрабазитовом массиве, расположенном в Обонежье на Пудожском берегу Онежского озера, крупнейшем в Евразии площадью 630 км² [2]. Массив имеет



Рис. 1. Схема-план Аганозерского блока. Черным цветом выделен Главный хромитовый горизонт (ГХГ)

лополитообразную форму и представлен Бураковским, Шалозерским и Аганозерским блоками. Основные ресурсы недр сосредоточены в уникальном никель-магниевом месторождении Аганозерское II, Аганозерском I и Шалозерском хромитовых месторождениях (рис. 1).

К Аганозерскому блоку приурочено месторождение хромовых руд, оцененных как суперкрупные руды хрома России (рис. 2). Месторождение имеет стратиформную форму

залежи, которая при мощности 1.5–5 м прослежена на протяжении 20 км по простиранию и до глубины около 700 м (Главный хромитовый горизонт – ГХГ). Запасы по категории С2 (на участке северо-восточного крыла рудной залежи) 8,39 млн т (до глубины 100 м), Р1–209.1 млн т [3]. По основным параметрам рудного тела, вещественному составу, запасам и прогнозным ресурсам Аганозерское месторождение можно рассматривать как крупное.

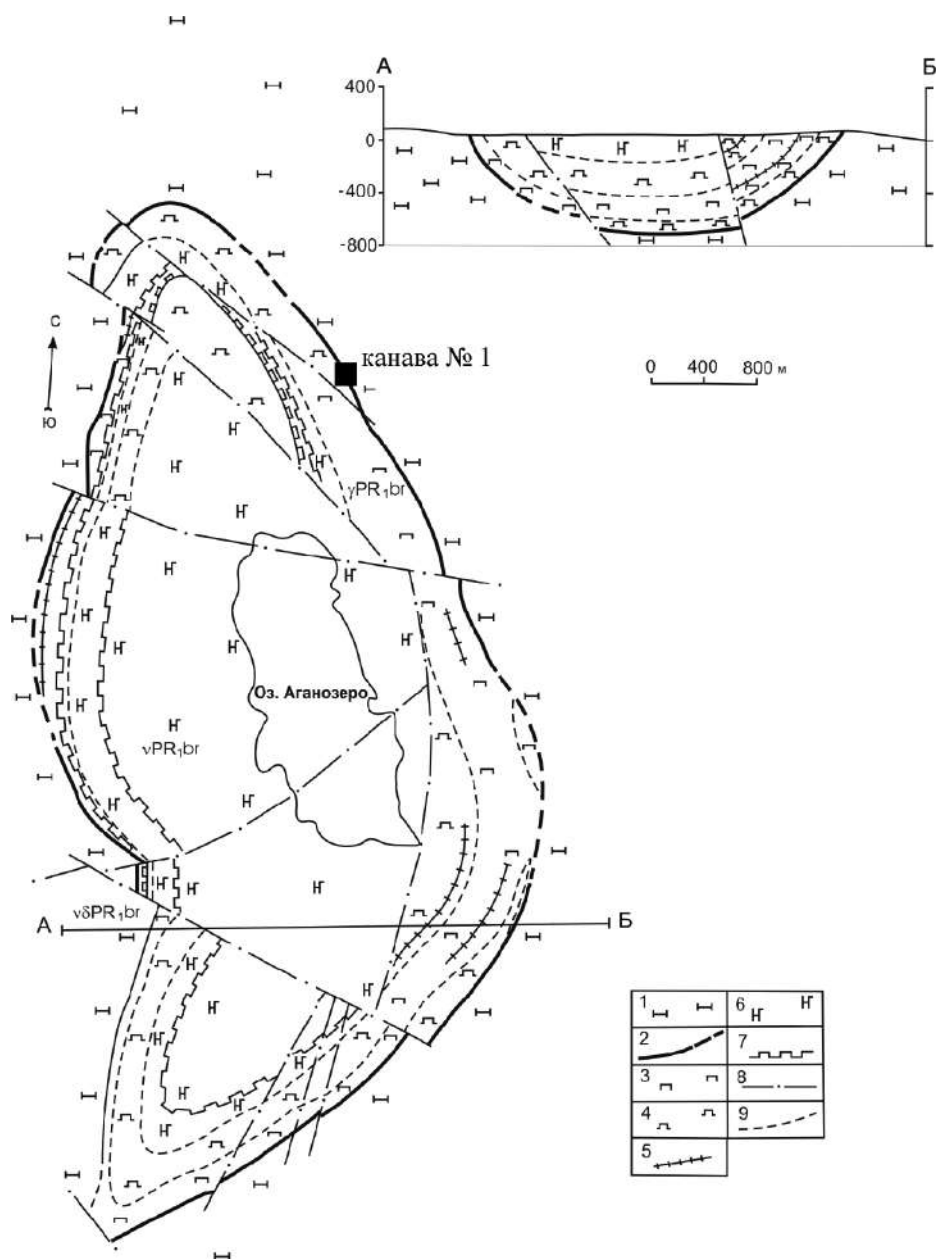


Рис. 2. Схематический геологический план Аганозерского хромитового месторождения, по материалам В. Н. Логинова [13]

Бураковский комплекс расслоенных интрузий: (1) – ультраосновная зона, перидотиты; (2) – ГХГ; (3) – пироксенитовая зона, клинопироксениты, в т.ч.: оливиновые; (4) – вебстериты; (5) – прослои верлитов; (6) – габброноритовая зона, габбронориты; (7) – горизонты и линзы вебстеритов; (8) – тектонические нарушения; (9) – геологические границы



Рис. 3. Хромитовая руда (Аганозерское месторождение). Экспонат музея геологии докембрия ИГ КарНЦ РАН

Руды приурочены к верхней части разреза перидотитовой подзоны и границе ультраосновной и пироксенитовой зон ГХГ расчлененной серии массива. Хромитовые руды практически не выходят на дневную поверхность. Один из участков в одном километре к северо-востоку от северной оконечности оз. Аганозеро вскрыт на полную мощность ГХГ (канавы № 1 пройдены сотрудниками ИГ КарНЦ РАН) (рис. 1, 4). Мощность горизонта 0,27–3,15 м. По литологическому составу четко выделена подошва.

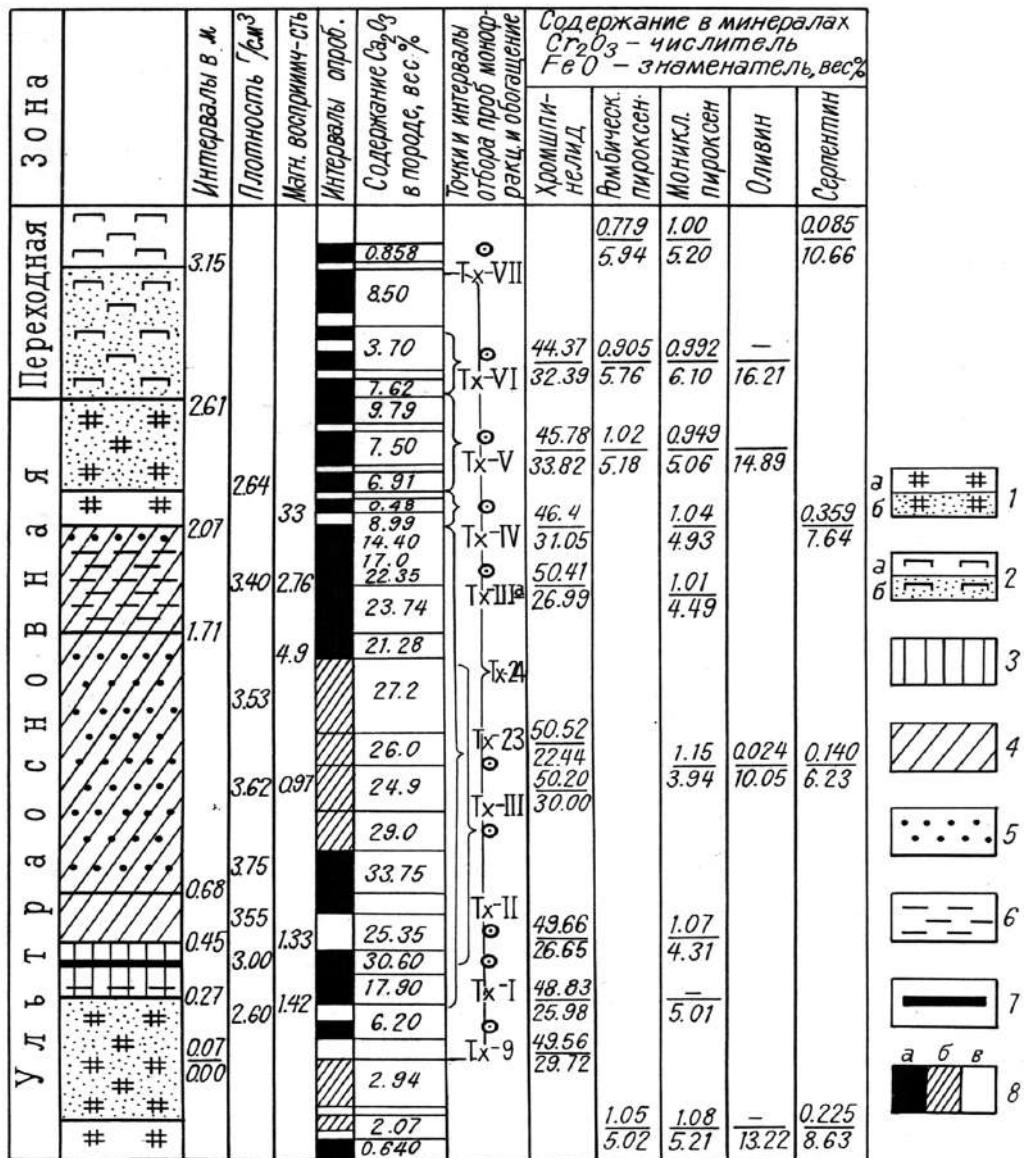


Рис. 4. Схема разреза ГХГ (составители: Трофимов Н. Н., Лавров М. М., Кевлич В. И.), интервалы опробования, свойства пород и содержание Cr₂O₃ в породах и минералах

1 – апоперидотитовый серпентинит: а) 1–2%; б) 5–2% (хромита); 2 – пироксенит: а) 1–2%; б) 5–2% (хромит); 3 – хромитовые дуниты (хромита 30–60%); 4 – хромитовые перидотиты (хромита 40–60%); 5 – слойки оливинового состава; 6 – слойки хромитового состава; 7 – массивные хромититы; 8 – интервалы опробования: а) химический анализ, б) рентгеноспектральный, в) не опробованы

Если оценивать хромит как промышленный минерал, то он обладает физико-химическими и технологическими полезными свойствами. С позиций геолого-экономической оценки Аганозерское месторождение надо относить к сырьевой базе металлургической промышленности, но вместе с тем некондиционные для металлургии руды, линзы, апофизы и др. могут быть оценены на промышленный минерал хромит.

Нижняя часть ГХГ сложена массивными и средневкрапленными хромовыми рудами, переходящими в верхней части в бедно вкрапленные руды и далее в хромитсодержащие перидотиты. Состав хромшпинелида, %: Cr_2O_3 – 49,5; Al_2O_3 – 9,5; FeO – 26,8; MgO – 11,5; TiO_2 – 1,3; MnO – 0,3. Отношение $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ в рудах составляет 1,6–1,8. Концентрации платиноидов в рудах не превышают 1,2–1,3 г/т, золота – 0,1–0,3 г/т [4].

Главные минералы хромитовых руд – оливин и хромшпинелид. На их долю приходится до 90–95% массы неизмененных руд. Второстепенные минералы (5%) – серпентин, хлорит, тальк, пироксены, амфиболы, плагиоклаз. В измененных разновидностях руд содержание серпентина и хлорита увеличивается до 20–30%. Из акцессорных минералов отмечаются магнетит, пирротин, халькопирит, пентландит, миллерит, апатит – суммарно не выше 0,1–0,3% [4].

Состав хромитов ГХГ был изучен микроскопическими и химическими анализами, откуда следует, что хромит в рудах ГХГ заметно изменяется в разрезе по содержанию окиси хрома, закиси и окиси железа. При этом снижение содержания Cr_2O_3 и FeO в хромитах приурочено к верхней и нижней границе выделяемых богатых руд Cr_2O_3 – 44,37% и FeO – 32,39% и Cr_2O_3 – 49,56% и 29,72% и в центральной части Cr_2O_3 50,52%, FeO – 22,44% соответственно [5].

В ходе кристаллизации составы оливина и пироксена изменялись в сторону обогащения железистыми компонентами. Содержание в оливине никеля, хрома, цинка имеет первичный характер и коррелируется с железистостью. С возрастанием железистости содержание никеля и хрома уменьшается, а цинка возрастает. Обращает на себя внимание скачкообразный характер изменения железистости оливина в дунитах, а также резкое повышение магнезиальности на коротком интервале ГХГ.

Освоение хромового Аганозерского месторождения тесно переплетается с оценкой использования промышленных минералов всего

блока, что позволяет сбалансировано подходить к перспективам данного района. Решение задач комплексного и рационального использования недр неотделимо от общей задачи, в которой доля промышленных минералов должна занимать достойное и экономически обоснованное место. Вопрос о доступности и ценности рассматривается параллельно с подготовкой крупного инвестиционного мегапроекта будущего в канве геолого-технологического и эколого-экономического обоснования на современном уровне. В настоящее время, по нашему мнению, пока имеется только стартовая картина в обобщенном виде.

Хромит – промышленный минерал

Хромит имеет высокую температуру плавления, термостойкость, высокую твердость и химическую стойкость. Эти свойства определяют возможность получения обогащенных продуктов для производства качественных огнеупорных материалов, которые можно применять в различных отраслях промышленности, включая агрессивные среды [6]. Основные области применения хромита как промышленного минерала связаны с огнеупорной и химической промышленностью.

Свойства хромита как минерала позволяют его отнести к группе промышленных минералов, а областями применения становятся огнеупорная и химическая промышленность [6, 7]. В этой связи хромит обладает физико-химическими и технологическими полезными свойствами, а промышленные скопления называются хромитовыми рудами. Изоморфизм хрома с Mg^{3+} , Al^{3+} , Fe^{3+} определяет хромиты как хромшпинелиды. Хромит как промышленный минерал имеет высокую температуру плавления, термостойкость, высокую твердость, химическую стойкость и в совокупности. Эти свойства определяют получение из обогащенных продуктов огнеупорных материалов для использования в различных отраслях промышленности, в первую очередь в агрессивных средах.

Современные тенденции в обогащении хромитовых руд предусматривают использование комплекса рациональных методов обогащения (радиометрических, гравитационных, магнитных, электрических, включая новые инновационные подходы) для получения хромитовых концентратов различных сортов. Морфогенетические и структурные особенности хромитов формируют типы и взаимоотношения сростаний, что ха-

рактирует пространственно-временные связи хромита с основными минералами и позволяет решать вопрос об эффективности раскрытия минералов в процессах дробления-измельчения [8]. По морфологии и размерам зерен хромита можно выделить следующие группы сростаний: а) *идиоморфные*- с прямыми границами сростания; б) *ксеноморфные* – с извилистыми границами сростаний, в) *пойкилитовые* – сложность границ этих сростаний связана не просто с контактом двух минералов, а с проникновением зерен одного минерала (хромита) в другой.

В лабораторных условиях получены концентраты, содержащие Cr_2O_3 47,85–48,99%. Выход хвостов находится в пределах 60–75% при содержании Cr_2O_3 от 10 до 17%.

Требования к хромитовым рудам

К товарным хромовым рудам и продуктам их обогащения в различных отраслях промышленности предъявляются дифференцированные требования как по химическому составу, количеству посторонних примесей, так и по крупности материала [1].

Наиболее ценные металлургические хромовые руды (сырье для получения феррохрома) должны содержать не менее 40% Cr_2O_3 , а отношение Cr/Fe должно быть не ниже 2,5. Для производства чугунов повышенной прочности, жаропрочности, кислотоупорности используются хромовые руды с содержанием Cr_2O_3 35–40%, для изготовления огнеупоров – не ниже 32%, для производства хромовых солей – не ниже 34–37% [1].

Требования к сырью в огнеупорной промышленности зависят от номенклатуры выпускаемой продукции. Используются хромовые руды и концентраты различной крупности с содержанием Cr_2O_3 не менее 32% с ограничением количества SiO_2 , FeO и CaO. Для особо ответственных огнеупоров производят низкокремнистые концентраты (до 3% SiO_2) и содержанием оксида хрома не менее 50–52%. К хромитовым огнеупорным материалам относятся хромитовые, хромомagneзитовые и магнезитохромитовые. Для производства этих огнеупоров используется хромит в естественном или переработанном виде.

Химическая промышленность потребляет руды и концентраты с содержанием Cr_2O_3 не менее 45%, любого физического состояния, но предпочтительнее порошковые, рыхлые и мелкие (до 10 мм).

При проведении геологоразведочных работ, как правило, ориентируются на технические условия, предъявляемые к качеству товарной продукции Донского ГОКа (Кемпирсайское месторождение) и Сарановского месторождения [1], приведенные в табл. 1.

Таблица 1

ТУ 14–9–102–76. Руда хромовая Донского ГОКа (для производства огнеупорных изделий)

Показатели качества	Норма (в %) для марок руды		
	ДХ-2–0	ДХ-2–1	ДХ-2–2
Содержание Cr_2O_3 , не менее	52,0	50,0	45,0
SiO_2 , не более	6,5	8,0	8,0
FeO, не более	14,0	14,0	14,0
CaO, не более	1,0	1,0	1,3

Примечание. По гранулометрическому составу руды хромовые должны поставляться: 1-й класс (мелкая) 0–10 мм, 2-й класс (крупная) 10–300 мм, 3-й класс (рядовая) 0–300 мм. Содержание мелочи (0–10 мм) в кусковой руде 2-го класса (10–300 мм) допускается не более 30%.

Качество товарных хромовых руд и концентратов, подготовленных до требуемой крупности (дробление, агломерация, брикетирование и др.) в каждом конкретном случае регламентируется договором между поставщиком и потребителем.

В зарубежных странах требования к хромовым рудам и концентратам [6] приведены в табл. 2.

Таблица 2

Требования к хромитовым рудам и концентратам в зарубежных странах

Сорт		
металлургический	огнеупорный	химический
$Cr_2O_3 > 48\%$ (30,5%Cr) $SiO_2 < 3\%$ Отношение хрома к железу $> 2,8$ $MgO + Al_2O_3 + CaO < 25\%$ Предпочтительны твердые и кусковые руды	$Cr_2O_3 \sim 31\%$ $SiO_2 < 6$ Fe-12 $Al_2O_3 \sim 25\%$ Предпочтительны твердые и кусковые руды	$Cr_2O_3 \sim 45\%$ $SiO_2 < 5\%$ Отношение хрома к железу 1,6:1. $Al_2O_3 < 15\%$ Приемлемы рыхлые руды.

Дуниты и оливиниты

Одно из направлений использования промышленных (индустриальных) минералов Аганозерского блока связано с породами дунитовой подзоны ультраосновной зоны серпентинитов центральной части блока. Здесь дуниты по всему разрезу однородны и характеризуются

ся высоким содержанием оливина, с незначительной примесью хромита (доли процента). Значительная доля дунитов содержит окисное и закисное железо до 12%, что требует использование методов обогащения перед стадией производства огнеупоров. Высококачественный несерпентинизированный дунит принадлежит к редкому дефицитному виду минерального сырья для производства безобжиговых литейно-формовочных смесей, форстеритовых огнеупоров и теплоизоляционных вкладышей.

Оливиниты являются наиболее ценным сырьем для производства форстеритовых огнеупоров. В отличие от серпентинитов, в этих породах отсутствует химически связанная вода, они не дают усадки и не разрыхляются при обжиге. Они известны в массивах Аганозерского блока [9]. Дунитовая подзона ультраосновной зоны серпентинитов центральной части Аганозерского блока по всему разрезу однородна и характеризуется высоким содержанием оливина (88–98%), с незначительной примесью хромита (доли процента). Дуниты по разрезу скв. 20 Аганозерского блока по химическому составу изменяются в пределах (в масс.%, %): MgO 36,97–46,77; Al₂O₃ 0,26–0,79; CaO 0,21–0,79; п.п.п. 1,44–7,9. В Аганозерском блоке мощность ультрамафитов составляет не менее 3 км, из которых 2,6 км представлено высокомагнезиальными дунитами (Fo₈₅₋₉₀) и аподунитовыми серпентинитами, а верхняя – серпентинизированными верлитами и лерцолитами [5].

Дуниты Аганозерского блока, по данным химического анализа скв. 20 с повышенным содержанием FeO (6,61–11,73%) и Fe₂O₃ [10], также необходимо обогащать для применения в производстве огнеупоров.

Серпентиниты и кемиститы

Для Аганозерского блока характерна высокая степень дифференцированности и присутствие стратиформных толщ. Серпентиниты залегают в основании хромитового горизонта на глубину до 900 м. Верхний горизонт серпентинитов Аганозерского массива (20–70 м) представлен массивными породами (рис. 4), более глубокие горизонты – рыхлыми разностями (кемиститами). Никелевые руды Аганозерского блока относятся к никель-магниево-серпентиновой (апогипербазитовой) рудной формации (рис. 3). Продуктивная залежь сложена серпентинитами гидроталькит-лизардитового состава, которые отличаются от вмещающих серпентинитов высокими (70–95%) содержаниями кислотнорастворимых форм никеля, магния, железа, метастабильностью, высокой пористостью и электропроводностью [3, 9]. Размер интрузива 50×13–16 км, глубина залегания подошвы до 3,5–7 км, форма лополитообразная, овальная, внутреннее строение синклиналиподобное, 61% кемиститов представлен кислото-растворимыми формами минералов. Содержание аморфного кремнезема в нерастворимом остатке составит в среднем 85% 61% кемиститов представлен кислото-растворимыми формами минералов. [9].

На площади Аганозерского блока выявлены две разновидности серпентинитов: серпентиниты по высокожелезистым и по высокомагнезиальным дунитам. Мощность по разрезу 540 и 410 м соответственно. Кемиститы и серпентиниты богаты магнием (36–38%) и содержат незначительное количество примесей Al₂O₃ (0,1–0,5%) и CaO (0,24–0,5%). Химический и минеральный составы приведены в табл. 3 и 4.

Таблица 3

Химический состав кемиститов и серпентинитов Аганозерского блока

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	ппп
1	32,59–32,91	0,02	0,1–0,43	7,21–9,8	2,09–3,78	0,12–0,14	37,16–37,83	0,24–0,47	0,03–0,33	0,02–0,03		15,03–17,75
2	34,06	0,01	0,51	10,02	2,03	0,12	35,69	0,5	0,03	0,02		17,0

1 – кемистит, по данным 60 анализов; 2 – серпентинит (среднее по 16 пробам)

Таблица 4

Минеральный состав серпентинитов и кемиститов

Аганозеро	Минеральный состав
Массивные серпентиниты (среднее по 16 пробам)	Серпентинит (преимущественно лизардит – до 90%), хлорит – до 5%, магнетит – до 5%, апатит, сульфиды никеля
Кемиститы (среднее по 40 пробам)	Серпентинит (преимущественно лизардит – до 80%), карбонаты и гидрокарбонаты – до 12%, хлорит, магнетит, хромит, сульфиды железа и никеля

Минеральный состав исследованных пород определен с помощью оптической микроскопии, рентгенофазового анализа и электронного микроскопа с приставкой для микроанализа. Рентгенофазовый анализ выполнен на дифрактометре ARL X'TRA с излучением $\text{CuK}\alpha$ в области углов $2\theta=2-90^\circ$; с использованием программы Siroquant для количественного анализа содержания основных минералов в образце.

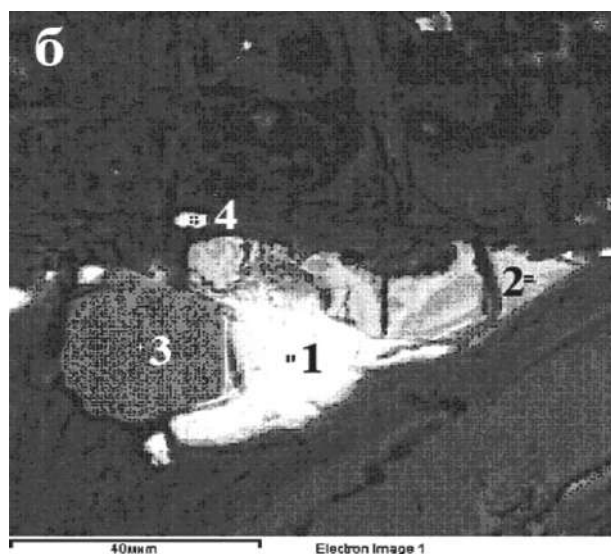
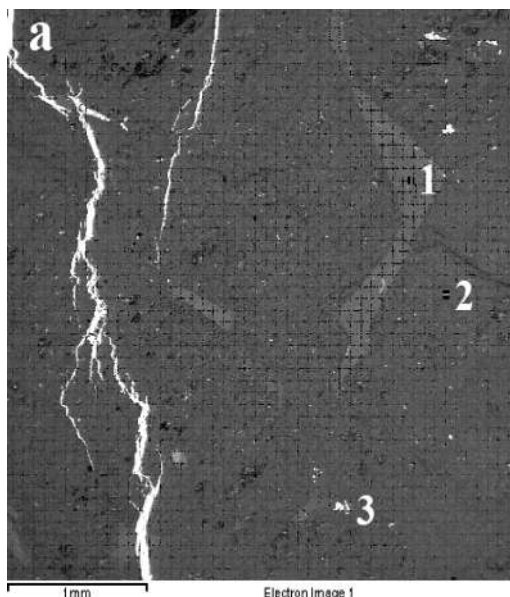


Рис. 5. Электронно-микроскопические изображения микроструктуры серпентинитов Аганозера (проба № 323): а: 1 – хлорит, 2 – серпентин, 3 – магнетит; б: 1 – миллерит, 2 – магнетит, 3 – апатит, 4 – пентландит

Серпентин на Аганозерском участке составляет основную массу породы, содержание хлорита не превышает 5%, тремолит практически отсутствует. Сопутствуют карбонаты, магнетит, сульфиды железа и никеля.

Согласно данным дифференциально-термического анализа в серпентинитах Аганозерского месторождения серпентин, входящий в состав как массивного серпентинита, так и кемистита, относится к лизардиту, характеризующемуся сильными экзоэффектом при $830-865^\circ\text{C}$ и эндоэффектом при $645-660^\circ\text{C}$ (рис. 6).

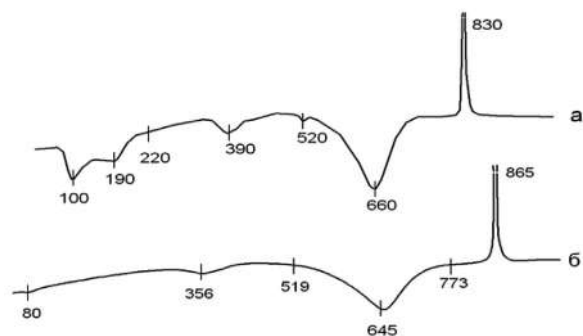


Рис. 6. Дериватограммы серпентинитов: а – кемистит, б – массивный серпентинит Аганозерского объекта

Технологическими исследованиями, проведенными во ВНИИХТе на кемиститах Аганозерского объекта, показана высокая эффективность извлечения никеля из силикатных руд методами сернокислотного и хлоридного выщелачивания. О никеленосных серпентинитах вопрос был поднят давно. Концепция использования минерально-сырьевой базы Пудожского района Республики Карелия разработана ЗАО «Рудгеоразведка» и предложена «Программа научно-исследовательских работ на разработку новейших технологий обогащения и металлургического передела упорного минерального сырья (титаномагнетитовые руды, никеленосные серпентиниты, кварцевое сырье, плавленные магний-фосфорные удобрения, выделение РЗЭ в ходе их производства, использование торфа в процессах обогащения руд)». В этом документе и обоснованиях по реализации задания «Пудожский мегапроект» было определено, что товарными продуктами по технологии являются магнезия (MgO 96–98%), и водный сульфат (хлорид) никеля (Ni 21–27%), извлечение никеля составляет 82–90%. Магнезия, как известно, является важным химическим продуктом магнезиального сырья металлургического литейного производства, о чем свидетельствует мировой рынок магнезии на высококачественные огнеупорные материалы, способные выдерживать плавеный металл. Отмечено, что на основе магнезиального сырья может производиться цемент

Сореля, используемый для изготовления наливных бесшовных полов из папиrolита, ступеней, перил, подоконников, облицовочной плитки, отливки малых архитектурных форм; сухих строительных смесей; стекломгнезитового листа, наполнителя для лакокрасочного производства на основе магнезии; теплоизоляции в виде пены и газобетона и др. В этом же документе указано на возможность получения товарной продукции «микрокремнезем» и «белая сажа» на основе аморфного кремнезема, которые нашли широкое применение в мировой строительной индустрии, в качестве добавок в портланд-цемент для получения бетонов нового поколения со специальными свойствами High Performance Concrete.

Из аморфного кремнезема Аганозерского месторождения потенциально могут производиться микрокремнезем марок МК и МКУ как

наполнители в бетоны; жидкое стекло и плиточные клеи на его основе, листовое стекло, белая сажа как наполнитель при производстве автошин, резинотехнических изделий, пластмасс и другие области, включая получение кремния высокой чистоты. В ИГ КарНЦ РАН из необогащенного кемистита изготовлены образцы керамики плотность (1,89–2,1 г/см³, пористость открытая – 11,7–21,1%, термостойкость – 1000 °С). Сделано заключение, что необогащенный кемистит Аганозера применим для получения термостойкой кордиеритовой керамики.

По данным, приведенным в таблице 3, обосновывается, что кемиститы и серпентиниты Аганозерского участка наиболее богаты магнием (36–38%) и содержат незначительное количество примесей Al₂O₃ (0,1–0,5%) и СаО (0,24–0,5%).

Таблица 5
Требования к сырью

Область применения	Содержание, в масс. %						
	СаО	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	FeO+Fe ₂ O ₃	п.п.п.	H ₂ O
Серпентиниты							
Форстеритовые огнеупоры	1,5–2	2–3			Не более 6		
Кордиеритовая электрокерамика	0,5–0,8				3,5		
Материалы для металлургии	Не более 2		Не более 38	Не менее 38	Не более 5	Не более 18	
Материалы для биологической защиты ядерных реакторов: засыпка, наполнитель бетона							Не менее 7 Не менее 9–10
Адсорбенты для очистки воды и газов	Не более 2		Не менее 30	Не менее 35	Не более 5	Не более 18	
Дуниты, оливиниты							
Форстеритовые, форстеритохромитовые и периклазофорстеритовые огнеупоры.				40–50	Не более 6		

Для получения огнеупоров и электрокерамики отрицательное воздействие оказывает присутствие в сырье оксидов кальция, алюминия, железа, снижающих огнеупорность и электросопротивление [10]. В отличие от других областей применения, большое количество железа в серпентините, используемом в качестве наполнителя бетона, не является недостатком, а наоборот, повышает защитные свойства бетона, используемого в качестве биологической защиты атомных реакторов/Режим обжига сырья при производстве термоактивированного серпентинита («метасерпентинита») для получения вяжущих и мелиорантов определяется видом серпентинового минерала, т. к.

структурные особенности серпентиновых минералов (хризотила, лизардита, антигорита) влияют на температуру дегидратации [11].

В настоящее время высокомагнезиальный серпентинит широко применяется в огнеупорной, керамической и других отраслях промышленности, включая мелиоранты и материалы для биологической защиты ядерных реакторов. Серпентинит, используемый в качестве биологической защиты ядерных реакторов, должен содержать не менее 7% кристаллизационной воды при использовании в виде засыпки и не менее 9–10% – при использовании его как наполнителя в бетоне. Кроме того, в отличие от других

областей применения, большое количество железа в серпентините, используемом в качестве заполнителя бетона, не является недостатком. «Железосерпентиновый» бетон обладает более высоким объемным весом, повышенными защитными свойствами и сохраняет работоспособность при высоких температурах [12].

На основании патентного поиска, обзора литературы, собственных исследований представлены широкие возможности применения серпентиновых пород.

Их использование в различных направлениях определяется постоянством состава, содержанием сопутствующих минералов – магнетита, хлоритов, слюд, карбонатов, определяющих химический состав сырья, а также структурой и агрегатным состоянием серпентиновых минералов. Наиболее однородными по составу и наиболее благоприятными для практического использования являются серпентиниты с минимальным количеством примесей.

На данной площади главным минералом серпентинизированных дунитов является лизардит. Серпентиниты с богатым содержанием магния (до 36%) и содержащие незначительное количество примесей Al_2O_3 (0,1–0,5%) и CaO (0,24–0,5%) отвечают требованиям к сырью для огнеупоров, электрокерамики, жаростойких цементов. Предварительные испытания триботехнических смесей на основе серпентиновых пород Аганозера, проведенные на базе ООО «НИЛ «Триботех», показали, что добавка в масло нескольких грамм порошка (купаж серпентинита с пироксенитами), измельченного до размеров менее 40 мкм, существенно снижает коэффициент трения на поверхностях соприкосновения. Кроме того, в местах повышенного износа создается устойчивая керамическая корка, впитывающая и удерживающая масло. Микрокристаллические вроски магнетита в чешуйки серпентина усиливают его способность к аутогезии магнитного происхождения. Тонкодисперсный порошок этого материала, попадая в зону трения, структурно модифицирует поверхность и делает защитный квазисжиженный слой. Использование такого порошка в двигателях внутреннего сгорания и других механизмах позволит снизить износ узлов трения в 2–3 раза, потери на трение в 2–3 раза и виброактивность на 50–100% [13].

Триботехнические смеси на основе карельских серпентиновых пород являются ревитализантами, нанопрепараты этого класса модифи-

цируют на поверхностях трения деталей машин самовосстанавливающиеся антифрикционные износостойкие как стационарные металлокерамические, так и жидкокристаллические слои [13].

С целью изучения возможности применения местного сырья, а также решения проблемы утилизации отходов горно-обогатительного производства в перспективе нами исследовано влияние на кристаллизацию расплава пироксенового порфирита отходов обогащения хромитовых руд Аганозерского месторождения и хвостов обогащения щелочных сиенитов месторождения Еletzозеро [14].

Для изучения в качестве добавки к пироксеновому порфириду использовались отходы обогащения (магнитная фракция) сиенитов, наработанные при лабораторных исследованиях в Институте геологии. Материал крупностью 1–0,5 мм состоял из минералов группы магнетита, слюд, амфиболов, полевых шпатов с общим содержанием Fe_2O_3 19%.

Изучены составы на основе пироксенового порфирита с добавкой 30–50% отходов обогащения щелочных сиенитов и 5–10% хвостов обогащения хромитовой руды на малообъемных лабораторных пробах. Шихты плавил в силитовой печи КО-14 при 1350 °С 2,5 ч в тиглях объемом 50 мл. Каменное литье получали при охлаждении тиглей с расплавом от температуры плавления до комнатной со средней скоростью 100 град/ч. Стеклогранулят получен при резкой закалке (отливкой расплава в воду) от температуры плавления. Фазовый состав сырья и каменного литья определен с помощью рентгенофазового анализа и оптической микроскопии, измерения магнитной восприимчивости. Эксперименты показали, что расплав пироксенового порфирита застывает в виде стекла с редкими сферолитами пироксена-авгита (рис. 7 а), стеклогранулят имеет парамагнитные свойства. Согласно классификации петругического сырья [15], пироксеновые порфириты по химическому составу относятся к полю первичной кристаллизации пироксена катионной диаграммы $Ca - Mg - Fe_2 + Fe_3$. При добавке 5% хвостов обогащения хромовой руды количество сферолитов увеличивается, центры кристаллизации сферолитов образованы мелкими дендритами магнетита (рис. 7 б). Добавка 10% хромсодержащих хвостов приводит к объемной кристаллизации расплава с образованием сетки из дендритов магнетита и тонкозернистого пироксена (рис. 7 в) [16].

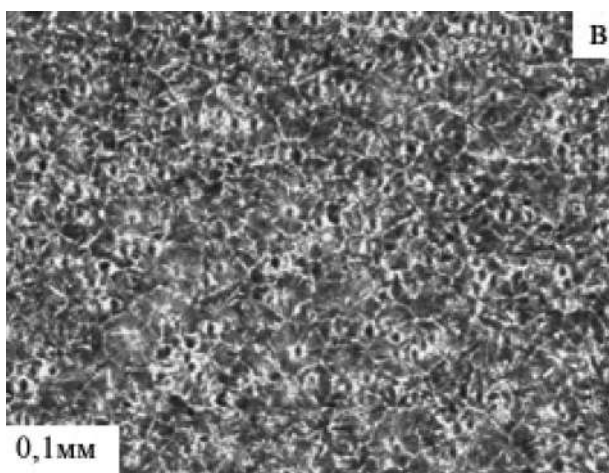
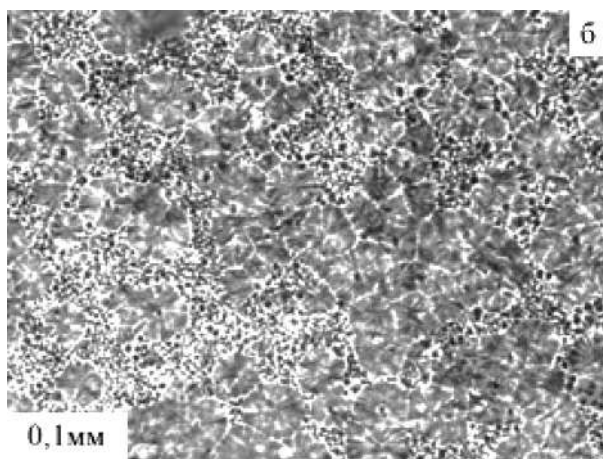
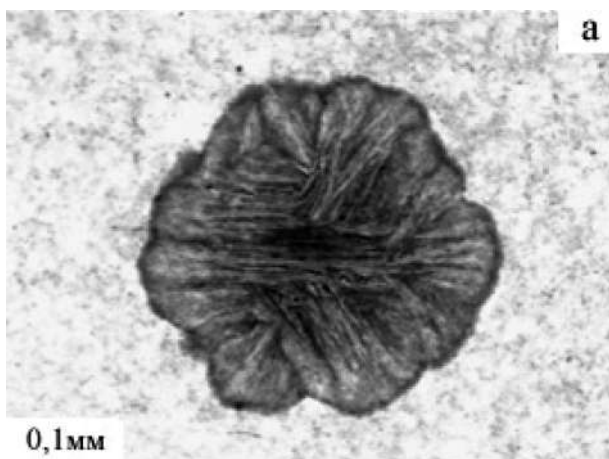


Рис. 7. Микроструктура каменного литья из сырья различного состава:

а – пироксеновый порфирит; б – порфирит + хвосты обогащения хромитовой руды (5%); в – порфирит + хвосты обогащения хромитовой руды (10%)

Заключение

Аганозерское месторождение хромитовых можно считать крупным перспективным объектом хромита как индустриального минерала. Важное значение имеют дуниты, оливиниты, серпентиниты и кемиститы.

Вопрос о доступности и ценности может быть решен параллельно с подготовкой крупного инвестиционного мегапроекта будущего в канве геолого-технологического и эколого-экономического обоснования на современном уровне.

Научно-практические исследования потенциальных возможностей минерально-сырьевых объектов развиваются в условиях постоянного обновления информации о геологическом строении и минерагеническом потенциале недр, появления новых идей и концепций о комплексном подходе.

Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках НИР тема № 210 ПФНИ ГАН «Научное обоснование потенциала георесурсов нетрадиционных и новых промышленных минералов и горных пород Карелии при их комплексной оценке»

ЛИТЕРАТУРА

1. Методические рекомендации по применению Классификации запасов месторождений и прогнозных ресурсов твердых полезных ископаемых. Хромовые руды. М.: ФГУ ГКЗ, 2007. 36 с.
2. Лавров М. М., Трофимов Н. Н. Новая хромитносная формация Карелии // В кн. Результаты полевых исследований 1984 г. – Петрозаводск: КарНЦ АН СССР, 2005. С. 24–27.
3. Минерально-сырьевая база республики Карелия. Книга 1. Неметаллические полезные ископаемые. Петрозаводск: «Карелия», 2005. 280 с.

4. Лавров М. М., Трофимов Н. Н., Голубев А. И., Слюсарев В. Д. Геология и петрология Бураковского расслоенного интрузива // Отечественная геология. 2004, № 2. С. 23–30.
5. Лавров М. М., Голубев А. И., Трофимов Н. Н. Геохимия и рудоносность Бураковской расслоенной интрузии // Геология и полезные ископаемые Карелии. Вып. 7. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2004. С. 75–92.
6. Harben. P. W. Chromite // The Industrial Minerals Handy Book. – London: Warwics Printing Company Ltd, England, 1995. Pp. 47–51.

7. Щипцов В. В., Фролов П. В., Ильина В. П., Кевлич В. И. Минералогические особенности промышленных минералов Аганозерского блока Бураковского массива // 200 лет РМО. Юбилейный съезд Российского минералогического общества. Мат. конф. – СПб: 2017, т. 2. С. 171–173.

8. Кевлич В. И., Кукушкина П. И. К вопросу о текстурно-структурных особенностях и измельчаемости хромитовых руд Карелии // Сб. научн. ст. «Минералогическая оценка месторождений полезных ископаемых и проблемы раскрытия минералов» / – Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2011. С. 82–86.

9. Горошко А. Ф. Новый геолого-промышленный тип месторождений комплексного никель-магнезиального сырья в ультрамафитах Карелии. // Геология и полезные ископаемые Карелии. Вып. 1. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 1998. С. 24–35.

10. Будников П. П., Балкевич В. Л. и др. Химическая технология керамики и огнеупоров. М., Изд-во литературы по строительству, 1972. 551 с.

11. Серпентинит в защите атомных реакторов. Под ред. Ю. А. Егорова. М., 1973. С. 103–104.

12. Ващенко А. В., Казарезов В. В., Таловина И. В., Костенко В. В. Серпентиниты в триботехнике // Аналитические идеи, методы, технологии. Вып. 1. СПб., 2002. С. 43–50.

13. Ильина В. П., Попова Т. В., Фролов П. В. Высокомагнезиальное сырье Карелии и перспективы его использования // Геология и полезные ископаемые Карелии. Петрозаводск, КарНЦ РАН, 2011, вып. 14. С. 190–196.

14. Фролов П. В., Лебедева Г. А., Ильина В. П., Попова Т. В., Соколов В. И. Геологическая и минералогическая предварительная оценка различных формационных типов серпентинитов Карелии // Минералогическая оценка месторождений полезных ископаемых и проблемы раскрытия минералов. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2011. С. 147–158.

15. Лебедева Г. А., Озерова Г. П., Калинин Ю. К. Классификация петругигического сырья. Л., 1979. 120 с.

16. Каменева Е. Е., Лебедева Г. А., Соколов В. И., Фролов П. В. Исследование вещественного состава и технологических свойств серпентинитов Карелии // Материалы годичного собрания РМО «Современные методы минералогических исследований как основа выявления новых типов руд и технологии их комплексного освоения». СПб: 2006. С. 22–24.

17. Логинов В. Н. Отчет о результатах поисковых и поисково-оценочных работ хромовые руды в пределах Главного хромитового горизонта Аганозерского блока в Пудожском районе Карелии, проведенных в 1990–1994 гг. Петрозаводск. Фонды КГЭ, 1994.

ЮВЕЛИРНЫЕ КАМНИ ИЗ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ШЛАКОВ КАК РЕЗУЛЬТАТ ПЛАВЛЕНИЯ ХРОМИТОВОГО И ИЛЬМЕНИТОВОГО СЫРЬЯ (НА ПРИМЕРЕ КЛЮЧЕВСКОГО ЗАВОДА ФЕРРОСПЛАВОВ)

Ерохин Ю. В.¹, Пономарев В. С.¹, Ялышева А. И.²

¹Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург;

²Уральский ювелирный центр, г. Екатеринбург

Ключевской завод ферросплавов расположен в 50 км к юго-востоку от города Екатеринбург на окраине поселка Двуреченск (Свердловская область, Сысертский район). Предприятие основано в 1941 году на базе обогатительной фабрики хромитов, которые добывались здесь же в рядом расположенном Ключевском ультраосновном массиве. На данный момент завод представляет собой современное предприятие по производству ферросплавов и лигатур с добавлением редких и редкоземельных металлов из хромитового и ильменитового сырья. Шлаки получают в процессе выплавления ферротитана или феррохрома при алюминотермическом способе плавления концентрата ильменита или хромита с порошком алюминия и добавками флюса. Температура протекания алюминотермической

реакции крайне высока и оценивается примерно в 1900–2400 °С [5]. Ключевской завод работает исключительно на привозном сырье, т.к. местные хромитовые рудники были полностью истощены еще до начала Второй мировой войны. На данный момент суммарный объем шлаков достиг 2,5 млн тонн [4] и сейчас остро стоит вопрос не только с утилизацией существующего шлакоотвала, но и что делать с будущими отходами металлургического производства.

Шлаки Ключевского завода являются основным техногенным мусором в окрестностях завода и поселка, и их часто используют для отсыпки дорог или других строительных нужд. Благодаря этому шлаковый материал является доступным для изучения, т.к. фактически валяется под ногами. Во время полевых маршрутов

по Ключевскому офиолитовому комплексу в лесной зоне время от времени находятся вывалы металлургических шлаков, которыми, по всей видимости, планировали отсыпать ямы на грунтовых дорогах. В вывалах встречаются как мелкие образцы, так и крупные уплощенные блоки, размером до 1–1,5 м в длину и до 25–30 см в ширину, но все визуально однородные, массивные и изредка пористые. Было обнаружено три типа глиноземистых шлаков – зеленые (серовато-зеленые) с вкраплениями красного рубина, черные, состоящие из хибонит-сапфирового агрегата, и красноватые, сложенные шпинель-стекловатым агрегатом. Минеральный состав некоторых шлаков изучался нами ранее [2, 3], а ниже приводится описание ювелирных камней из этих остатков металлургического производства. В принципе все перечисленные камни (рубин, сапфир, шпинель и хибонит) относятся к драгоценным камням, но по Федеральному закону «О драгоценных металлах и драгоценных камнях» (41-ФЗ) к таковым относятся только природные образования, поэтому мы их будем называть нейтральным термином «ювелирные камни».

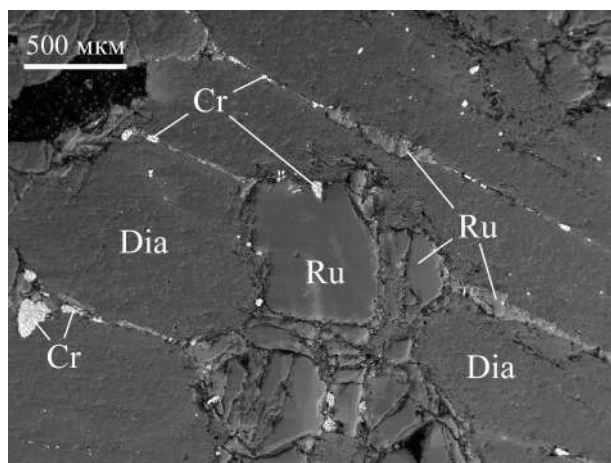


Рис. 1. Общий вид глиноземистого шлака Ключевского завода с развитием дяююдаита (Dia), рубина (Ru) и вкрапленностью металлического хрома (Cr). BSE-изображение, CAMECA SX 100

Рубин встречается в зеленоватых шлаках, основная масса которых сложена пластинчатым агрегатом дяююдаита (до 85–90 об. %) с присутствием акцессорного хромшпинелида и шариков металлического хрома. Ранее техногенный рубин из этих шлаков был описан московскими коллегами из ВИМС [7 и др.]. Корунд слагает обильную вкрапленность по всей матрице породы, примерно до 10–15 об. %. Зерна минерала характеризуются пластинчатым, реже короткопризматическим обликом, их размер обычно не превышает

5 мм в длину, окраска темно-красная до малинового цвета. В шлифах видно, что пластинки рубина отличаются цветовой зональностью, на границе с дяююдаитом они имеют темно-красную окраску, а в центре индивидов – светло-розовую. Во многих зернах корунда отмечаются ориентированные расплавные включения (рис. 2). Корунд в виде тонкой пленки (до 1 мм) скелетных и зональных кристаллов облекает поверхность всего шлака, при этом многие образцы визуально приобретают паркетную окраску. Индивиды свободного роста достаточно часто отмечаются в многочисленных полостях и отличаются своим разнообразием. Количественно преобладают пластинчатые кристаллы (сильно уплощенные по базопинакоиду, можно сказать пластинчатые) с гексагональным сечением. Значительно реже встречаются индивиды слабо уплощенные по базопинакоиду и немного вытянутые по одной из осей гексагональной призмы. Они характеризуются скелетным ростом (обрастанием по ребрам кристалла), за счет чего индивиды образуют форму «лодочки». Совсем редко встречаются кристаллы классического облика с треугольным сечением (также слабо уплощенные по базопинакоиду). Они располагаются в интерстициях более распространенных индивидов и имеют самый мелкий размер, не более 1 мм в диаметре. Огранка всех кристаллов примитивная и состоит из базопинакоида и одного ромбоэдра.

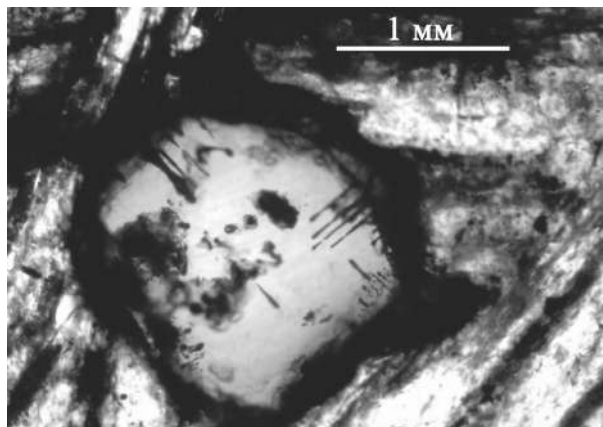


Рис. 2. Зерно рубина с расплавными включениями в матрице дяююдаита. Фото полированного шлифа, без анализатора

Химический состав рубина (см. табл. 1) достаточно сильно варьирует по содержанию хрома (Cr_2O_3 от 1,5 до 29 мас. %). Максимальное количество хрома соответствует 22% минала эсколаита. Интересно, что наиболее хромистые разновидности рубина образуют пластинчатые индивиды в индивидах дяююдаита, а низкохромис-

тый корунд слагает крупные скопления, в которых только краевые и некоторые промежуточные зоны обогащены хромом. Природные рубины обычно характеризуются низкими концентрациями оксида хрома (не более 1–2%). При этом на Урале известны максимально хромистые ру-

бины из мраморов Алабашки (Средний Урал), они содержат около 6–7% Cr_2O_3 или около 4% минала эсколаита. Таким образом, красный корунд из шлаков Ключевского завода отличается переменчивым составом и аномально высокими содержаниями хрома.

Таблица 1

Химический состав рубина (в мас. %) из зеленого шлака

№	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	Сумма
1	0,04	0,20	71,71	26,38	0,02	–	0,07	0,01	0,01	98,45
2	0,01	0,19	71,45	27,47	–	–	0,08	0,02	0,04	99,25
3	–	0,03	90,07	9,81	0,04	–	0,01	0,01	–	99,97
4	0,01	–	92,52	7,37	0,05	0,01	0,01	–	–	99,98
5	–	–	87,30	12,64	0,01	–	0,01	–	–	99,97
6	0,02	–	94,75	4,52	0,01	–	–	–	–	99,30
7	–	0,01	96,48	2,24	–	0,01	–	–	–	98,75
8	0,04	–	96,86	1,49	0,03	–	–	0,01	–	98,43
9	0,01	0,20	69,04	29,12	–	–	0,10	–	–	98,46
10	–	0,20	69,66	29,05	–	–	0,08	–	0,04	99,03
11	0,02	0,11	72,43	26,31	–	–	0,05	0,01	–	98,93
12	–	0,15	71,90	26,89	–	–	0,06	–	–	99,00

Примечание: здесь и далее, анализы сделаны на CAMECA SX 100 (ИГГ УрО РАН, аналитик В. В. Хиллер)

В целом, образование корунда (рубина или, ниже, сапфира) в шлаках металлургических заводов является вполне обычной вещью, особенно при переплавке хромитовых руд, и достаточно часто описывалось в литературе [1, 6 и др.].

Хибонит ($CaAl_{12}O_{19}$) является главным порообразующим минералом черного шлака (до 70 об. %) и слагает уплощенные (пластинчатые, скелетные) зерна размером до 5 см в длину. Визуально в массе шлака выглядит черным, но в тонких сколах просвечивает светло- и темно-коричневым цветом. В шлифе минерал отчетливо делится на три генерации – отдельные удлиненные индивиды без каких-либо включений, более ксеноморфные зерна с большим количеством рудных включений (рис. 3) и отдельные кристаллы инкрустирующие открытые полости.

Первая генерация отчетливо выделяется в шлифе, где прозрачные удлиненные индивиды (размером не более 1–2 мм) окрашены в коричневый цвет и имеют отчетливый плеохроизм от светло-коричневого до оранжево-коричневого. Как уже говорилось выше, никаких включений индивиды не содержат. По данным микрозондового анализа минерал (см. табл. 2, ан. 1–4) характеризуется устойчивым необычным химическим составом и содержит большое количество алюминия (Al_2O_3 79–82 мас. %), магния (MgO 13–15 мас.%) и титана (TiO_2 4–5 мас. %). Из примесей отмечается только марганец (MnO до 0,4 мас. %).

Природных минералов с таким химическим составом мы не обнаружили, но по содержанию глинозема данные анализы относятся к ряду хибонита. Судя по всему, мы имеем дело с синтетическим аналогом магниальной разновидности данного ряда, т.е. минерал является гипотетическим хибонитом-(Mg). Сравнительно недавно в метеорите Альенде, упавшем в Мексике, был установлен хибонит-(Fe) [11], поэтому существование природного магниального члена ряда хибонита очень даже возможно.

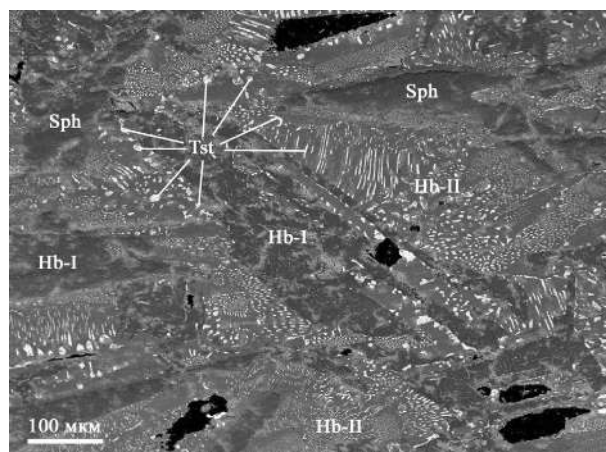


Рис. 3. Общий вид сапфир-хибонитового шлака. Пластинчатые кристаллы «хибонита-Mg» (Hb-I) и сапфира (Sph) обрастают обычным хибонитом (Hb-II) с включениями тистарита (Tst). Черное – открытые полости в шлаке. BSE-изображение, CAMECA SX 100

Таблица 2

Химический состав хибонита и сапфира (в мас. %) из черного шлака

№	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Сумма
«хибонит-Mg»											
1	0,01	4,97	78,54	0,03	0,04	0,29	15,24	0,01	0,03	–	99,15
2	0,01	4,14	80,54	0,01	–	0,30	13,65	0,03	0,03	0,01	98,72
3	0,01	4,12	81,57	0,02	–	0,22	13,04	0,02	0,03	–	99,03
4	0,04	3,85	78,98	0,05	–	0,37	15,19	0,04	0,07	–	98,60
хибонит											
5	0,05	10,84	77,64	0,06	0,03	0,06	1,82	8,35	0,08	–	98,92
6	0,01	11,07	78,08	0,01	0,03	–	1,70	8,31	0,02	–	99,22
7	0,02	9,84	79,60	–	–	–	1,36	8,30	0,01	0,01	99,13
8	0,13	10,19	78,63	0,05	0,03	0,03	1,82	8,35	0,03	0,01	99,26
9	0,01	10,23	78,67	0,06	–	0,09	1,40	8,30	0,03	0,02	98,81
10	0,02	10,09	80,45	0,07	–	0,05	1,64	8,42	0,04	0,01	100,79
сапфир											
11	0,01	3,73	94,96	0,08	–	–	0,18	–	–	–	98,95
12	0,01	3,65	95,37	0,05	0,01	–	0,20	–	–	–	99,28
13	0,01	3,73	95,94	0,05	0,02	–	0,18	0,02	–	–	99,95
14	0,01	3,52	95,97	0,10	–	0,02	0,16	–	–	0,01	99,80
15	0,02	3,38	95,66	0,06	0,02	0,01	0,19	0,04	–	–	99,40

Вторая генерация также отчетливо выделяется в шлифе, только за счет большого количества микровключений тистарита (Ti₂O₃) она выглядит абсолютно черной и только местами просвечивает коричневатым цветом. Эта генерация как бы обрастает первую и по объему резко преобладает над ней (т.е. крупные кристаллы до 5 см сложены второй генерацией обычного нормального хибонита и содержат включения «хибонита-(Mg)» и сапфира). По данным микрозондового анализа минерал (см. табл. 2, ан. 5–10) вполне уверенно определяется как титанистый хибонит и содержит большое количество алюминия (Al₂O₃ в пределах 78–80 мас.%), кальция (CaO в пределах 8.3–8.4 мас.%) и титана (TiO₂ в пределах 10–11 мас.%). Из примесей отмечаются магний (MgO до 1,8 мас.%) и кремнезем (SiO₂ до 0,1 мас.%). Интересно, что в природных хибонитах наряду с примесями титана и магния постоянно присутствует железо [9 и др.] и достаточно часто отмечаются легкие редкие земли [12 и др.]. Полученный нами химический состав минерала сильно напоминает недавно описанный обломочный хибонит из рыхлых отложений Пермского края [8].

Третья генерация хибонита слагает крустификационные структуры в полостях шлака, оставшихся от газовой фазы. Хибонит в полостях слагает мелкие желтовато-коричневые прозрачные кристаллы до 1 мм, как уплощенные в виде шестигранных пластинок, так и изометричные в виде бочкообразных индивидов. При увеличении в кристаллах хорошо различима совершенная

спайность в одном направлении (по базопинаккиду). Бочкообразные кристаллы характеризуются легкими сдвигами относительно спайности, что приводит к ступенчатым и неровным линиям ребер индивидов. Это, скорее всего, связано с механическим двойникованием по базопинаккиду или существованием разных политипов хибонита. В целом морфологию кристаллов хибонита очень удобно рассматривать, т. к. все они имеют золотистое напыление осборнита (TiN) и металлический отблеск.

В целом, хибонит довольно редкий природный минерал из группы магнетоплюмбита и является драгоценным камнем (желтоватой или коричневатой окраски) в силу своей высокой твердости, редкости, прозрачности и дисперсии [10]. Как акцессорный минерал иногда встречается в высоко-градиентных метаморфических породах гранулитовой фации [15 и др.], различных гнейсах и скарнах [14].

Сапфир является второстепенным породообразующим минералом в черном шлаке, образуя включения (или срастания?) в пластинчатом агрегате хибонита. Корунд слагает уплощенные (пластинчатые) зерна размером до 0,5–1 мм в длину или небольшие скопления до 5 мм. Достаточно чистый минерал и не содержит каких-либо включений. В образцах окраска корунда варьирует от бесцветной до синевато-фиолетовой, в шлифе имеет темно-синий цвет и обладает слабым плеохроизмом в синих тонах. По данным микрозондового анализа минерал (см. табл. 2, ан. 11–15)

содержит значительную примесь титана (TiO_2 до 3,7 мас.%) и небольшие количества хрома (Cr_2O_3 до 0,1 мас.%) и магнезия (MgO до 0,2 мас.%), т.е. две последние примеси на уровне фоновых значений. В целом, корунд (сапфир) распространенный минерал в природе, являясь драгоценным камнем первого порядка. При этом он достаточно часто встречается в парагенезисе с хибонитом в земных метаморфических породах [13 и др.].

Шпинель является главным породообразующим минералом в красноватом шлаке, образуя скелетные крестообразные и елочкоподобные кристаллы в стекле зеленоватой окраски. Окраска минерала варьирует от розового до темно-красного цвета. Прозрачен до полупрозрачного, т.е. визуально относится к благородной шпинели. Содержание ювелирного камня достигает 75–80 об.%, за счет чего и появляется красноватая окраска шлака. Кристаллы шпинели в полостях сложены хорошо образованными октаэдрами, реже скелетного облика. Размер индивидов не более нескольких мм, но местами кристаллы достигают 1–1,5 см и образуют автоэпитаксиальные сростки размером до 10 см. По литературным данным [4]

минерал имеет состав обычной шпинели и характеризуется примесями титана, реже хрома. В полостях на кристаллы часто нарастает дендритовидный металлический титан.

Ключевской завод предлагает покупать данные шлаки как огнеупорные изделия для металлургических процессов или в качестве абразивного порошка. На наш взгляд, это крайне редкий случай, когда техногенное образование (т.е. шлаки) практически нацело сложено ювелирными камнями. И мы можем порекомендовать, Ключевскому заводу, использовать для таких шлаков сильно нагретые емкости для слива отходов, чтобы раскристаллизация расплава происходила как можно медленнее, что в свою очередь приведет к формированию крупных и чистых кристаллов корунда (рубина или сапфира), хибонита и шпинели. Вполне вероятно, что подобные шлаки (а точнее их спилы и срезы) пользовались бы высоким спросом у коллекционеров, а какая-то часть ювелирных камней могла бы идти в огранку.

Работа подготовлена при частичной поддержке Комплексной программы УрО РАН (проект 18-5-5-32).

ЛИТЕРАТУРА

1. Белянкин Д. С. Избранные труды. М.: Изд-во АН СССР, 1956. Т. 1. 844 с.
2. Ерохин Ю. В. Минералогия глиноземистого шлака Ключевского завода ферросплавов // Минералогия техногенеза – 2012. Миасс: ИМин УрО РАН, 2012. С. 65–75.
3. Ерохин Ю. В., Берзин С. В. Сапфир-хибонитовый шлак из Ключевского завода ферросплавов // Минералогия техногенеза – 2014. Миасс: ИМин УрО РАН, 2014. С. 70–81.
4. Перепелицын В. А., Рывтин В. М., Коротева В. А., Макаров А. Б., Григорьев В. Г., Гильварг С. И., Абызов В. А., Абызов А. Н., Табулович Ф. А. Техногенное минеральное сырье Урала. Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2013. 332 с.
5. Пленер Ю. Л., Сучильников С. И., Рубинштейн Е. А. Аллюминотермическое производство ферросплавов и лигатур. М.: Металлургия, 1963. 175 с.
6. Потапов С. С., Лютоев В. П., Ракин В. И., Потапов Д. С., Исаев В. А., Прудников А. М., Каздым А. А., Богданов А. Г. Техногенные рубины: генезис, кристалломорфология, спектроскопия // Минералогия техногенеза – 2004. Миасс: ИМин УрО РАН, 2004. С. 6–14.
7. Сорокина Е. С., Каздым А. А., Иоспа А. В., Кривошеков Н. Н., Рассулов В. А. К вопросу о техногенном рубине в шлаках Cr-V производства // Маркшейдерия и недропользование, 2010. № 2. С. 33–35.
8. Сустанов С. Г., Шагалов Е. С. К минералогии алмазоносных пирокластитов Северного и Среднего Урала // Уральская минералогическая школа – 2005. Материалы Всероссийской научной конференции. Екатеринбург: изд-во УГГУ, 2005. С. 149–153.
9. Яковлевская Т. А. Ибонит из Горной Шории // Записки ВМО, 1961. Ч. 90. Вып. 4. С. 458–461.
10. Hainschwang T., Notari F., Massi L., Armbruster T., Rondeau B., Fritsch E., Nagashima M. Hibonite: a new gem mineral // Gems and Gemology, 2010. Vol. 46. № 2. P. 135–138.
11. Ma C. Hibonite- (Fe), (Fe, Mg) $\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$, a new alteration mineral from the Allende meteorite // American Mineralogist, 2009. Vol. 95. P. 188–191.
12. Maaskant P., Coolen J. M. M., Burke E. A. J. Hibonite and coexisting zoisite and clinozoisite in a calc-silicate granulite from southern Tanzania // Mineralogical Magazine, 1980. Vol. 43. P. 995–1003.
13. Rajesh V. J., Arai S., Santosh M., Tamura A. LREE-rich hibonite in ultrapotassic rocks in Southern India // Lithos, 2010. Vol. 115. P. 40–50.
14. Rakotondrazafy M. A. F., Moine B., Cuney M. Mode of formation of hibonite ($\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$) within the U-Th skarns from the granulites of S-E Madagascar // Contributions to Mineralogy and Petrology, 1996. Vol. 123. P. 190–201.
15. Sandiford M., Santosh M. A granulite facies kalsilite-leucite-hibonite association from Punalur, Southern India // Mineralogy and Petrology, 1991. Vol. 43. P. 225–236.

ОСОБЕННОСТИ МАГНЕТИТА И ГЕМАТИТА ОКИСЛЕННЫХ ЖЕЛЕЗИСТЫХ КВАРЦИТОВ

Астахова Ю. М., Жукова В. Е., Лебедев А. Н., Киселев А. А., Некрасова М. А., Сычева Н. А.

ФГБУ «ВИМС» им. Н. М. Федоровского, г Москва

Окисленные железистые кварциты (бедные руды), локализованные в зоне гипергенеза древних метаморфизованных толщ докембрия, являются одним из ведущих геолого-промышленных типов. Наибольшее количество их запасов сосредоточено в месторождениях Курской области, Карелии и Кольского полуострова. Однако бедные руды в большинстве своем характеризуются невысоким качеством. Такие руды обычно являются труднообогатимыми и требуют глубокой минералого-технологической оценки и комплексного изучения состава и строения. Современные минералого-аналитические методы позволяют получать максимально полную информацию о минералах и рудах в целом, а, следовательно, разрабатывать рациональные технологии их обогащения с получением кондиционных концентратов даже из руд, ранее считавшихся небогатимыми.

Важной составляющей при создании современных технологических схем является глубокое изучение вещественного состава руд: определение минерального и элементного состава, текстурно-структурных характеристик (формы и размера зерен и агрегатов, типов сростаний рудных и породообразующих минералов), изучение морфологии, состава и структуры основных рудных минералов, их физических свойств. Для этого применяется комплекс современных минералогических методов анализа.

Железистые кварциты, как правило, характеризуются разнообразием минерального состава, текстурно-структурных особенностей, физических свойств. Они представлены в основном полиминеральными образованиями, в которых рудные минералы (магнетит, гематит, гидроксиды железа), находятся в тесной ассоциации и в различных количественных соотношениях как между собой, так с кварцем, карбонатом, слюдами и другими породообразующими минералами.

Для выявления особенностей изменчивости природных свойств главных рудных минералов и их влияния на технологические свойства руды в целом были изучены мономинеральные фрак-

ции и различные типы сростков магнетита, гематита и гидроксидов железа.

Магнетит и гематит интенсивно преобразованы и перекристаллизованы. В виду таких существенных изменений невозможно четко разделить магнетит и гематит при изучении сростков по классам крупности под бинокулярным микроскопом. В основном распространены агрегаты сложного магнетит-гематитового состава, которые находятся в тесной ассоциации с гидроксидами железа, кварцем и халцедоном.

Магнетит неравномерно мартитизирован и лимонитизирован: вторичной гематитизации подвержены отдельные зерна и практически все агрегаты. В интенсивно гематитизированных агрегатах магнетит присутствует в виде реликтов. Внутри зерен отмечается большое количество каверн (рис. 1, а). Содержание железа в магнетите по данным рентгеноспектрального микроанализа варьирует незначительно от 68,75 % до 71,69 %. Мартитизированный магнетит преобразован практически до полной псевдоморфозы и по составу практически однородный, структурных примесей минерал не содержит.

Гематит также характеризуется весьма низким содержанием железа за счет тонких сростаний с кварцем, гидроксидами железа и включений породообразующих фаз. Содержание железа в гематите по данным микрорентгеноспектрального анализа варьирует в широком диапазоне от 54,65 % (за счет сростаний с гидроксидами железа) до 68,87 %, что связано с одной стороны с замещением его гидроксидами железа, с другой – с тонкими сростаниями с породообразующими минералами. В гематите иногда фиксируются незначительные примеси титана, марганца и ванадия.

Для магнетита и гематита характерен широкий диапазон размеров индивидов. Так, в одних случаях, средний размер магнетита 0,02–0,06 мм, а гематита 0,08–0,1 мм. В других наоборот, размер магнетита варьирует в пределах 0,08–0,1 мм, а гематит 0,04–0,08 мм. Мартитизированный магнетит в основном пред-

ставлен индивидуализированными зернами, а гематит часто встречается в виде сростков мirmekитоподобных зерен дендритно-скелетного, ветвисто-дендритного и другого облика, а также в виде ксеноморфных изометричных зерен размером до 0,2–0,4 мм, интенсивно окисленных и в различной степени замещенных гидроксидами железа (рис. 1, в), иногда с включением реликтов магнетита (рис. 1, б), а также в виде ксеноморфных ячеистых агрегатов. Границы зерен и агрегатов магнетита неровные, зазубренные в результате их коррозии кварцем.

Гидроксиды железа – неравномерно распространены в железистых кварцитах, основная масса сосредоточена в смешанных слоях в виде дисперсных или тонкозернистых образований. Обычно они выполняют трещины и пустоты в породах и рудах, а также избирательно замещают отдельные слои. Гидроксиды железа, как правило, образуют агрегаты столбчатых, пластинчатых, иногда дендритовидных, игольчатых (рис. 1, г) зерен и сферолитовые агрегаты,

Давая общую характеристику особенностей кристалломорфологии и взаимоотношения минералов, следует подчеркнуть их природную неоднородность, как по составу и анатомии сечений, так и по характеру их взаимоотноше-

ний, обусловленных существенным преобразованием за счет тектоники и изменчивости кислотно-щелочных показателей среды в условиях гипергенеза.

В результате проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

- выявленная неоднородность главных рудных минералов (процессы мартитизации, образование гидроксидов железа, различная степень выщелачивания руды) обуславливают изменчивость;
- технологических показателей его обогащения и влияют на качество получаемых продуктов (извлечение, выход концентрата и содержание в нем железа);
- кавернозное строение мартитизированного магнетита и его высокая пористость обуславливают повышение хрупкости, снижение плотности минерала, что отрицательно влияет на магнитное обогащение, приводя к увеличению выхода тонкого класса, засорению концентрата породообразующими минералами вследствие флокуляции частиц;
- существенный разброс значений размеров зерен магнетита и гематита предопределяет снижение эффективности различных методов сепарации ввиду образования флокул и шламов при переизмельчении магнетита;



Рис. 1. Особенности кристалломорфологии и характер взаимоотношения минералов, РЭМ: а – мартитизированный кристалл магнетита в тонкозернистой матрице гидроксидов железа и кварца; б – мартитизированный кристалл магнетита в окружении кристаллов кварца; в – развитие гидроксидов железа по поверхности кристаллов гематита; г – тонко-игольчатые агрегаты гидроксидов железа

– наличие кварца и халцедона в тесном сростании с магнетитом и гематитом влияет на процессы дезинтеграции и раскрытия минералов. В то же время кварцевый состав нерудной части, при высокой степени раскрытия, повышает эффектив-

ность применения гравитационных и флотационных методов обогащения.

За неоценимую помощь в написании данной статьи, советы и поддержку авторы выражают искреннюю благодарность д.г.-м.н. профессору Пирогову Б. И. и к.г.-м.н. Быстрову И. Г.

СФЕНИТОВЫЕ РУДЫ – СЫРЬЕ ДЛЯ РЕАЛИЗАЦИИ ТЕХНОЛОГИИ ТИТАНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Николаев А. И., Самбуров Г. О., Киселев Ю. Г., Герасимова Л. Г.

ИХТРЭМС КНЦ РАН, г. Анапты, nikol_ai@chemy.kolasc.net.ru

Несмотря на то, что по запасам титанового сырья Россия находится на втором месте в мире, добыча и переработка его практически не осуществляется. Исключение составляет лопарит, переработку около 10 тыс. т / год которого проводят на предприятии АО «СМЗ» (г. Соликамск) с получением титановой губки, концентратов РЗЭ и соединений редких металлов [1]. Расширение масштабов освоения титановых месторождений сдерживается по многим причинам, и в первую очередь, из-за низкой заинтересованности государственного и частного капитала.

В данной статье речь идет о современном состоянии и перспективах получения и переработки титаносодержащих концентратов, в частности сфенового, выделяемого из техногенных отходов обогащения хибинских апатит-нефелиновых руд. В ИХТРЭМС КНЦ РАН этой проблемой занимаются уже несколько десятков лет. Опубликовано множество научных статей и монографий, защищено более 10 диссертаций. Все полученные данные подтверждают целесообразность использования сфенового концентрата для получения широкой номенклатуры функциональных материалов, в том числе двойного назначения [2–5]. Среди наиболее перспективных и востребованных на рынке продуктов следует отметить атмосферостойкие и декоративные пигменты, наполнители композиционного состава, нетоксичные титановые дубители, высокоэффективные сорбенты для очистки жидких и твердых отходов от радионуклидов и токсичных веществ. Несмотря на хорошую изученность процессов переработки сфенового концентрата и успешную их проверку в опытно-промышленном масштабе работы по внедрению в настоящее время приостановлены, что связано

с прошедшей в 2016 г на АО «Апатит» оптимизацией основного производства, которая привела к фактическому закрытию цеха по получению и переработке сфенового концентрата, ввиду их малой востребованности на рынке и одновременно непрофильности такой продукции для предприятия.

В настоящее время нами прорабатываются новые направления, которые позволили бы с наименьшими затратами для АО «Апатит», получать сырье для малотоннажных видов перечисленных выше продуктов. В частности, внимание привлекают так называемые апатит-сфенитовые руды, включающие сфенитовые гнезда (линзы) с высоким содержанием сфена от 40 до 80 % при среднем его содержании в апатит-нефелиновых рудах около 3 %. Для получения 5 тыс. т сфена из такой руды по традиционной схеме необходимо переработать более 150 тыс. т нынешних хвостов обогащения апатит-нефелиновых руд. Выход сфена в схеме комплексного обогащения типичных руд на ОПУ «Пигмент» не превышает 10 %, а по предварительной оценке для сфенитов извлечение возможно повысить до 80 %.

Объектом наших исследований была партия сфенитовых руд (примерно 1 т), отобранная из руды месторождения Коашва. В задачу исследований входило:

- определение условий обогащения сфенитовой руды;
- проведение радиационной оценки руды;
- химическая очистка руды от нефелина и апатита;
- сернокислотное разложение очищенной руды с выделением титановой соли.

На первом этапе проводили измельчение сфенитовой руды с помощью лабораторной щековой дробилки типа ДЛЩ 80–150. Раздробленный ма-

териал пропускали через сито 2,5 мм. При этом получали 2 фракции: более 2,5 мм – 20% от общей массы и менее 2,5 мм – 80%. Содержание основных компонентов в руде приведено в табл. 1. Химические эксперименты проводили с фракцией руды менее 2,5 мм.

Таблица 1
Содержание титана и кислоторастворимых примесей в руде

Сфенитовая руда	Содержание, масс. %		
	TiO ₂	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃
Общая фракция	20.46	5.57	5.01
фракция +2.5мм	16.20	6.82	6.36
фракция – 2.5 мм	24.71	4.32	4.69

Одной из нежелательных минеральных примесей в апатит-нефелиновых и –сфенитовых рудах является перовскит из-за присутствия в нем радионуклидов ториевого и уранового рядов. Содержание тория в кристаллической решетке перовскита составляет до 0.1 мас.% и урана до 0.03 мас.%. На обогатительном переделе перовскит концентрируется в сфеновом концентрате из-за отсутствия контрастных свойств у сфена и перовскита [6]. Поэтому при решении вопроса о возможности вовлечении в переработку сфенитовой руды проводили радиационную оценку, полученных фракций при дроблении руды. Были проанализированы используемые в работе образцы: 1 – сфенитовая руда после дробления (светлая тонкая фракция менее 2,5 мм), 2 – сфенитовая руда после дробления (темная крупная фракция 2,5–5 мм); результаты приведены в табл. 2.

Таблица 3

Радиационно-гигиеническая характеристика апатит-нефелин-сфеновых руд Хибинских месторождений

№ п/п	Наименование пробы (рудник)	Активность радионуклидов, Бк/кг			A _{эфф} Бк/кг	Класс по НРБ-99
		К-40	Ra-226	Th-232		
1	Центральный Расвумчорр (Центральный рудник)	1538	30	20	190±20	I
2	-«-	840	25	13	110±15	I
3	-«-	1220	36	50	205±20	I
4	-«-	850	141	498	865±95	III
5	Коашва (Восточный рудник)	140	26	49	105±10	I
6	-«-	420	<30	48	110±30	I
7	-«-	700	38	65	180±30	I
8	Кукисвумчорр (Кировский рудник)	245	33	55	125±15	I
9	-«-	145	36	44	105±10	I
10	Юкспор (Кировский рудник)	1320	18	14	150±15	I
11	-«-	580	40	53	160±20	I
12	Перовскит*	–	–	–	7005±980	IV

* Мономинеральная фракция перовскита из апатит-нефелиновых руд Хибин

Химическая очистка сфенитовой руды

При очистке из руды удаляются кислоторастворимые минералы, в частности апатит и нефелин. Первый вариант очистки подразумевал

Таблица 2
Радиационно-гигиенические характеристики образцов сфенитовой руды (месторождение Коашва) *

№ образца	Удельная активность, Бк/кг						A _{эфф} Бк/кг	
	Ra-226	U _{Ra} **	Th-232	U _{Th}	К-40,	U _К	A _{эфф}	U _{Aэфф}
1. фракция руды менее 2,5 мм	36	8	42	9	336	28	121	14
2. фракция руды 2,5–5мм	41	8	31	9	689	32	143	15

* значения удельных активностей и абсолютных погрешностей определения рассчитаны в соответствии с ГОСТ 30108–94

** абсолютная случайная составляющая неопределенности измерений

Даже с учетом неопределенности измерений все показатели A_{эфф} значительно ниже 370 Бк/кг. Согласно п. 5.2 СанПиН 2.6.1.2800–10, эти продукты относятся к I классу материалов содержащих природные радионуклиды (мощность амбиентного эквивалента дозы гамма излучения 0.07 мкЗв/ч). Обращение с минеральным сырьем и материалами I класса в производственных условиях осуществляется без ограничений по радиационному фактору.

Для сравнения использовали данные радиационной оценки традиционных руд эксплуатируемых рудников с содержанием сфена в 10–25 ниже, чем в сфениновых рудах, и перовскита выделенного из апатит-нефелиновых руд (табл. 3).

проведение процесса без нагревания с использованием кислоты с концентрацией 100 г/л H₂SO₄ [7]. По второму варианту руду сначала обрабатывали без нагревания, затем осадок отделяли

от жидкой фазы и вновь обрабатывали серной кислотой 80–100 г/л H_2SO_4 . В табл. 4 приведены условия экспериментов и состав полученного концентрата.

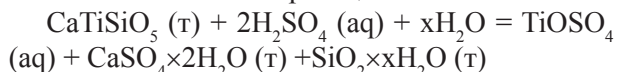
Таблица 4
Условия и результаты химической очистки сфенитовой руды

№ оп	Условия эксперимента	Содержание контролируемых компонентов после очистки, масс. %		
		TiO ₂	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅
1	H ₂ SO ₄ –80 г/л, T: V _ж =1:3, 4ч, без нагревания	29.5	0.97	4.23
2	H ₂ SO ₄ –80 г/л, T: V _ж =1:4, 3ч, t–50 °С	30.5	0.41	2.05
3	1 стадия – условия оп.1; 2 стадия – H ₂ SO ₄ –100г/л, T: V _ж =1:4, 3ч, t– 50 °С	32.0	0.25	1.25

Судя по полученным результатам, процесс очистки целесообразно проводить в две стадии: 1 – без нагревания, когда растворяется нефелин, для удаления апатита подходят условия стадии 2 – при нагревании (45–50 °С) в режиме перемешивания при соотношении жидкой и твердой фазы 1:4 и концентрация серной кислоты 100 г/л. Проведение процесса в одну стадию при нагревании приводит к образованию неустойчивого к гелеобразованию фильтрата.

Сернокислотное разложение очищенной руды

Очищенную руду (см. оп. 3 табл. 4) измельчали в шаровой мельнице, соотношение шаров к загружаемой твердой массе 5:1. Время помола составляло 12 часов. Из измельченного продукта отделяли две фракции с размером частиц менее 40 мкм и 40–70 мкм, которые использовали для проведения экспериментов. Реагентом для вскрытия была серная кислота с концентрацией 600 г/л H_2SO_4 , температура 114 °С с выдержкой при перемешивании 7–8 ч [8]. Соотношение T: V_ж=1:3 и T: V_ж=1:4. Процесс разложения протекает по химической реакции:



Титан из сфена выщелачивается в жидкую фазу, а сульфат кальция и кремнезем образуют осадок. Степень извлечения титана рассчитывали по формуле [9]:, где S – степень извлечения титана,%; a – количество TiO₂ в жидкой фазе в конце процесса, г; b – количество TiO₂ в фильтрате после промывки твердого остатка от вскрытия, г; c – количество TiO₂ в исходном концентрате, г.

Полученные данные представлены в виде графика на рис. 1. Степень извлечения титана в жидкую сернокислотную фазу из частиц менее 40 мкм составляла 85% при T: V_ж = 1:4 и 60% при использовании более крупной фракции 40–70 мкм. При уменьшении расхода исходной кислоты до T: V_ж = 1:3 степень извлечения титана из фракции 40–70 мкм падает до менее 25%.

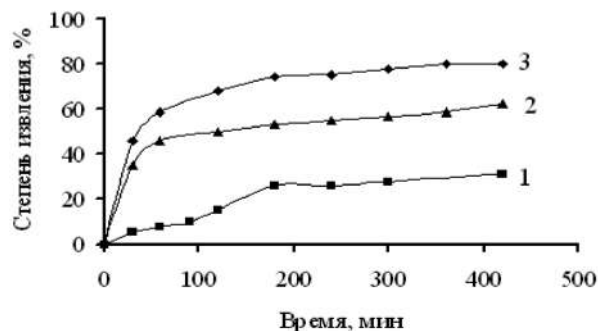


Рис. 1. Зависимость степени извлечения титана от дисперсности частиц сфена и расхода серной кислоты. 1 – частицы более 40 мкм, T: V_ж = 1:3; 2 – частицы более 40 мкм, T: V_ж = 1:4; 3 – частицы менее 40 мкм, T: V_ж = 1:4

При разложении сфена был получен титансодержащий раствор с концентрацией, г/л: TiO₂ – 90, H₂SO₄ – 512.

Выделение титановой соли из титансодержащего раствора

Кристаллизация титановых солей из сульфатных растворов происходит при их пересыщении, что вызывает массовое формирование твердой фазы [10]. В известных работах пересыщение системы при кристаллизации аммоний титанил сульфата – (NH₄)₂TiO(SO₄)₂·H₂O (СТА) из титановых растворов достигается добавкой высаливающего реагента в виде кристаллического сульфата аммония [11]. В этих условиях образование титановой фазы идет по реакции: TiOSO₄ (ж) + (NH₄)₂SO₄ (т) + H₂O = (NH₄)₂TiO(SO₄)₂·H₂O (т).

Высокая кислотность исследуемых растворов – 400 г/л $H_2SO_{4\text{своб}}$, обеспечивает высокую стабильность системы, за счет того что титан (IV) находится преимущественно в виде мономерных комплексов сульфатооксотитана (IV). Расход сульфата аммония должен соответствовать количеству, необходимому на связывание титана (IV) в виде СТА и на создание определенного солевого фона в системе – 170–200 г/л (NH₄)₂SO_{4\text{своб}}}. По данным химического анализа полученных солей и данным потери веса при их термолитизе рассчитан состав титановой фазы – (NH₄)₂TiO(SO₄)₂·0.2H₂SO₄·0.89H₂O – табл. 5.

Таблица 5
Характеристика титановой соли

Химический анализ соли, масс. %				Данные по потере веса, масс. %		
TiO ₂	NH ₄ ⁺	SO ₄ ²⁻	H ₂ O	до 205 °С	до 430 °С	до 620 °С
20.2	9.1	54.92	15.78	9.1	14.8	55.7

Таким образом, показано, что достаточно часто встречающиеся при добыче апатит-нефелиновых руд сфенитовые гнезда (линзы) с высоким содержанием сфена пригодны для производства малотоннажных титансодержащих

функциональных материалов. Обогащение сфенитовых руд с выделением сфенового концентрата можно значительно упростить по сравнению с традиционной схемой. При этом выход сфена многократно возрастает. При химической переработке такого концентрата по серноокислотной схеме получена титановая соль, которая является товарным продуктом – минеральным дубителем в кожевенном производстве и одновременно сырьем для получения других функциональных материалов, востребованных на рынке химической продукции.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Мурманской области в рамках научного проекта № 17-43-510977.

ЛИТЕРАТУРА

1. Николаев А. И., Ларичкин Ф. Д., Глушенко Ю. Г. и др. Титан и его соединения. Апатиты. Изд-во КНЦ РАН. 2001. 152 с.
2. Герасимова Л. Г., Скороходова О. Н. Наполнители для лакокрасочной промышленности. М.: Издательство ООО «ЛКМ-пресс», 2011. 237 с.
3. Герасимова Л. Г., Маслова М. В., Николаев А. И. Исследование неравновесных химических процессов технологии минерального сырья. М.: ООО «Издательство ЛКМ-пресс» 2014. 232 с.
4. Николаев А. И. Переработка нетрадиционно титансодержащего сырья Кольского полуострова. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН. 1990. 101 с.
5. Федоров С. Г., Николаев А. И., Герасимова Л. Г. и др. Химическая переработка минеральных концентратов Кольского полуострова. Апатиты. Изд-во КНЦ РАН. 2003. 186 с.
6. Николаев А. И., Петров В. Б., Мельник Н. А. и др. Исследование состава и радиационных характеристик сфенового концентрата из апатит-нефелиновых руд Хибинских месторождений // Цветная металлургия. 2005. № 11. С. 37–46.
7. Лазарева И. В., Герасимова Л. Г., Маслова М. В., Охрименко Р. Ф. Взаимодействие сфена с раствором серной кислоты // ЖПХ. 2006. Т. 79, № 1. С. 18–21.
8. Герасимова Л. Г., Шукина Е. С., Маслова М. В. Технология сфенового концентрата с получением титановых солей // Химическая технология. 2008. № 4. С. 25–29.
9. Шукина Е. С. Исследование и разработка технологии титановых дубителей из сфенового концентрата. Автореферат дисс. канд.техн. наук. Апатиты, 2013. 27 с.
10. Мелихов И. В. Пути использования кристаллизации для получения твердых продуктов с заданными свойствами // Химическая промышленность. 1997. № 7. С. 488–500.
11. Мотов Д. Л. Физикохимия и сульфатная технология титано-редкометалльного сырья. Апатиты. Изд-во КНЦ РАН. 2002. Ч. 2. 163 с.

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДОВ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МИНЕРАЛОВ-ХРОНОМЕТРОВ ИЗ ГОРНЫХ ПОРОД ДЛЯ ИЗОТОПНОГО ДАТИРОВАНИЯ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Юсупов Т. С., Травин А. В., Юдин Д. С., Новикова С. А., Шумская Л. Г., Кириллова Е. А.

ИГМ СО РАН, г. Новосибирск

Изотопное датирование геологических процессов связано с выделением мономинералов-хронометров из горных пород различного генезиса и последующих изменениях в процессах геологических преобразований. Получение мо-

номинеральных продуктов относится к важному разделу минералогических, геохимических и технологических исследований, основы сепарации минералов изложены в специальной литературе [1–3].

Считается, что около 40% ошибок аналитических данных определяется погрешностями процессов пробоподготовки, поэтому совершенствование методов извлечения, особенно измельчительных процессов является важной методической задачей [1].

Для широко используемого в 50-е годы прошлого столетия калий-аргонового датирования минералами-хронометрами служили глауконит, слюды, а в отдельных случаях валовые пробы горных пород. В этот период начал внедряться флотационный метод выделения мономинеральных фракций и оригинальные центробежные приборы [4–6]. В настоящее время достигнут большой прогресс в изотопном датировании, используются Ar-Ar, U-Pb, Sa-Nb методы датирования и их модификации, расширился круг используемых минералов за счет основных породобразующих образований оливинов, ортопироксенов, клинопироксенов, плагиоклазов и других. Начинают использоваться такие минералы как флогопит, турмалин, сфалерит, вольфрамит, касситерит, пирит, пирротин, пентландит и их смеси [7, 8].

Выделение указанных минералов представляет собой вполне реальную задачу, хотя получение некоторых из них, например, сульфидов часто требует использования комбинированных методов их сепарации, включая флотацию.

Предстоит дальнейшее повышение мономинеральности с использованием различных физических методов, в частности метода «страт», в котором применяются органические жидкости бромформ и диметидформамид, изодинамические поля повышенной магнитной напряженности и другие. Внедрение данных методик дает возможность повысить степень мономинеральности до 99% и выше, что очень важно для изотопного датирования [9, 10].

Основным минералом Ar-Ar датирования служит циркон, реже моноцит и бадделеит, при их выделении следует учитывать минералогические особенности, степень однородности и дефектности объектов [11].

Одной из наиболее сложных задач при выделении минералов является раскрытие их из состояния срастания с другими слагаемыми пород, что традиционно достигается измельчением геоматериалов. Особенно трудно раскрываются в тонковкрапленных объектах цирконы с размерами порядка 10 мкм и менее, их истираемость приводит к потере минерала со шламовыми

фракциями [12]. Поэтому для датирования выбираются объекты со сравнительно крупными включениями циркона, в то время как порода с микронной вкрапленностью минерала остается за пределами исследований.

Ряд исследователей, в частности Р. Маккензи [13], Э. К. Герлинг [14] показали, что наряду со значительными структурно-химическими изменениями имеет место и некоторая потеря радиогенного аргона, поэтому механическое истирание при подготовке пород к геохронологическому датированию считают неприменимым. Вместе с тем механическое диспергирование остается основным методом раскрытия сросшихся минералов, задача состоит в обосновании таких процессов механических воздействий, которые бы минимизировали искажения структуры и химического состава и исключали потери аргона.

Нашими многолетними работами по изучению состава и свойств минералов различных классов в тонкодиспергированном состоянии наряду с глубоким структурно-химическим преобразованием показано резкое повышение реакционной способности веществ, что позволяет совершенствовать процессы переработки руд и их продуктов [15]. Наиболее эффективным средством дефектообразования оказалось использование высокоэнергетических планетарных мельниц, в частности типа М-3. Принцип их действия аналогичен широко распространенным в аналитической практике мельницам фирмы Фрич, также отличающимся повышенной энергонапряженностью.

Представляют интерес ранее полученные результаты по влиянию тонкого измельчения в мельнице М-3 на миграцию аргона в мусковите и флогопите [16]. Высокоэнергонапряженное измельчение вызывает глубокие структурные изменения в минералах. При этом содержание Ar^{40} после 1 мин. диспергирования в мусковите снижается на 30%, а после 10 мин помола данный компонент исчезает полностью. Структура флогопита еще более интенсивно теряет аргон – после 1 мин. пребывания минерала в мельнице значение этого показателя снижается на 55%, а в результате 5 мин. обработки газ вообще не фиксируется. Поведение радиогенного аргона в этой работе не исследовалось.

С целью снижения дефектности и сохранности минеральных структур при механических воздействиях выполнены исследования измельчения в дезинтеграторе со свободным разрушающим ударом [17, 18].

В практике переработки минерального сырья все большее внимание уделяется дробилкам и мельницам центробежно-ударного действия. Разрушение материала происходит в результате удара частицы, движущейся с высокой скоростью, о неподвижную плиту (броню), в результате чего измельчение во многом происходит по трещинам и границам сростаний минералов за счет внутренних напряжений. Однако в подобных устройствах разрушение представляет собой единичный акт, ограничивающий эффект измельчения.

В дезинтеграторах количество ударных воздействий в десятки раз больше, что определяет высокую степень сокращения крупности материала. Дезинтегратор представляет собой агрегат, состоящий из двух входящих один в другой барабанов, каждый барабан имеет собственный привод (рис. 1, а). На вмонтированном в барабан диске установлено несколько рядов бил (пальцы). Барабаны вращаются в противоположных направлениях. Особенности движения и разрушения материала даны на рис. 1, б.

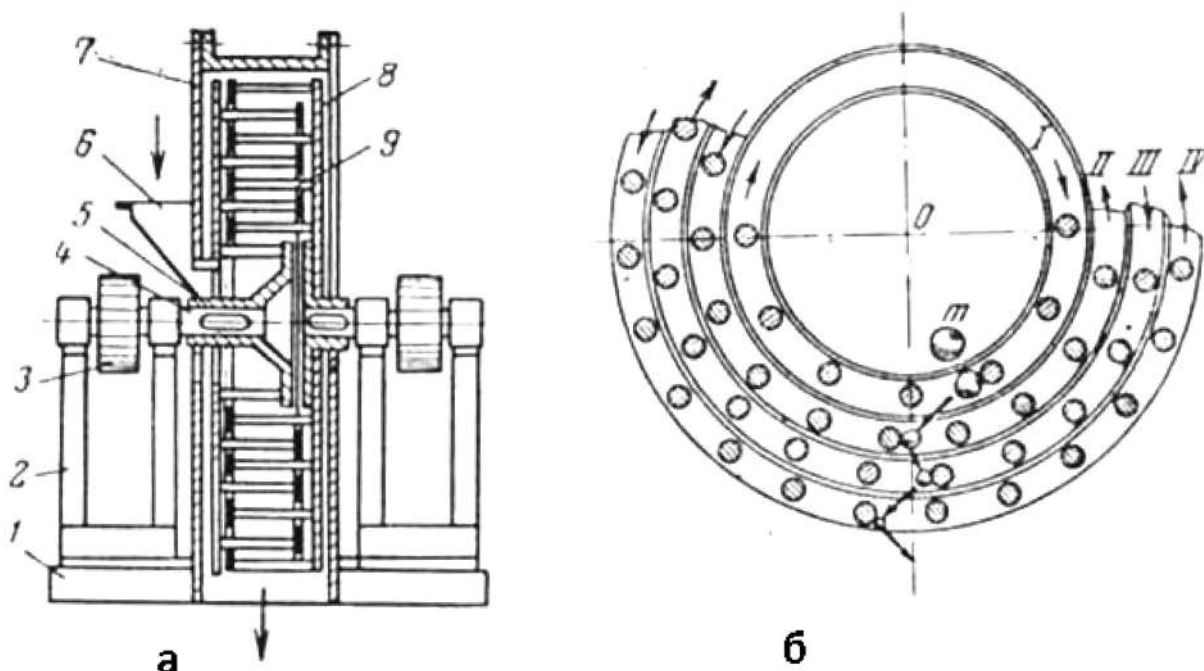


Рис. 1. Схема устройства дезинтегратора и движения материала между билами. а: 1 – статнина, 2 – стойки с подшипниками, 3 – шкив, 4 – вал, 5 – ступица, 6 – приемная воронка, 7 – кожух, 8 – диск, 9 – била; б: схема движения материала в дезинтеграторе

Поступившая в дезинтегратор частица *m*, перемещаясь от центра к периферии многократно ударяется о била и разрушается. Разрушение начинается при столкновении частицы с билами первого (внутреннего) ряда бил. При этом частица отбрасывается по касательной к окружности вращения этого ряда и сталкивается с идущими навстречу билам второго ряда и так далее. Чем выше скорость вращения барабанов и больше рядов и бил на диске, тем выше скорость вращения частиц и энергия удара частиц о била, позволяющих разрушать частицы по микротрещинам, межминеральным границам и даже отдельным дефектам структуры. В этом оригинальность и преимущества дезинтеграторного процесса.

На примере различных типов руд показаны существенные преимущества ударного разрушения пород, состоящего в раскрытии сростков

по плоскостям сростаний с минимальным переизмельчением. Практически почти полностью освобождаются из сростаний минералы с крупностью породы 15–10 мкм и даже менее.

В данной работе представлены результаты ударной дезинтеграции геоматериалов перед изотопным датированием. Объектом исследования был выбран альбит, выделенный из литиевого пегматита Завитинского месторождения Забайкалье (рис. 2).

Перед аналитическими работами раскрытие минеральных сростков пегматита – сподумена, кварца, альбита и других осуществлялось измельчением в дезинтеграторе DEZI-II, в ряде опытов для сравнительного анализа использовалось тонкое диспергирование в мельнице М-3 в водной среде при соотношении $M_{\text{пробы}}: M_{\text{шаров}} = 1: 20$ в течение 1 и 5 мин.

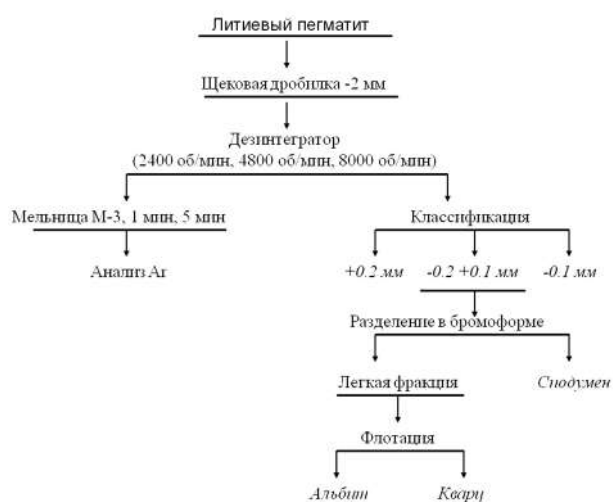


Рис. 2. Схема подготовки минерала к исследованиям

Рентгенофазовые определения выполнялись на приборе Дрон-4, а химический состав на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM 6380LA и микроанализаторе Jxa – 8230, изотопный состав образца после нейтронного облучения определялся на многоколлекторном масс-спектрометре Argus (Англия).

На рентгенограмме альбита, измельченного в дезинтеграторе при выбранных скоростях ударных воздействий фиксируется наряду

с уменьшением интенсивности ряда рефлексов (d 6,405; 3,354; 2,966; 2,864) существенный рост интенсивности некоторых характеристичных рефлексов. Для $d = 3.196$ этот показатель возрастает с 3318 до 4161 отн. ед., а для $d = 3.776$ более чем в 2 раза (табл. 1). Полученные данные свидетельствуют о большей сохранности структуры минерала при дезинтеграторной обработке.

Согласно данным рентгенофазового анализа проба полевого шпата содержала небольшое количество кварца, поведение которого также зависит от условий измельчения, но картина несколько иная. На рентгенограммах проб диспергированной в дезинтеграторе и мельнице М-3 наблюдается увеличение интенсивности рефлексов кварца по сравнению с исходной пробой, помол которой был выполнен в виброистирателе конструкции Механобра при длительности 15 мин. (табл. 2).

Таким образом, в процессе дезинтеграторной обработки происходит более полное раскрытие кварц-альбитовых сростков, что приводит к их значительной индивидуализации. Процесс обработки в М-3 сопровождается как существенным уменьшением размера частиц, так и начавшимся процессом структурных нарушений полевого шпата.

Таблица 1

Интенсивности рентгеновских рефлексов альбита после обработки в различных измельчителях

Углы отражения, $2\theta^\circ$	Межплоскостные расстояния, $d, \text{Å}$	Интенсивность рефлексов, отн. ед.		
		Исходный образец	Образец, подвергнутый обработке в М-3	Образец, подвергнутый обработке в дезинтеграторе
13.83	6.405	187	115	126
15.03	5.899	–	50	–
15.83	5.599	–	42	–
22.05	4.038	332	332	293
23.57	3.776	705	464	1536
24.26	3.354	542	432	430
27.93	3.196	3318	1683	4161
30.15	2.966	402	317	292
30.50	2.932	–	337	402
31.25	3.864	283	187	174
35.01	2.564	206	206	280

Таблица 2

Интенсивности рентгеновских рефлексов кварца после обработки в различных измельчителях

Углы отражения, $2\theta^\circ$	Межплоскостные расстояния, $d, \text{Å}$	Интенсивности рефлексов, отн. ед.		
		Исходный образец	Образец, подвергнутый обработке в М-3	Образец, подвергнутый обработке в дезинтеграторе
20.82	4.268	62	121	402
26.65	3.347	177	440	1151
36.54	2.460	104		157

Структурные особенности и возраст альбита ввиду того, что $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -датирование осуществлялось только на материале измельченной пробы (фракция 0.10–0.25 мм), в качестве исходного (эталонного образца) с $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -спектром которого сравнивались результаты датирования других образцов, был выбран альбит, измельченный в наиболее щадящем режиме – в дезинтеграторе при наименьшей скорости оборотов (2400 об/мин). В $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -спектре альбита, измельченного этим способом, выделяется четкое плато с возрастом 127.5 ± 1.3 млн лет, что целиком согласуется с ранее полученной U-Pb датировкой цирконов – 129.6 ± 2.7 млн лет. Следовательно, использование альбита, измельченного в дезинтеграторе при 2400 об/мин, в качестве образца сравнения является корректным.

Вещественные характеристики альбита, измельченного различными способами

В монофракции альбита, измельченного в дезинтеграторе при 2400 об/мин, преобладают обломки (частицы) размером ~ 100×200 и 200×200 мкм. Они разбиты немногочисленными трещинами на крупные блоки размером 35×35 до 150×150 мкм (в среднем ~ 50×50–75×75 мкм), которые слагают 75–95 объемных % частицы. Густая сеть трещин (расстояние между трещинами 3–20 мкм) обычно локализуется во внешней зоне частиц. Альбит однороден по составу и стабильно содержит K_2O – 0.12–0.22 мас.% (табл. 3).

В монофракции альбита, измельченного в дезинтеграторе при 4800 об/мин, преобладают частицы размером ~ 100×200–200×200 мкм, изредка их размер достигает 300×300 мкм. Характер трещиноватости – такой же как в альбите предыдущей пробы. Состав и структурные характеристики также не изменились.

В монофракции альбита, измельченного в дезинтеграторе при 8000 об/мин, преобладают частицы размером 100×200 мкм. Они преимущественно разбиты отдельными трещинами на блоки размером 50×50–100×150 мкм (редко 2020–40×40 мкм). Иногда внешние зоны частиц разбиты густой сетью трещин (расстояние между трещинами 3–10 мкм). Состав и структурные характеристики идентичны таковым альбита предыдущих образцов.

В монофракции альбита, активированного в планетарной мельнице (время активации 5 мин., М пробы: М мелющих тел=1:20), преобладают частицы <3 мкм, редко до 5 мкм. В силу

мельчайших размеров частиц определить их состав методами микрозондового анализа невозможно. На дифрактограмме альбита из образца, комбинированного измельчения в сухом и водном режимах происходит уменьшение интенсивности и небольшое увеличение полуширины пиков по сравнению с дифрактограммой альбита, ранее рассмотренного.

Монофракция альбита, активированного в М-3 в водной среде в течение 5 мин., представлена частицами размером 1–5 мкм, состав которых определить методом микрозондового анализа также не удалось. Характер пиков на дифрактограмме альбита (уменьшение интенсивности и увеличение полуширины) свидетельствует об еще большем увеличении степени дефектности и уменьшении размеров областей когерентного рассеивания в структуре минерала.

В монофракции альбита, измельченного в М-3 в воздушной и водных средах, размер частиц достигает 10 мкм, в среднем составляя 2–5 мкм. В силу мельчайших размеров частиц определить их состав методом микрозондового анализа невозможно. Степень изменения структуры альбита (увеличение степени дефектности и уменьшение размеров областей когерентного рассеивания) максимальная.

Таблица 3

Представительные микрозондовые анализы альбита, измельченного в дезинтеграторе при различных оборотах

Режим измельчения	Компонент	мас. %					
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Total
2400 об/мин	с	68.58	19.42	0.04	11.46	0.17	99.68
	с	68.30	19.55	0.06	10.98	0.16	99.07
	с	68.32	20.01	0.05	10.92	0.12	99.44
	г	68.43	19.88	0.06	10.50	0.13	99.01
	с	68.43	19.94	0.05	10.53	0.15	99.12
	г	68.57	19.90	0.11	10.66	0.16	99.41
4800 об/мин	с	68.55	19.43	0.05	11.52	0.20	99.75
	г	68.38	19.71	0.07	11.52	0.18	99.87
	с	68.33	19.99	0.07	11.28	0.14	99.81
	г	68.06	19.86	0.07	10.90	0.13	99.04
	г	68.22	19.83	0.07	10.82	0.12	99.09
	с	68.58	19.52	0.07	11.60	0.16	99.98
	г	68.58	19.47	0.05	11.37	0.15	99.62
	с	68.38	19.60	0.07	10.96	0.17	99.19
8000 об/мин	г	68.61	19.74	0.04	10.62	0.22	99.26
	с	68.18	19.89	0.07	10.72	0.13	99.04
	г	68.43	19.93	0.07	10.84	0.13	99.42
	с	68.25	19.82	0.12	11.04	0.21	99.46
	г	68.69	19.93	0.12	10.79	0.19	99.72
	с	68.30	19.92	0.09	10.85	0.14	99.30
	г	68.12	19.93	0.10	10.69	0.17	99.04

Как следует из приведенного графика определения возраста альбита (рис. 3) доля выделенного ^{39}Ag в результате ударных воздействий не превышает 2,5%, что вполне допустимо. Интегральный возраст образцов альбита, полученных при различных интенсивностях удар-

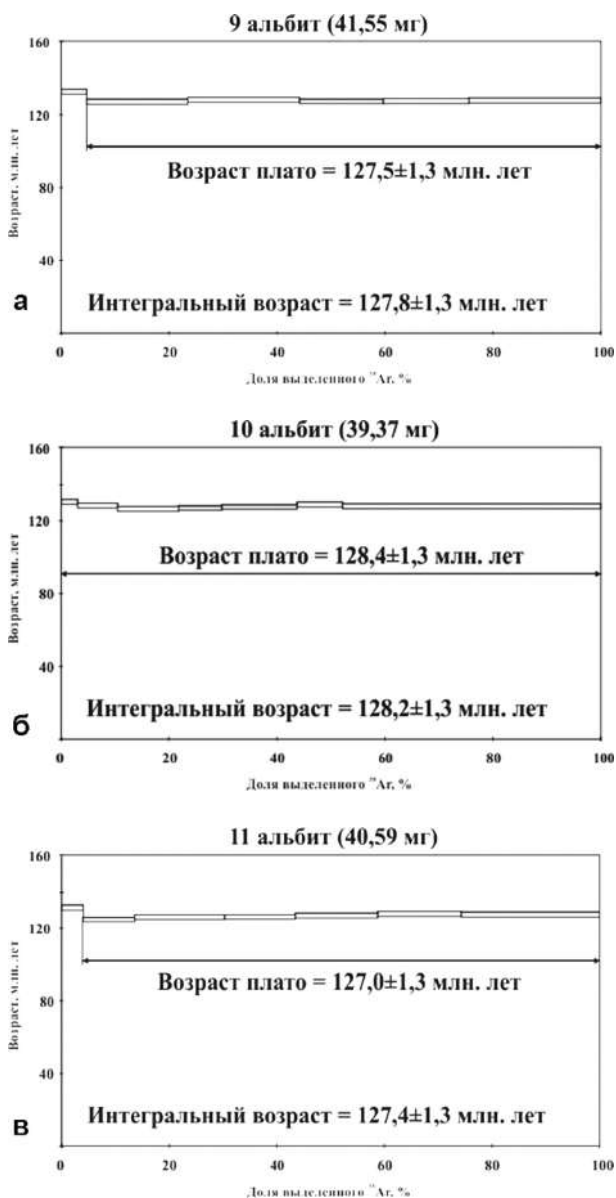


Рис. 3. Возраст альбита после ударного разрушения в дезинтеграторе: а – при $n = 2400$ об/мин; б – при $n = 4800$ об/мин; в – при $n = 8000$ об/мин

Заключение

Выполненные исследования показывают, что ударное измельчение в дезинтеграторе является оптимальным методом пробоподготовки пород перед изотопными исследованиями с целью определения возраста, не вызывающем значительных изменений в химическом составе и структуре минералов.

ных воздействий в дезинтеграторе, составил 127–128,4 млн лет. Потеря ^{40}Ag в пробах, измельченных в мельнице М-3 в течение 1 мин. достигла 30%, а в течение 5 мин. порядка 50%, что исключает использование планетарных мельниц при пробоподготовке (рис. 4).

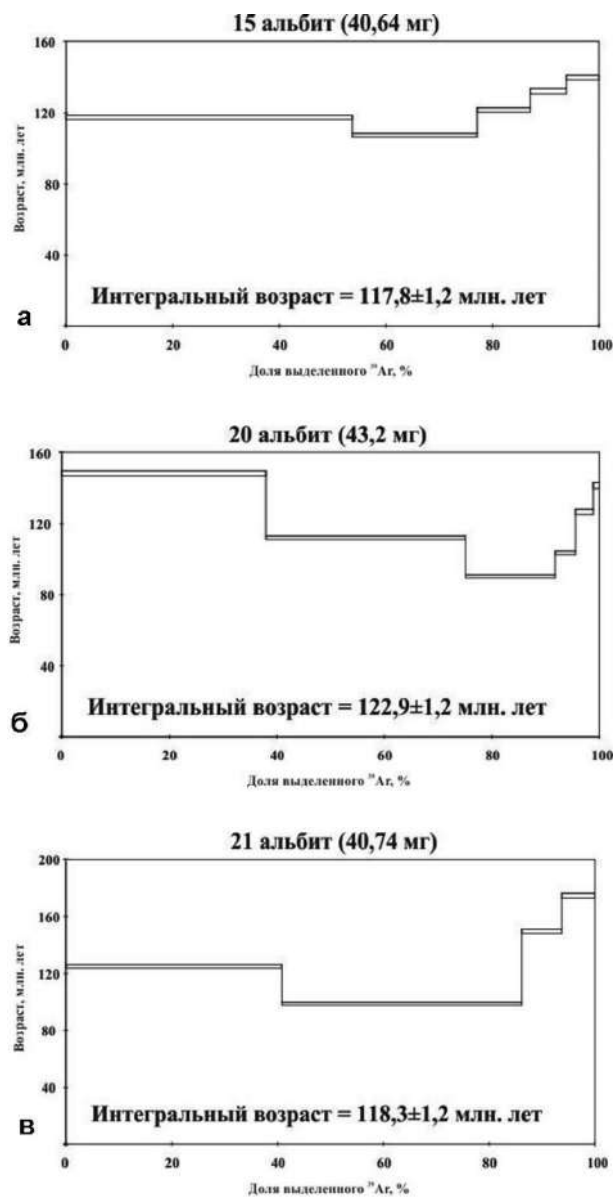


Рис. 4. Возраст альбита после раздавливающе-истирающего измельчения в мельнице М3 при 40g: а – сухое измельчение, б – водное измельчение, в – комбинированное измельчение

В дальнейшем планируется использование для указанных целей более компактных измельчителей ударного действия, например, немецкой фирмы «Кулати».

Работа выполнена в рамках государственного задания по проекту № 0330-2016-0013 и грантов РФФИ № 15-17-10017 и № 18-05-00211.

ЛИТЕРАТУРА

1. Методы минералогических исследований. Москва: Недра, 1985. 480 с.
2. Берлинский А. И. Разделение минералов. Москва: Недра, 1975. 173 с.
3. Бергер Г. С., И. А. Ефимов. Методы выделения мономинеральных фракций. Алма-Ата. 1961. 164 с.
4. Юсупов Т. С. О методах выделения мономинеральных фракций глауконита. Ж. Литология и полезные ископаемые, 1970, № 3.
5. Юсупов Т. С., Кириллова Е. А., Никитина В. И. Опыт выделения мономинеральных фракций из руд. Сб. «Физико-химические методы анализа минералов». Наука, Сибирское отделение, 1976.
6. Айриянц А. А., Руднев С. Н., Крук Н. Н., Юсупов Т. С. Центробежный метод получения циркониевых микронавесок для U-Pb изотопного датирования горных пород. Ж. ФТПРПИ, 2001, № 6.
7. Юдин Д. С., Новикова С. А., Травин А. В., Жимулев Е. И., Тычков Н. С. Подвижности аргона в структуре флогопита в условиях высоких температур и давления. Мат. VI российской конференции по изотопной геохронологии. ИГГД РАН, Санкт-Петербург, 2015.
8. Иванов А. В. Нетрадиционные минералы-хронометры $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -датирования. Там же.
9. Кац М. Я. Анализ гетерогенности минералов. М., Наука, 1977, 318 с.
10. Мелиневский В. Н., Юсупов Т. С., Травин А. В., Королева С. М. Датирование гетерогенных разделенных по плотности полевых шпатов K-Ar методом. ДАН СССР, 1992, т. 324, № 1.
11. Кевлич В. И. Минеральный состав и микропарагенезис включений в цирконе как важный критерий при разработке технологических схем сепарации циркона. В сб. статей XI Российского семинара по технологической минералогии. Петрозаводск, 2017.
12. Баянова Т. Б. Возраст реперных геологических комплексов Кольского региона и длительность процессов метаморфизма. СПб. Наука, 2004, 174 с.
13. Mackenzie R. C., Miln A. A. Effect of Grinding of Micas. Clay Minerals Bull. 1953. V. 2. N 9.
14. Герлинг Э. К. Современное состояние аргонового метода определения возраста и его применение в геологии. Изд. АН СССР, М-Л, 1961.
15. Молчанов В. И., Юсупов Т. С. Физические и химические свойства тонкодисперсных минералов. М. Недра, 1981.
16. Гусев Г. М., Архипенко Д. К., Доильницын Е. Ф., Кляровский В. М. Об изменении слюды и поведении аргона при сверхтонком измельчении. Ж. Геохимия, 1969, № 1.
17. Юсупов Т. С., Бакшиева И. И., Ростовцев В. И. Исследование влияния различных видов механических воздействий на селективность разрушения минеральных ассоциаций. Ж. ФТПРПИ, 2015, № 6, с. 182–188.
18. Юсупов Т. С. Совершенствование процессов раскрытия минеральных сростков при освоении труднообогатимых объектов, Ж. ФТПРПИ, № 3, 2016, с. 143–149.

ОПЫТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КР-СПЕКТРОСКОПИИ ПРИ ИЗУЧЕНИИ КВАРЦА

Скамницкая Л. С., Бубнова Т. П., Букчина О. В.

ИГ КарНЦ РАН, г. Петрозаводск

Регионально-минералогическое изучение минерально-сырьевой базы кварца Карелии раскрыло потенциал и перспективы новых кварцевых объектов. Обоснование новых методологических подходов к исследованиям создало основу для комплексной оценки перспектив карельского региона на кварц в целом, а также для стадийного прогнозирования отдельных потенциальных кварцевых участков [1]. На основные нормируемые показатели качества кварцевого сырья влияют находящиеся в нем примеси – твердые минеральные, газовой-жидкие включения и химические элементы. Для их качественно-количественной характеристики используются различные методы: оптическая и электронная микроскопия,

ЭПР, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой. Валовые составы газов во включениях определяются методом газовой хроматографии, а в последние годы с использованием спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР-спектроскопии). Перспективность использования КР-спектроскопии для изучения включений различных составов показана в работах [2, 3, 4].

Изучение возможности использования КР-спектроскопии для характеристики чистоты кварца проведено на образцах, отобранных на участке Рухнаволок (Северная Карелия), где серия кварцевых жил, образует значительный по площади потенциальный кварценозный район [5]. В исследованиях использован рамановский спектрометр

Almega XR Nicolet ThermoScientific, оборудованный конфокальным микроскопом Olympus BX41 с 10, 50 и 100-кратными объективами и цифровой камерой для фотодокументации (ЦКП ИГ КарНЦ РАН, г. Петрозаводск). Режимы записи спектров зависели от размеров включений и глубины их расположения под поверхностью минерала-хозяина и варьировались от 5 до 20 сек. Мощность возбуждающего He-Ne лазера с длиной волны 532 нм принималась от 10 до 20 mW. Глубина, на которой еще возможно записать спектр включения, составляла не более 10–15 мкм. Расшифровка спектров проводилась согласно работе [6], в которой приведены примеры диагностики состава флюидных включений. Спектроскопический анализ и идентификация минеральных фаз в кварце выполнены при комнатной температуре.

Все изученные образцы кварца проявления Рухнаволоков содержат как микроминеральные, так

и флюидные включения. Твердые минеральные примеси представлены различными минералами, основными и наиболее часто встречаемыми из которых являются слюды, полевые шпаты. В меньшей степени встречаются рутил, кианит, гранат, апатит, титанит, амфибол, графит. Изучение аншлифов кварца, проведенное на сканирующем электронном микроскопе VEGA II LSH (Tescan) с энерго-дисперсионным микроанализатором INCA Energy 350 (ЦКП ИГ КарНЦ РАН, г. Петрозаводск) показало (рис. 1), что помимо микроминеральных включений, поверхность кварца содержит вскрывшиеся газо-жидкие включения (полости), вокруг которых диагностируются участки, сложенные большей частью, хлоридами натрия и калия. Учитывая, что при подготовке образцов перед исследованием они тщательно протирались спиртом, можно предполагать, что эти выделения связаны именно с составляющей частью флюидов.

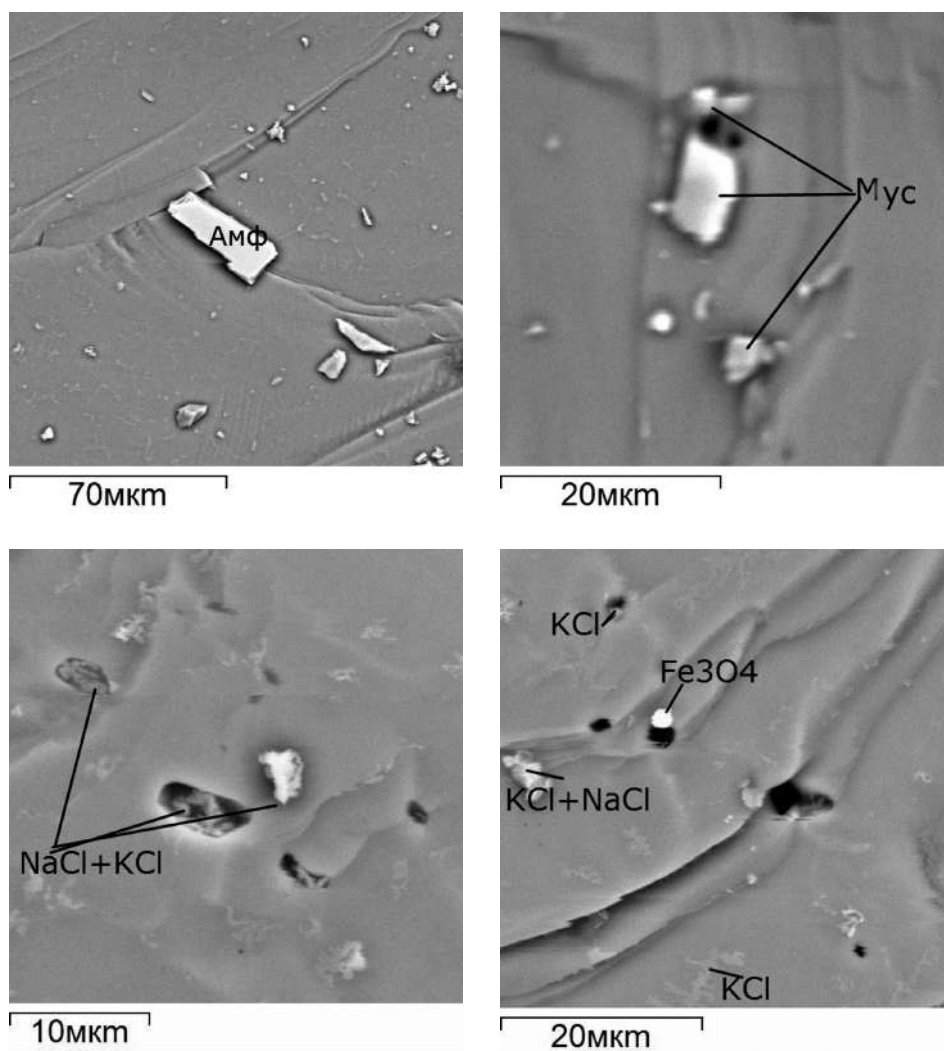


Рис. 1. Микропримеси в кварце уч. Рухнаволоков. Изображение СЭМ VEGA II LSH. Мус – мусковит, Амф – амфибол. Детектор BSF (отраженные электроны)

Петрографическое изучение характера распределения газово-жидких включений дополнительно к материалу, полученному ранее [1], показало, что основная их масса сосредоточена вдоль трещин, «залеченных» вторичными минералами (рис. 2, а, б), в межзерновом пространстве (рис. 2, в), а также приурочена к зонам деформаций (рис. 2 г). Большая масса включений имеет размер менее 1 мкм. Также присутствует множество включений от 1 до 10–15 мкм, состав которых многофазный (рис. 3, а), однофаз-

ный – существенно газовый (рис. 3, б) или газ-жидкость (рис. 3, в). Предыдущие исследования показали, что газово-жидкие и твердофазовые включения, как правило, присутствуют в кварце в виде микро- и субмикроскопических полосок, с размерами от 0.001 мм до 1 мм и очень редко более. Содержание газов в кварце может изменяться более чем в 50 раз от 25×10^{-4} до 1400×10^{-4} г/кг, при этом может варьировать не только общая газонасыщенность кварцевых агрегатов, но и состав флюидной компоненты [1].

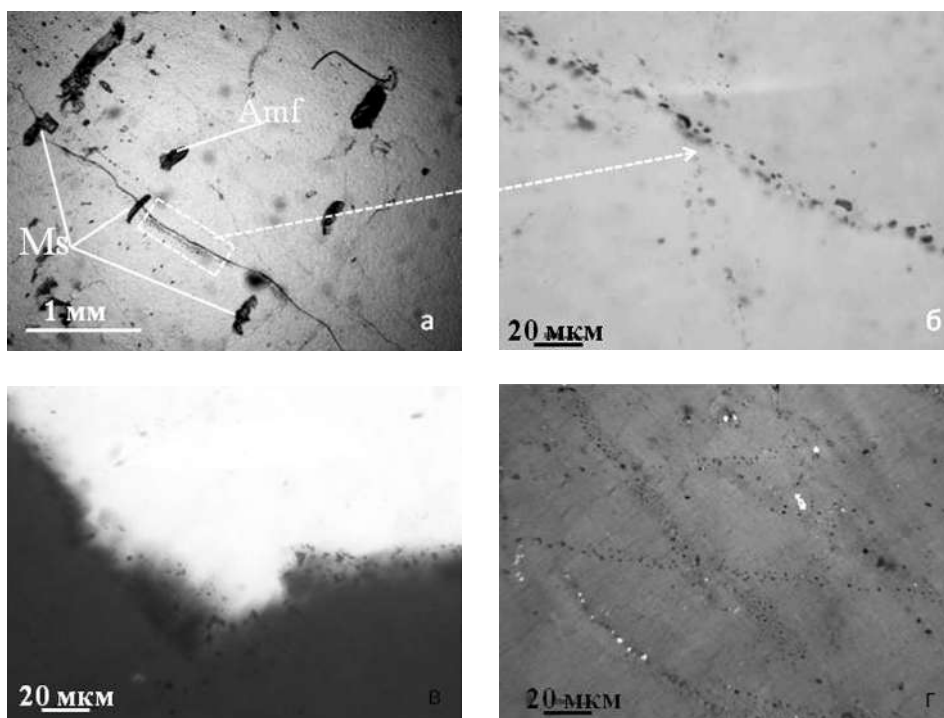


Рис. 2. Распределение газово-жидких включений в кварце уч. Рухнаволоок. Фото шлифов, николи II

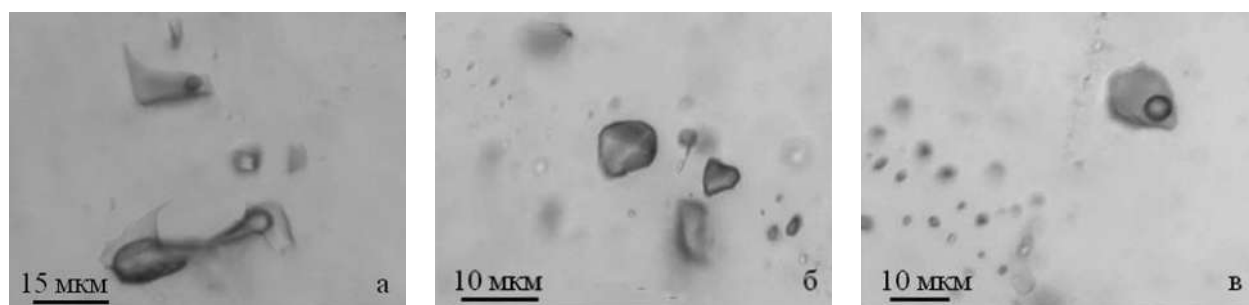


Рис. 3. Морфология газово-жидких включений уч. Рухнаволоок. Фото шлифов, николи II

Методом КР-спектроскопии анализировались включения размером от 3–4 мкм до 10 мкм и более. Основную массу включений составляют вторичные. Они расположены вдоль границ зерен кварца и поздних трещин, количество их преобладающее. К первичным газово-жидким

включениям относятся одиночные микровключения расположенные в пределах одного зерна. Микровакуоли имеют пластинчатую, изометрическую, неправильную форму, а наиболее мелкие включения преимущественно округлые. Для исследований готовились тонкие (1–2 мм) плоско-

полированные кварцевые пластинки, что позволяло фокусироваться на включениях, расположенных как у самой поверхности, так и чуть ниже (рис. 4). Определено, что глубина, на которой возможна запись спектра включения, должна составлять не более 15 мкм. Во всех случаях КР-спектр газопо-жидкого включения представлен комбинацией спектра вмещающего кварца и спектра вещества, заполняющего включение.

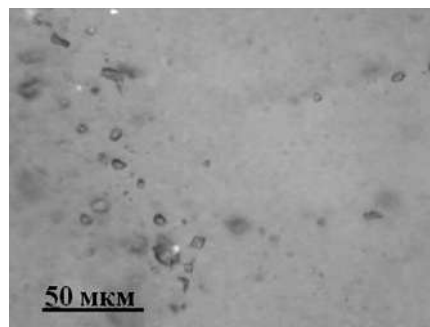


Рис. 4. ГЖВ, расположенные по границам зерен кварца

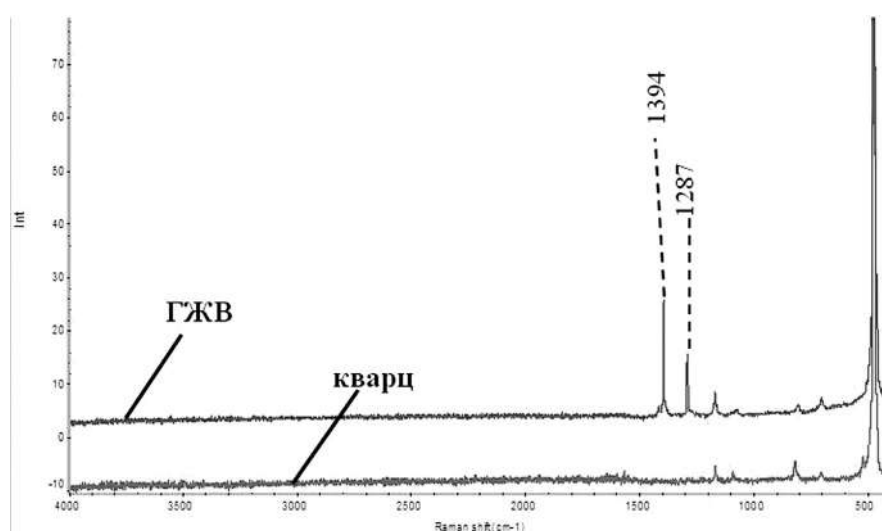
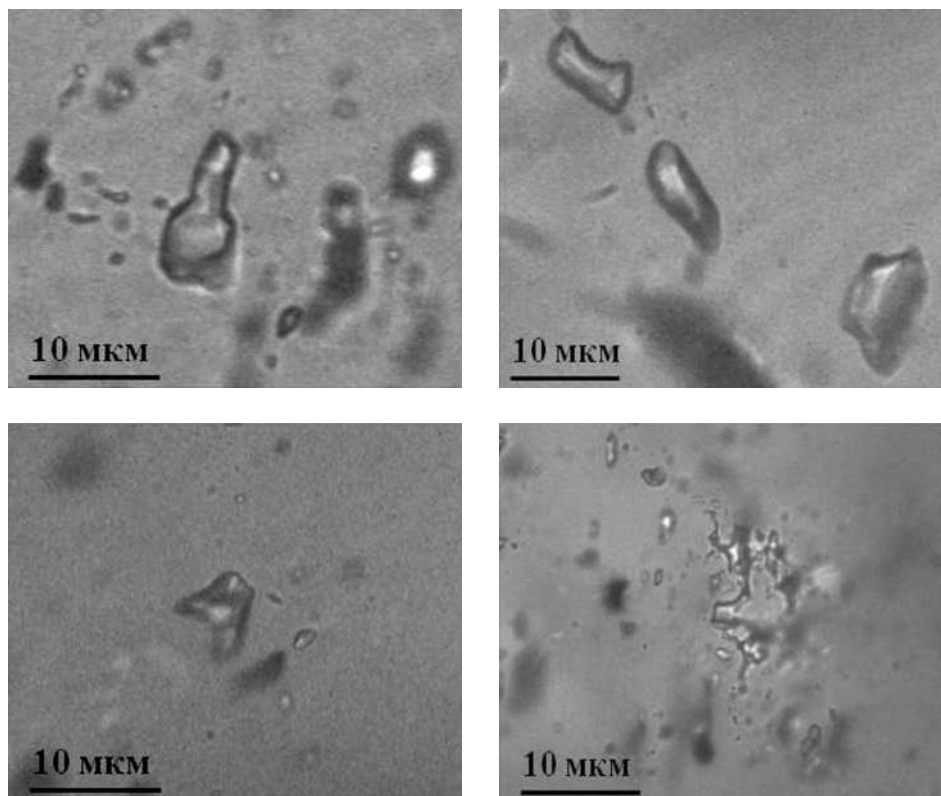


Рис. 5. Микрофотографии газопо-жидких включений в кварце; КР-спектры кварца и газопо-жидкого включения, заполненного углекислотой

Включения анализировались сначала в интервале от 100 до 4000 см^{-1} , затем более детально в интересующих нас областях (5–20 экспозиций по 30 сек). При расшифровке спектров установлено, что как первичные, так и вторичные включения заполнены, как правило, газовой или жидкой фазой (рис 5, 6).

Спектры углекислоты во включениях представлены дуплетом линий в областях 1289–1295 см^{-1} и 1392–1394 см^{-1} (рис. 5). Линии воды на спектрах находятся в области от 3200 до 3600 см^{-1} (рис. 6).

Во всех образцах кварца уч. Рухнаволок наблюдаются размазанные пленочные минеральные включения черно-бурого цвета (рис. 7).

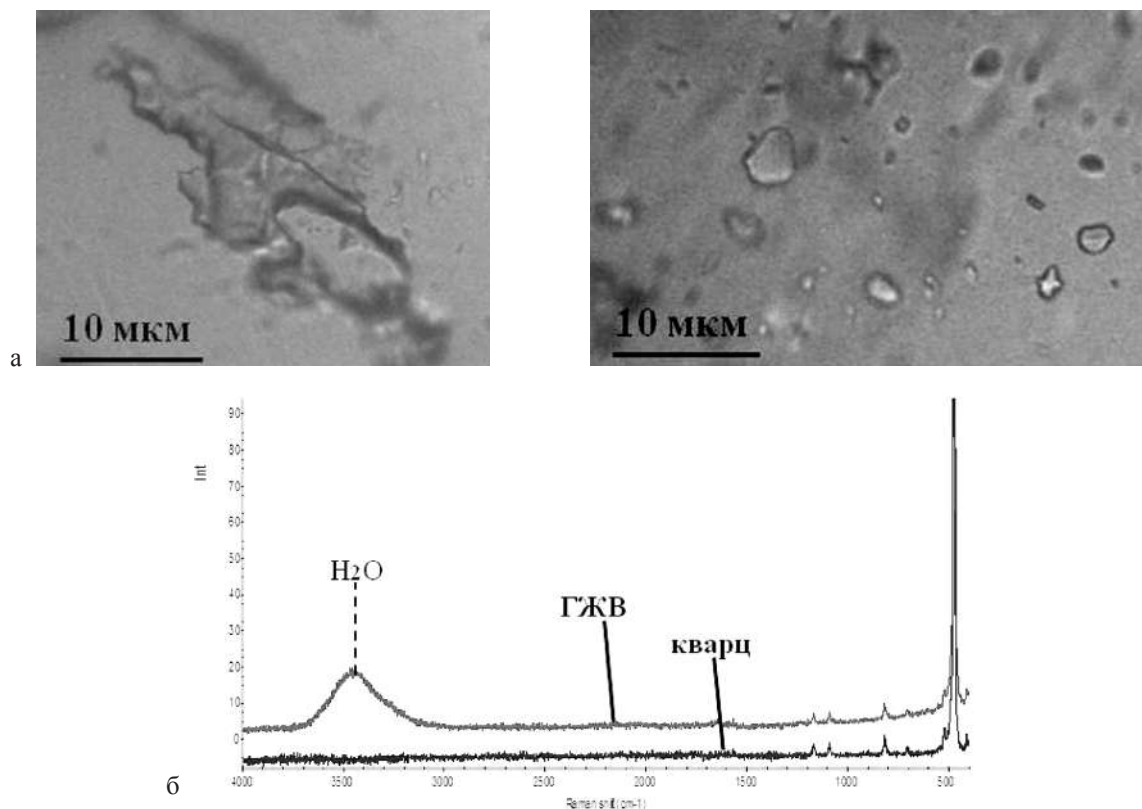


Рис. 6. Микрофотографии водных включений в кварце. КР-спектр индивидуального включения с широкой полосой H_2O в области 3400 см^{-1} и КР-спектр кварца

Ранее, подобного вида битумизированные включения наблюдались нами в пластинках мусковита из месторождений Чупино-Люхского района. По аналогии наблюдаемые включения в кварце мы приняли за битумы. В связи с тем, что они имеют очень маленькие размеры, достаточно четкий спектр для диагностики получить пока не удалось.

В КР-спектрах этих включений присутствуют слабоинтенсивные полосы в области 1229.58 см^{-1} , принадлежность которых пока не выяснена, что не позволяет однозначно соотносить данные включения с битумами. Для более точной диагностики планируется провести работу по подбору и уточнению режимов записи КР-спектров.

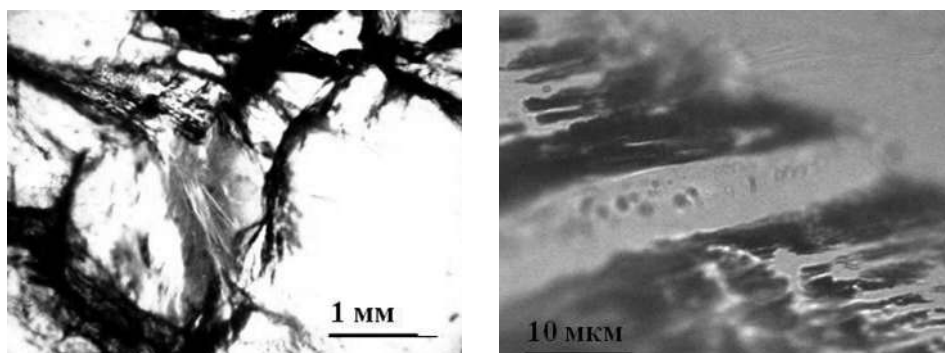


Рис. 7. Мазки «битумов» вдоль трещин на границе зерен кварца

Таким образом, показано, что метод КР-спектроскопии позволяет уверенно диагностировать в кварце, помимо минеральных фаз, газово-жидкие включения различного состава (вода, CO₂, кристаллическая фаза). Достоинства данного анализа – метод неразрушающий, экспресс-анализ. Ограничение определений связа-

но с размером флюидов и необходимостью подготовки специальных пластинок.

Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках НИР тема № 210 ПФНИ ГАН «Научное обоснование потенциала георесурсов нетрадиционных и новых промышленных минералов и горных пород Карелии при их комплексной оценке»

ЛИТЕРАТУРА

1. Данилевская Л. А., Скамницкая Л. С., Щипцов В. В. Кварцевое сырье Карелии. Петрозаводск. 2004. 226 с.
2. Фабелинский И. Л. Комбинационному рассеянию – 70 лет. УФН. Т. 168. № 12. 1998. С.1341–1360.
3. Charlene F. Estrada. Changing the Science of Mineralogy: The Use of Raman Spectroscopy in Mineral Identification and the RRUFF Project. Newsletter of the Rocky Mountain Association of Geologists. 2007. V. 55. № 5.
4. Исаенко С. И. Романовская спектроскопия и идентификация минералов с помощью программы

CrystalSleuth // Структура, вещество, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента: Материалы 17-й научной конференции Ин-та геол. Коми НЦ УрО РАН. Сыктывкар: Геопринт, 2008. С. 116–118.

5. Данилевская Л. А., Щипцов В. В. Состояние и ресурсы минерально-сырьевой базы кварца Республики Карелия // Разведка и охрана недр. М. 2007. № 10. С. 29–33.

6. Frezzotti M. L., Tecce F., Casagli A. Raman spectroscopy for fluid inclusion analysis // J. Geochemical Exploration. 2012. V. 112. P. 1–20.

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ТИПОМОРФИЗМА КВАРЦЕВЫХ ГЕОМАТЕРИАЛОВ ПРИ МЕХАНОАКТИВАЦИИ

Жерновский И. В., Кожухова Н. И., Лебедев М. С.

БГТУ им. В. Г. Шухова, г. Белгород, zhernovsky.igor@mail.ru

Механоактивационная диспергация кварцевых геоматериалов является распространенным способом технологических переделов этого минерального сырья в различных приложениях технологической минералогии.

В практических приложениях технического петрогенезиса искусственного камня, являющихся основой синтеза неорганических кремнеземсодержащих вяжущих, механоактивационная диспергация кварцевого сырья занимает особое место. При этом до настоящего времени не разработаны кристаллохимические критерии прогнозной оценки реакционной активности кварцевого сырья в щелочных растворах и ее повышения при механоактивационной диспергации. Для решения этой задачи необходимо выявление структурных параметров кварца, на которые, в ощутимой мере, могут оказывать влияние упомянутые факторы.

Исследования по механоактивационной диспергации кварцевого минерального сырья

имеют более чем полувековую историю [1–4]. Основными результатами этих исследований является установление в 1921 году Дж. Ленхером аморфизации поверхности кварцевых частиц. Также было установлено и уменьшение размеров кристаллитов. В частности, для неактивированного кварца размер кристаллитов оценивался > 100 nm (рис. 1а). Частицы механоактивированного кварца состоят из двух областей (рис. 1б) – центральной кристаллической области с размером кристаллитов ~ 90 nm (I) и поверхностного аморфизованного слоя толщиной около 20 nm и размерами кристаллитов в интервале 1–10 nm (II) [3–4].

Потребовалось более 60 лет после работы Дж. Ленхера, прежде чем появились первые представления о структурных изменениях в кристаллическом ядре механоактивированного зерна кварца. В работе Д. К. Архипенко с соавторами, при механоактивации кварца в планетарной мельнице было зафиксировано

возникновение модулированной фазы, близкой по структуре к β -кварцу [5]. В следующей работе этого коллектива при механоактивации кварца в режиме самоизмельчения было обнаружено возникновение фазы, близкой по структуре к β -кристобалиту [6]. К сожалению, в дальнейшем этот коллектив не продолжил исследований в этом направлении.

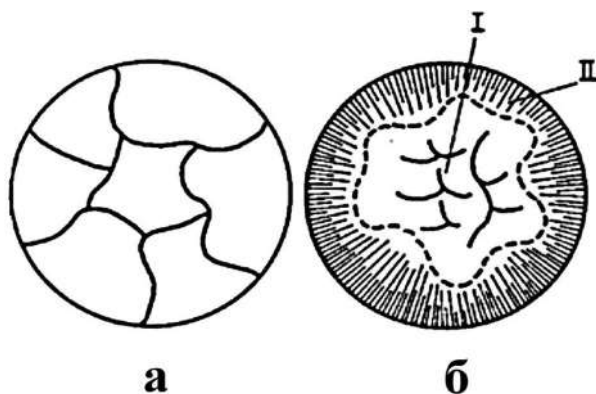


Рис. 1. Схематичное строение кварцевых частиц: а – неактивированных, б – после механоактивации. Адаптировано по [3]

Известно, что кварц обладает достаточно стабильной структурой с изменениями параметров элементарной ячейки (в \AA) при вхождении изоморфных примесей в 5-м знаке [7]. Поэтому было принято целесообразным оценить вариативность параметров структуры на независимой выборке. Так, анализ выборки структурных данных α - и β -кварца с $R \leq 0.03$ из ICSD показал существенные вариации суммы валентных усилий (BVS). При этом, с этим параметром коррелирует радиус сферического домена, т.е. радиус сферы такого объема, как и полиэдр Дирихле-Вороного, построенный вокруг выбранного атома [8] (рис. 2). Для расчета величин Rsd и BVS использовался программный комплекс ToposPro v.4 [9].

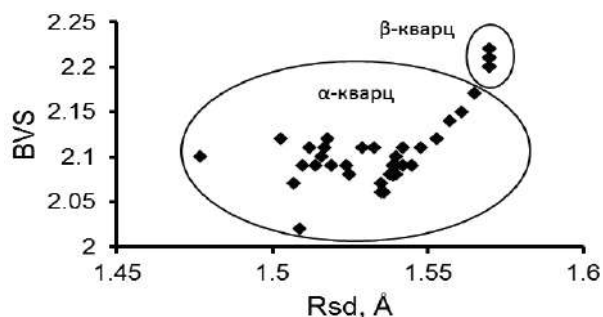


Рис. 2. Поля распространности α - и β -кварца

Значимые вариации Rsd и BVS для α -кварца (выборка – 38) и β -кварца (выборка – 9) позволили предположить возможность использования

структурных параметров кварца в качестве критерия влияния как механоактивационных воздействий на кварцевый материал, так и типоморфного признака генетической принадлежности кварца.

Помол гидротермального кварца (Урал) проводился в планетарной мельнице PULVERISSETTE 6 classic line (Fritsch, Германия) с футеровкой и мелющими телами из карбида вольфрама. Время помола составляло 3, 12, 30, 60, 120, 180, 240, 300 и 360 минут.

Дифракционные спектры образцов получены на ARL 9900 Workstation (λCo). Уточнение структурных параметров проводилось при помощи программы DDM v.1.95e в варианте производной разностной кривой [10]. В качестве структурной модели использовались данные 174-ICSD (P3₂21). Профильная функция – pseudo-Voigt. Уточнение профильных параметров проводилось в анизотропном приближении. Тепловые поправки уточнялись в анизотропном варианте.

Известно, что механоактивация является результатом действия двух процессов – локального термического воздействия и ударного давления. Поэтому целесообразно рассматривать структурные изменения кварца при механоактивации в сравнении с таковыми при отдельных термических и барических воздействиях. В качестве литературных источников по изменениям структурных параметров кварца были использованы: при термических воздействиях работа К. Kihara [11], при барических – работы Л. Levien [12], Р. М. Hazen [13] и Ж. Glinnemann [14].

В качестве структурно-чувствительного параметра кварца на механоактивационное воздействие был выбран объем кремнекислородных тетраэдров, поскольку он зависит от нескольких элементарных структурных параметров (длин связей Si-O , угла связи O-Si-O и угла скручивания тетраэдров [15]). Таким образом, объем кремнекислородных тетраэдров можно рассматривать как интегральный показатель отклика кристаллической структуры кварца на механоактивацию.

При «ручном» расчете объемов кремнекислородных тетраэдров необходимо перевести координаты атомов Si и O из гексагональной системы координат в ортогональную (ромбическую). Матрица перехода – $(1,0,0/-0.5,0.5,0/0,0,1)$. Следует отметить, что процедура определения объемов кремнекислородных тетраэдров значительно упрощается при использовании программы Vesta [16], которая автоматически вычисляет объемы координационных полиэдров.

Таблица 1
Структурные параметры кварца после механоактивации

	Время помола, мин								
	3	12	30	60	120	180	240	300	360
a (Å)	4.9148	4.9147	4.9148	4.9153	4.9155	4.9170	4.9149	4.9148	4.9152
c (Å)	5.4063	5.4064	5.4065	5.4067	5.4072	5.4093	5.4068	5.4066	5.4075
Si* x/a	0.4499	0.463	0.460	0.466	0.465	0.466	0.468	0.469	0.470
O x/a	0.403	0.416	0.413	0.419	0.418	0.419	0.422	0.422	0.423
O y/b	0.2660	0.2702	0.2697	0.2715	0.2668	0.272	0.2697	0.2721	0.2707
O z/c	0.7950	0.7921	0.7919	0.7905	0.7886	0.7868	0.7866	0.7887	0.7876
Si U11	0.113	0.066	0.075	0.066	0.067	0.066	0.086	0.078	0.091
Si U22	0.153	0.052	0.076	0.044	0.05	0.04	0.044	0.045	0.053
Si U33	0.067	0.063	0.058	0.065	0.047	0.039	0.053	0.057	0.064
Si U12	0.077	0.026	0.038	0.022	0.023	0.021	0.022	0.023	0.027
Si U13	-0.003	0.0066	0.004	0.006	-0.001	0.003	0.001	0.006	0.001
Si U23	-0.01	0.013	0.008	0.012	-0.002	0.006	0.002	0.011	0.001
O U11	0.26	0.087	0.101	0.078	0.08	0.08	0.091	0.081	0.112
O U22	0.27	0.055	0.097	0.049	0.075	0.05	0.060	0.056	0.07
O U33	0.07	0.082	0.068	0.079	0.064	0.07	0.073	0.082	0.099
O U12	0.24	0.059	0.083	0.055	0.06	0.05	0.053	0.053	0.067
O U13	0.045	-0.005	0.004	-0.001	0.006	0.002	0.002	0.005	0.011
O U23	-0.09	-0.044	-0.054	-0.021	-0.03	-0.03	-0.04	-0.017	-0.019

Примечание: Si x/a, Si y/a=0, Si z/c=2/3 и O x/a, O y/a, O z/a – координаты атомов Si и O в независимой части элементарной ячейки; Si Uij и O Uij – анизотропные параметры тепловых смещений атомов Si и O

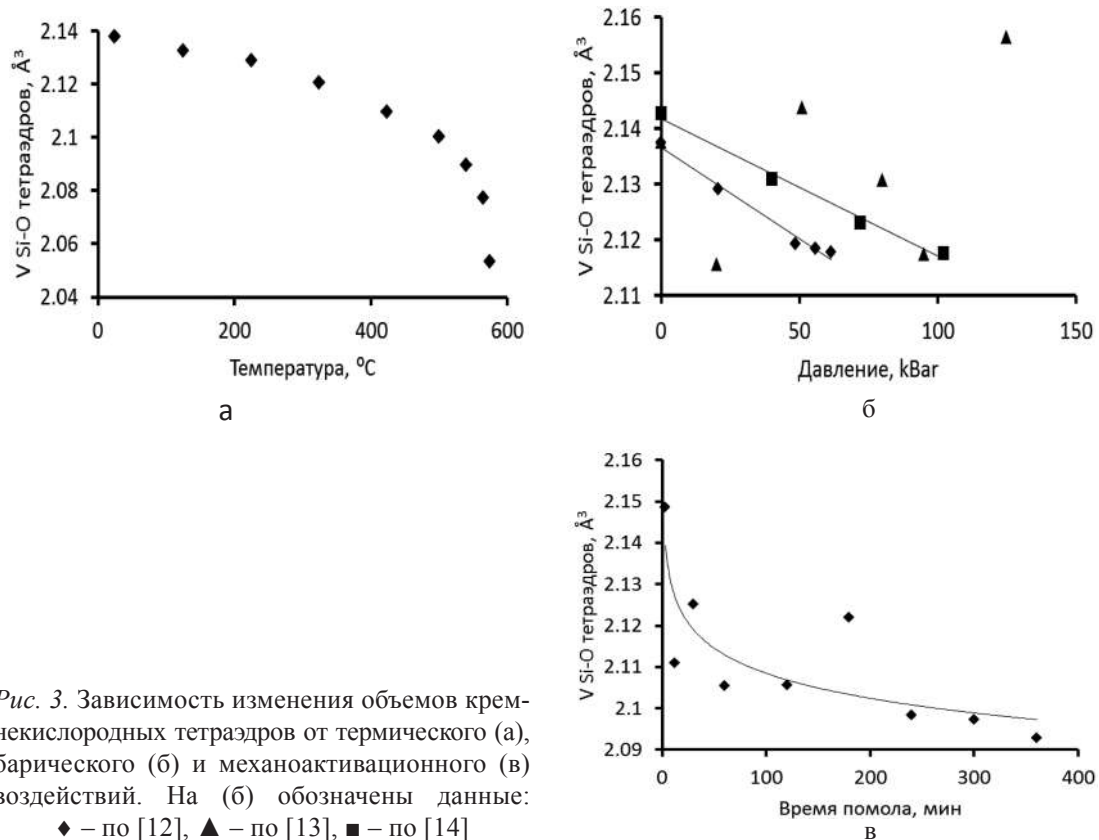


Рис. 3. Зависимость изменения объемов кремнекислородных тетраэдров от термического (а), барического (б) и механоактивационного (в) воздействий. На (б) обозначены данные: \blacklozenge – по [12], \blacktriangle – по [13], \blacksquare – по [14]

Результаты расчетов объемов кремнекислородных тетраэдров кварца при нагревании (по [11]), давлении (по [12–14]) и механоактивации представлены на рисунке 3. Как следует из приведенных зависимостей, объемы кремнекислородных тетраэдров кварца уменьшаются при увеличении степени воздействия любой природ-

ды, отличаясь, при этом видом зависимости. На этом основании можно утверждать, что рассматривать уменьшение объема кремнекислородных тетраэдров кварца при механоактивации в качестве гомоморфного признака технологического типоморфизма не представляется возможным. С учетом его схожести при нагревании, баричес-

ких и механоактивационных воздействиях этот признак может рассматриваться, как проявление конвергентности признаков (по Н. П. Юшкину [17]). Тем не менее, в качестве признака технологического типоморфизма он может выступать как признак энергетического воздействия на кварцевые геоматериалы при технологических переделах [18].

Авторы считают приятным долгом выразить благодарность д.г.-м.н., проф. Н. В. Зубковой (МГУ) за предметные консультации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента для научных школ НШ-2724.2018.8 и в рамках реализации Программы развития опорного университета на базе БГТУ им. В. Г. Шухова.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ходаков Г. С. Физика измельчения. М.: Наука. 1972. 307 с.
2. Авакумов Е. Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1980. 297 с.
3. Хейнике Г. Трибохимия. М.: Мир. 1984. 584 с.
4. Baláz P. Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2008. 413 p.
5. Архипенко Д. К., Бокий Г. Б., Григорьева Т. Н., Королева С. М., Юсупов Т. С. О новой фазе кварца, стабильной при комнатной температуре, обнаруженной при трибообработке (изучение методом рентгеновской дифракции) // ДАН СССР, 1987. Том 296, № 6. С. 1370–1374.
6. Архипенко Д. К. и др. Искаженные структуры кварца, получаемые после механоактивации // ДАН СССР, 1990. Том 310, № 4. С. 874–877.
7. Франк-Каменецкий В.А., Каменцев И. Е. Микроизоморфизм и условия образования кварца // Проблемы кристаллохимии минералов и эндогенного минералообразования. Л.: «Наука», 1967. С. 68–76.
8. Сережкин В. Н., Пушкин Д. В. Кристаллохимические радиусы и координационные числа атомов. Самара: Изд-во «Универс-групп», 2005. 64 с.
9. Blatov V. A., Shevchenko A. P., Proserpio D. M. Applied Topological Analysis of Crystal Structures with the Program Package ToposPro [Электронный ресурс] // Crystal Growth and Design. 2014. Vol. 14. P. 3576–3586. – Режим доступа: <http://topospro.com>.
10. Solovyov L. A. Full-profile refinement by derivative difference minimization // Journal of Applied Crystallography. 2004. 37. P. 743–749.
11. Kihara K. An X-ray study of the temperature dependence of the quartz structure // European Journal of Mineralogy. 1990. Vol. 2. P. 63–77.
12. Levien L., Prewitt C. T., Weidner D. J. Structure and elastic properties of quartz at pressure. // American Mineralogist. 1980. Vol. 65. P. 920–930.
13. Hazen R. M., Finger L. W., Hemley R. J., Mao H. K. High-pressure crystal chemistry and amorphization of alpha-quartz // Solid State Communications. 1989. Vol. 72. P. 507–511.
14. Glinnemann J., King H. E., Schulz H., Hahn T., La Placa S. J., Dacol F. Crystal structures of the low-temperature quartz-type phases of SiO₂ and GeO₂ at elevated pressure // Zeitschrift für Kristallographie. 1992. Vol. 198. P. 177–212.
15. Горяйнов С. В., Овсянко Н. Н. Скручивание тетраэдров α-кварца при давлениях вблизи перехода в аморфное состояние // Письма в ЖЭТФ. 1999, том 69, вып 6. С. 431–435.
16. Momma K., Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data // Journal of Applied Crystallography. 2011. Vol. 44. Pp. 1272–1276.
17. Юшкин Н. П. Теория и методы минералогии. Л.: «Наука», 1977. 291 с.
18. Жерновский И. В., Строкова В. В. Кристаллохимические аспекты механоактивации кварцевого сырья // Международная научная конференция Юбилейный съезд Российского минералогического общества «200 лет РМО». Санкт-Петербург, 10–13 октября 2017. Том 2. С. 71–73.

МЕТОДЫ ДИАГНОСТИКИ ТИПОМОРФНЫХ СВОЙСТВ СЛЮДЫ ПРИ АРХЕОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

Скамницкая Л. С., Букчина О. В.

ИГ КарНЦ РАН, г. Петрозаводск, skamnits@krc.karelia.ru

Развитие горнодобывающей промышленности и уровень развития горных технологий возможно проследить на примере слюдодобычи, осуществляемой на северо-западе Карело-Кольского региона, продолжавшейся в течение многих веков. Традиционным источником слю-

ды-мусковита с древних времен были слюдяные пегматиты, развитые в Чупино-Лоухском районе и на Кольском полуострове.

Слюда была известна человеку на европейском Севере очень давно. В Карелии она использовалась в качестве добавок в керамическую

массу при изготовлении керамики в I тыс. до н.э., а на Кольском п-ове еще раньше – в эпоху раннего металла [1,2]. В период Средневековья зафиксированы поставки слюды в центральные районы Руси. Например, «пачки кусков слюды» отмечены в слоях XII – первой четверти XIV века при раскопках в Новгороде [3]. Но более уверенно археологи говорят о находках в древнерусских городах изделий из слюды только с XV века. Слюда («московское стекло») была важной частью торговли Московского государства с Европой. В XV–XVIII вв. она активно добывалась в Северной Карелии.

Традиционным источником слюды-мусковита с древних времен были слюдяные пегматиты, развитые в Чупино-Лоухском районе и на Кольском полуострове.

На ранних стадиях использования слюды поисками, оценкой и добычей мусковита здесь занимались не профессионалы, а «рудоискатели», совершенствовавшие свои первоначальные практические знания в отношении залежей слюды и связанных с ней горных пород и минералов. Древние многочисленные слюдяные разработки приурочены к поверхностным выходам слюдяных пегматитов, локализованным вдоль береговой линии. Западного Беломорья. Добыча велась вручную открытым способом с использованием для вскрытия слюды отжига (нагрев разведением огня с последующим поливом водой), клиньев и кайла. Позднее появились и подземные слюдяные копи и более совершенные способы и орудия труда. Постепенно в добычу включались и другие минералы. Менялись и направления использования слюды, расширялась география ее применения.

Наиболее активно человеком использовался мусковит – белая калиевая слюда. На Европейском Севере известны три района, где в результате геологических процессов сформировались месторождения мусковита: Чупино-Лоухский, Кемско-Беломорский и Ёнско-Кольский, поэтому, естественно, что «слюдяной промысел» на территории России зародился именно в Западном Прибеломорье. В позднем Средневековье основные центры на Карельском берегу Белого моря добычи слюды существовали в районе рек Кереть (современный Лоухский р-н РК) и Кемь (Кемский р-н РК). Первое известное упоминание об этом виде деятельности «керетчан, чуплян и черноречан» относится к 1574 г.: «в Керетской же волости на Пулонгском озере промышляют «слуду» бьют в каменных

горах» [4]. На Кольском полуострове зафиксировано до 40 мест добычи слюды вдоль береговой линии Кандалакшского залива [5, 6].

Первичная сортировка полученной слюды производилась на месте. Лучшей («головной») слюдой считались листы шириной и длиной более одного аршина (min 70 см) [7]. Она вырубалась в зимнее время года. Слюда «подголовная», средняя и мелкая – практически круглый год, с августа по май. Рудоискатели отмечали, что при использовании огня слюда портилась: теряла прозрачность, цвет, становилась мягкой и ломкой.

Известно, что в Кемской волости (район дер. Подужемье и Маслозеро) уже в XV веке разрабатывалось до двадцати месторождений [4, 2], но «керецкая» белая слюда считалась более «доброй» и «лучшей». [6]. Во второй половине XVII в. на землях Соловецкого монастыря в Керетской волости было 24 участка для добычи слюды, откуда, по официальным данным, поступало около 150 пудов «головной» слюды, а в начале XVIII века уже около 900 пудов [5]. С середины XVIII века, в связи с распространением фабричного стекла, промысел «слюдистого камня» приходит в упадок.

В данной работе приведены результаты исследований 11 образцов слюды из раскопов Кирилло-Белозерского монастыря (г. Вологда), предоставленных Национальным музеем РК. Целью работы было определение места добычи найденных в раскопах образцов слюды путем сравнения их с образцами мусковита известных месторождений и проявлений Карелии из коллекции Института геологии КарНЦ РАН.

Диагностика отдельных типоморфных свойств слюды проводилась на базе Аналитического центра КарНЦ РАН. Изучение структурных характеристик образцов выполнена на автоматическом рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA, Thermo Fisher Scientific, Cu_{ka} излучение, $U=40kV$, $I=35ma$ в области углов $2\theta=2^{\circ}-90^{\circ}$, шаг $0,02^{\circ}$ время 1 сек (аналитик И. С. Инина). Сравнительный анализ спектров рамановского рассеяния проведен на спектрометре Nikolet Almega XR, длина волны излучения 532 нм, мощность излучения 15 мвт. Спектры комбинационного рассеяния записывались в диапазоне от 0 до 1200 см^{-1} . Для анализа состояния поверхности слюды использован лазерный анализатор Color 3D Laser Microscope VK-9710K. Геохимические исследования мусковитов выполнены методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой

в сочетании с лазерной абляцией проб (LA-ICP-MS) на квадрупольном масс спектрометре X-SERIES-2 с приставкой лазерной абляции UP-266 Macro (аналитик Парамонов А. С.).

По данным визуального изучения археологических образцов слюды Кирилло-Белозерского

монастыря установлено, что они представлены двумя видами: прозрачной светло-серой слюдой в виде неправильной формы пластин и удлиненных кристаллов, (обр. В-1–280; 1, 2, 3, 4, 8, 9, 10); очень хрупкими пластинками слюды серебристо-серого цвета (обр. 5, 6, 7).

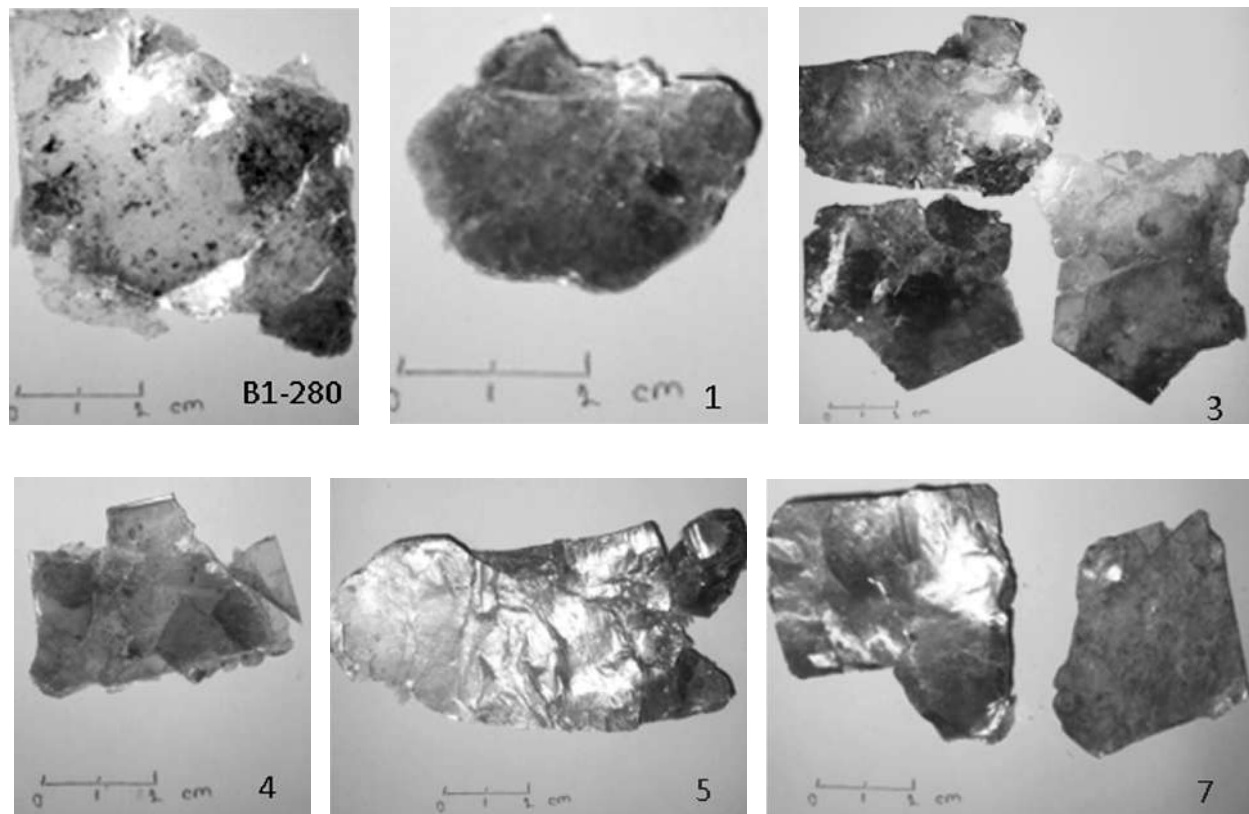


Рис. 1. Внешний вид некоторых образцов слюды из раскопов монастыря

Пластинки прозрачной светло-серой слюды в разной степени ожелезнены (покрыты натеками гидроксидов железа). При этом ожелезнение не связано с микроминеральными включениями, они в прозрачной светло-серой слюде отсутствуют. Ожелезнение, скорее всего, произошло из-за контакта пластин слюды с металлическими предметами. Межслоевое пространство пластин исследуемых образцов слюды заполнено тонкой смесью, состоящей из частичек микронных размеров, представленных кварцем, слюдой, углем, глиной.

Слюда серебристо-серого цвета очень хрупкая, распадается на тонкие чешуйки и пластинки. В тонких прозрачных листочках различаются пылевидные частички земли. По всей вероятности, пластинки рассматриваемой слюды подверглись термическому воздействию.

Анализ поверхности всех образцов на лазерном микроскопе Color 3D VK-9710K показал, что

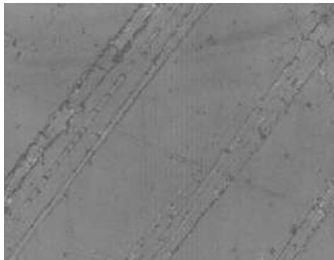
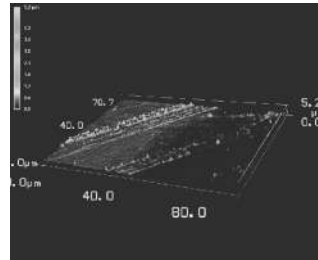
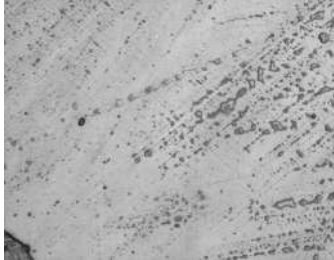
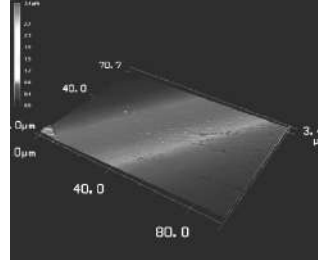
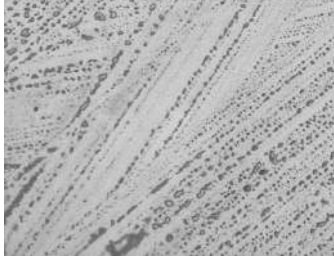
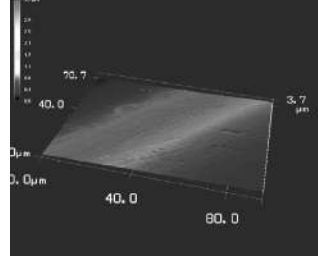

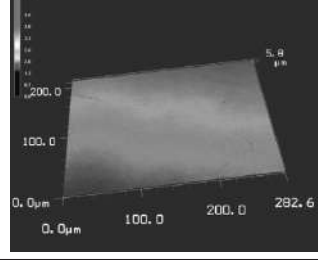

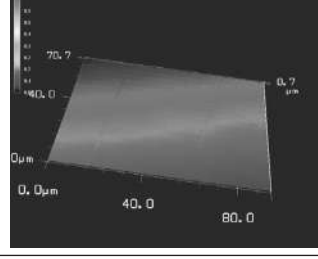
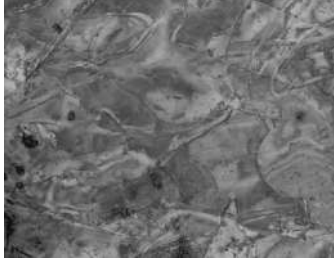
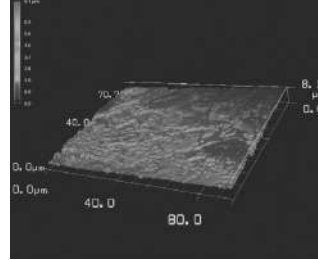
слюды со временем изменились незначительно. Часто в межслоевых пакетах видны пузырьки заполненные воздухом и другими примесями.

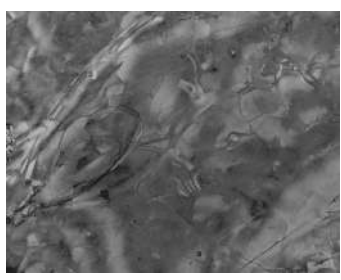
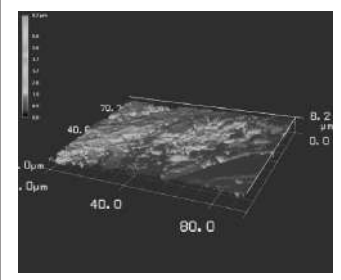
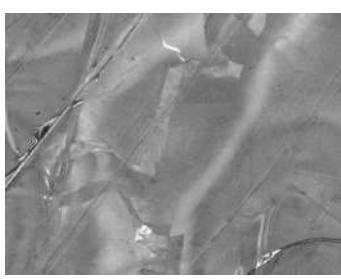
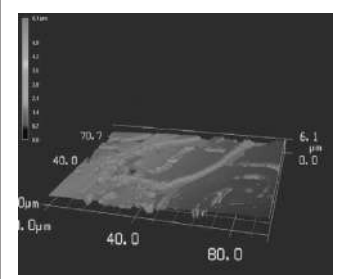
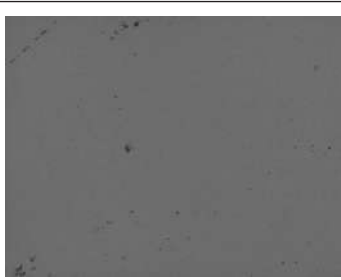
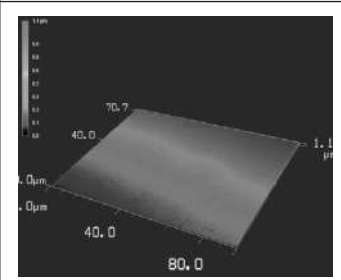
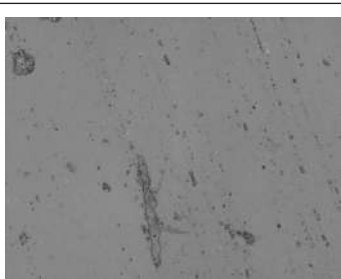
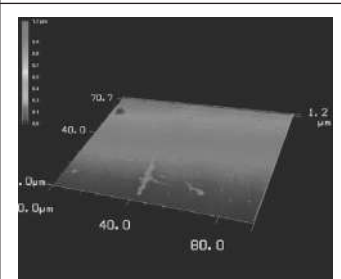

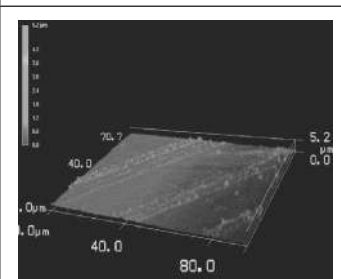

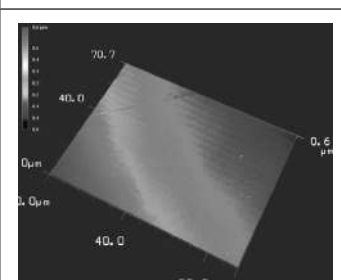
По полному соответствию эталонам, результаты рентгенофазового анализа позволяют идентифицировать обр. 3 и обр. 5 как «Мусковит – 2M₁», формула которого $KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$. Дополнительных минеральных фаз не установлено.

Оба образца мусковита по параметрам кристаллической решетки несколько отличаются друг от друга. Сравнительный анализ параметров кристаллической решетки светло-серого мусковита, представленного образцом 3 с серебристо-серым мусковитом обр.5, показывает, что по параметру *a* и объему *V* мусковит обр. 3 более плотно упакован, а обр. 5 – менее плотный и по структурным характеристикам близок к мусковиту месторождений Малиновая Варакка и Плотина.

Таблица 1

Характеристика поверхности образцов слюды

Образец	Поверхность пластинки	3D изображение поверхности	Комментарии
Обр. В1-280			На пластинках слюды видны параллельные царапины, заполненные воздухом и водой. На 3D изображении видно незначительное изменение рельефа поверхности в области царапин
Обр. 1			В межслоевых пакетах видны пузырьки, заполненные воздухом и водой. На 3D изображении видно незначительное изменение рельефа поверхности
Обр. 2			В межслоевых пакетах видны пузырьки, заполненные воздухом и водой. На 3D изображении видно незначительное изменение рельефа поверхности
Обр. 3			В межслоевых пакетах видны единичные пузырьки, заполненные воздухом и водой. На 3D изображении видно незначительное изменение рельефа поверхности
Обр. 4			На пластинках слюды видны царапины, заполненные воздухом и водой. На 3D изображении видно незначительное изменение рельефа поверхности в области царапин
Обр. 5			Поверхность слюдяных пластин рыхлая, неровная. На 3D изображении видно существенное изменение рельефа поверхности

Образец	Поверхность пластинки	3D изображение поверхности	Комментарии
Обр. 6			Поверхность слюдяных пластин рыхлая, неровная. На 3D изображении видно существенное изменение рельефа поверхности
Обр. 7			Поверхность слюдяных пластин рыхлая, неровная. На 3D изображении видно существенное изменение рельефа поверхности
Обр. 8			В межслоевых пакетах видны редкие пузырьки заполненные воздухом и водой. На 3D изображении видно незначительное изменение рельефа поверхности
Обр. 9			В межслоевых пакетах видны редкие пузырьки заполненные воздухом и водой. На 3D изображении видно незначительное изменение рельефа поверхности
Обр. 10			На пластинках слюды видны царапины разных направлений, заполненные воздухом и водой. На 3D изображении видно незначительное изменение рельефа поверхности в области царапин
Слюда неизменная, свежая (эталон)			На 3D изображении видно незначительное изменение рельефа поверхности

Для диагностики типа слюды из 11 представленных для анализа образцов были выбраны два наиболее типичных, отличающихся цветом (светло-серого и серебристо-серого цвета). Сравнение структурных характеристик по дан-

ным рентгеноструктурного анализа исследуемой слюды из раскопов Кирилло-Белозерского монастыря между собой и с известными слюдами месторождений Карело-Кольского региона приведено в таблице 2.

Таблица 2

Параметры элементарных ячеек мусковита археологических образцов и месторождений Карело-Кольского региона

№ образца	Цвет мусковита	Параметры элементарных ячеек мусковита, Å				
		a	b	c	β	V
Обр. 3	светло-серый	5.198	9.042	20.032	95.79	936.68
Обр. 5	серебристо-серый	5.205	9.039	20.041	95.75	938.22
Образцы из коллекции разных месторождений	Ёна	5.205	9.040	20.017	95,67	937,24
	Хетоламбино	5.204	9.081	20.093	95.98	944.47
	Лопатова Губа	5.203	9.035	20.073	95.74	938.91
	Малиновая Варакка	5.178–5.203	9.028–9.051	20.047–29.075	95.73–95.83	932.68–939.43
	Плотина	5.181–5.209	9.018–9.058	20.031–20.090	95.68–95.99	933.63–940.34

Изучение археологических образцов методом рамановской спектроскопии показало, что КР-спектры слюды из раскопов Кирилло-Белозерского монастыря идентичны, что позволяет говорить о низкой дефектности мусковита и принадлежности к одному месторождению.

Сравнение КР-спектров изучаемых образцов мусковита и образцов мусковита из месторождений, расположенных в непосредственной близости к береговой линии Белого моря (из коллекции Института геологии КарНЦ РАН: месторождение Ена (Кольский п-ов), и района Пулонгских озер: – месторождения Лопатова Губа и Хетоламбино, Малиновая Варакка, Плотина, Карелия) показало, что на спектрах всех образцов мусковита фиксируются по три интенсивные полосы: 265 см⁻¹, 409–418 см⁻¹ и 705 см⁻¹. На КР-спектрах мусковита из месторождений района Пулонгских озер (Хетоламбино и Лопатова Губа), кроме того, присутствуют 4 слабые полосы 635 см⁻¹, 752 см⁻¹, 908–910 см⁻¹ и 954–963,5 см⁻¹ отсутствующие в спектрах мусковита из раскопа и менее интенсивные у мусковита месторождения Ёна.

Все спектры близки по характеру расположения максимумов и значению полуширины и отличаются интенсивностью максимумов как в анализируемых спектрах (обр. 1–10), так и в уже известных по месторождениям мусковита. После разложения спектров интенсивных и слабых полос определялось положение центра максимума, интенсивность (H) и ширина на половине высоты (табл. 3). Сравнение КР-спектров с максимумом в области 409–418 см⁻¹ показывает незначительное смещение максимума у мусковитов из раскопа.

По полосам колебания октаэдров 410–412 см⁻¹ и тетраэдров 703–706 см⁻¹ в структуре мусковита исследуемые образцы близки к слюде карельских месторождений района Пулонгских озер, так как интенсивности этих полос у мусковита этих месторождений ближе к исследуемым, чем у мусковитов других месторождений Карело-Кольского региона.

Достоверную информацию об условиях образования мусковита несут данные о составе и содержании рассеянных и изоморфных элементов-примесей. Для анализа на образцах мусковита изучаемых объектов были выбраны участки без видимых (визуально и оптически) минеральных включений, пленок вторичных минералов (гидрооксидов, карбонатов), и дефектов кристаллов. Измерения содержаний элементов-примесей проводилось на пластинках слюды площадью менее 1 см² в трех точках.

По данным прецизионного LA-ICP-MS анализа мусковиты из раскопов Кирилло-Белозерского монастыря и близлежащих месторождений Карело-Кольского региона содержат широкий набор элементов-примесей (табл. 4). Отмечаются вариации концентраций отдельных элементов определенные в разных точках кристалла. Наиболее значимые отличия в концентрациях выявлены для Li, Sc, Zr, Nb, Rb, Ba, Sr, Cs, Tl, что, несомненно, связано с изоморфными замещениями. Выполненные исследования позволили получить следующие результаты:

Установлено, что все изученные образцы слюды из раскопов Кирилло-Белозерского монастыря по данным рентгенофазового анализа относятся к одному типу – мусковиту 2M1 сингонии.

Таблица 3

Параметры КР-спектров изученных и коллекционных мусковитов

№ образца /месторождение	Положение центра полосы (max), см ⁻¹	Ширина на полувысоте	Интенсивность, отн. ед.
Обр. 3	264.441	5.697	14.945
	411.004	1.249	26.517
	704.613	2.09	16.392
Обр. 5	265.405	3.651	14.946
	412.933	1.368	34.713
	706.542	1.547	17.839
Ёна, Кольский п-ов	265,5	14,1	17,3
	409,1	41,45	6,3
	705, 5	19,77	8,6
Хетоламбино, Карелия	266.851	5.599	15.428
	419.2	2.445	35.195
	705.578	2.892	17.356
Лопатова Губа, Карелия.	264,4	12,94	13,6
	411,5	30, 8	6,6
	636,1	43,8	1,4
Малиновая Варакка, Карелия	266.851	4.349	13.981
	415.343	2.405	33.266
	706.542	2.701	16.874
Плотина, Карелия	267.815	7.833	14.464
	413.415	2.953	32.784
	707.506	4.389	17.356
Тэдино, Карелия	266.851	7.404	14.946
	415.825	2.842	35.677
	708.47	4.189	17.356

Выявленные отличия в цвете образцов и их физико-механических свойств (твердость, хрупкость) обусловлены для обр. 5 – обр. 7 неблагоприятными временными процессами и, возможно, термообработкой, которая могла произойти в результате обжига или пожара.

Сопоставление физико-химических свойств образцов мусковита, сравнение рамановских спектров, дифрактограмм, данных ИСР-анализа слюд позволяют предполагать, с большой долей вероятности, что они были добыты на площади, соответствующей современному месторождению Малиновая Варакка в Северной Карелии.

Результаты исследований согласуются и с историческими данными. Во многих литературных источниках отмечается, что Кирилло-Белозерский монастырь уже в XV веке использовал для хозяйственных нужд керетскую слюду [6]. И. И. Гинзбург в книге «Слюда, ее свойства, применение и распространение в России» [8] писал: «на побережье Белого

моря слюда известна давно; здесь впервые она была открыта и здесь же производилась ее первая добыча для оконниц. Точно определить, когда именно слюда стала известна в России невозможно. Она была известна уже во времена Федора Иоановича, но возможно, что ее добывали там еще раньше». Центром слюдяных месторождений являлся район, примыкающий к селу Кереть. Собственно старинные Керетские выработки находились в районе Лоухского и Пулонгского озер [6]. Для скупки продукции Поморского слюдяного промысла в Кереть съезжались торговые люди, среди которых выделялись каргопольцы и двиняне. Нередко посылались сюда «старцы» и служки Кирилло-Белозерского и других монастырей.

Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках НИР тема № 210 ПФНИ ГАН «Научное обоснование потенциала георесурсов нетрадиционных и новых промышленных минералов и горных пород Карелии при их комплексной оценке».

ЛИТЕРАТУРА

1. Археология Карелии. Петрозаводск: Типография им. П. Ф. Анохина, 1996. 414 с.
2. Скамницкая Л. С., Шахнович М. М., Букчина О. В. Использование слюды и расположение мест добычи мусковита в позднем средневековье на Кольском полуострове и в Северной Карелии // Труды КарНЦ РАН. № 7. Сер. Геология докембрия. 2015. С. 181–191.
3. Арциховский А. В. Раскопки на Славнее в Новгороде // Материалы и исследования по археологии СССР. № 11. Т. 1. М. – Л.: Изд-во АН СССР, 1949. С. 119–176.
4. Критский Ю. М. Слюдяной промысел Соловецкого монастыря // Соловецкий сборник. Вып. 4. Архангельск: Изд-й центр СГМУ, 2007. С. 145–186.
5. Либман Э. П. Из истории слюдяного промысла в России // Труды Министерства промышленности строительных материалов СССР. Вып. 2 (4). М.: Промстройиздат, 1954. 91 с.
6. Дубовик М. М., Либман Э. П. Две жизни чудесного камня. М.: Недра, 1966. 188 с.
7. Савич А. А. Соловецкая вотчина XV–XVII вв.: опыт изучения хозяйства и социальных отношений на крайнем Русском Севере в древней Руси. Пермь: Изд. Пермпромкомбината, 1927. 288 с.
8. Гинзбург И. И. Слюда, ее свойства, применение и распространение в России. 1919), 128 с.

НАШИ ЮБИЛЯРЫ

КОТОВА ОЛЬГА БОРИСОВНА



24 февраля 2018 года исполнилось 60 лет заведующему лабораторией технологии минерального сырья Института геологии Коми НЦ УрО РАН. После окончания в 1980 году Сыктывкарского государственного университета, она активно начала работать в Институте биологии Коми филиала АН СССР, совмещая работу с обучением в аспирантуре, в которую поступила в 1983 году, результатом чего явилась успешная защита кандидатской диссертации. Дальнейшая деятельность связана с тонкодисперсными минеральными системами. В сфере научных интересов оказались полезные ископаемые и не просто руды и горные породы, а труднообогащаемое и небогатимое минеральное сырье, требующее пристального минералогического внимания и бережного отношения к переработке.

Котова О. Б. ведущий специалист в области технологической минералогии. Сегодня она возглавляет важное и нужное направление, интенсивно развивающееся на стыке наук – физики твердого тела, химии, минералогии, обогащения. Она разработала основы теории поверхности в системе «газ-минерал», выявила и изучила механизм образования поверхностного некомпенсированного заряда – основного параметра при формировании минеральных систем, установила новые свойства минералов при моди-

фикации поверхности в процессе нарушения адсорбционно-десорбционного равновесия. Это позволило ей характеризовать плотную упаковку и большую энергию связи между атомами – золото, платина, алмазы. Многолетние исследования в области поверхностных реакций взаимодействия газовой и минеральной фаз привели к созданию адсорбтофизических методов сепарации тонкодисперсного минерального сырья. Будущее этих технологий несомненно, так как перспективы развития минерально-сырьевой базы современных полезных ископаемых в большинстве своем связаны с освоением сложного тонкодисперсного сырья, в том числе и техногенного происхождения. Ее работы в этой области известны не только в нашей стране, но и за рубежом.

Ольга Борисовна стояла у истоков разработки наноминералогических проблем, признанных руководством РАН одним из важнейших достижений отечественной минералогии. Она внесла значимый вклад в познание ультрадисперсного состояния минерального вещества, разработала принципы технологической наноминералогии, является автором «Белой книги», в которой дана концепция развития работ по нанотехнологиям. Интерес к этой проблеме сохранился у О. Б. Котовой и сегодня, что находит отражение во всех ее научных работах.



Этнографический музей вепсов.
Пос. Шелтозеро, Республика Карелия, 2008



ВИМС, Москва, 2012

В последние годы О. Б. Котова серьезно занялась экологическими проблемами, в частности, технологиями утилизации отходов добычи и переработки минерального сырья. Она является одним из инициаторов и организаторов инновационных разработок Института геологии Коми НЦ УрО РАН в области развития и продвижения экологически приемлемых технологий и производств, что нашло отражение в шести патентах, и заинтересовало как российских, так и зарубежных партнеров.

Являясь членом Ученых советов ИГ КомиНЦ УрО РАН и Российского минералогического общества, национальным представителем в Международной комиссии по прикладной минералогии в рамках международного минералогического общества, вице-президентом международных

конгрессов по прикладной минералогии, членом бюро Научного совета по методам минералогических исследований, Котова О. Б. ведет большую научно-организационную работу. Она долгое время была бессменным ученым секретарем института, на протяжении уже многих лет успешно справляется с обязанностями заместителя главного редактора журнала «Вестник Института геологии НЦ, УрО РАН», входит в состав редколлегии журнала «Известия Президиума КомиНЦ УрО РАН».

О. Б. Котова не только авторитетный ученый-минералог, но и прекрасный педагог. Она щедро делится своими знаниями с молодежью. Лекции, практические занятия, консультации, руководство аспирантами, оппонирование диссертационных работ – это будни Ольги Борисовны. Она является



Семинар по технологической минералогии.
Механобр-Техника, Санкт-Петербург, 2013



Карьер Лебединского ГОКа,
2015



Семинар по технологической минералогии,
Сыктывкар, 2010



На борту теплохода «Борис Полевой»,
2011

координатором программы образовательного и научного сотрудничества в рамках договора между своим институтом и венгерским университетом Мишкольца.

Ольга Борисовна Котова – лауреат Государственной премии правительства республики Коми, конкурсов «Золотой Меркурий», «INVENTINVEST-17». Ее заслуги в научной, организационной и педагогической деятельности отмечены правительственными и ведомственными наградами: Почетными грамотами Российской академии наук и профсоюза работников РАН, Уральского отделения РАН,

Республики Коми, Министерства природных ресурсов и охраны окружающей среды РК, ИГ Коми НЦ УрО РАН, дипломом президиума и совета РМО, медалью «Союза женщин России», Почетными грамотами и благодарственными письмами вузов РК, а также дипломом, золотой и серебряной медалями за проекты в области развития технологий утилизации отходов.

Мы, Ваши коллеги, друзья, ученики любим и ценим Вас. Желаем Вам здоровья, благополучия, удачи во всех начинаниях.

Друзья и коллеги

АННОТАЦИИ

УДК 549

Щипцов В. В. Комиссия по технологической минералогии РМО: хроника, события (к 35-летию) // Фундаментальные и прикладные аспекты технологической минералогии. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2018. С. 1–10.

Приведены основные результаты работы комиссии по технологической минералогии со дня создания комиссии по технологической минералогии с привязкой к датам, что отражены результаты ее деятельности за весь период.

The main results of the activities of the Commission for Technological Mineralogy from the day it was established and important dates.

УДК 553.2: 553.312

Пирогов Б. И. Мартитизация в железистых кварцитах и богатых рудах железисто-кремнистых формаций докембрия // Фундаментальные и прикладные аспекты технологической минералогии. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2018. С. 10–25: рис. 6. Библ. назв. 19.

В статье дан краткий исторический обзор по изучению явления мартитизации в железистых и богатых рудах железисто-кремнистых формаций докембрия. Рассмотрены особенности генезиса псевдоморфоз мартита и их роль в изменении качества руд.

Brief historical overview of the phenomenon of martitization in the ferruginous and rich ores of Fe-siliceous Precambrian formations presented in article. The features of the genesis of pseudomorphosis of martite and their role in changing the quality of ores are considered.

УДК 549.01:66–936

Делицын Л. М., Мелентьев Г. Б., Толстов А. В. Микроминералогия пироклор-монацит-крандаллитовых руд Томторского месторождения и ее роль в выборе оптимальных процессов переработки сырья // Фундаментальные и прикладные аспекты технологической минералогии. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2018. С. 25–36: табл. 10, рис. 10. Библ. назв. 11.

Проанализированы особенности микроминерального состава редкометалльно-редкоземельных руд кор выветривания Томторского месторождения. В статье приведены данные по минералогии Томторских руд применительно к решению трудных задач их переработки. Рассмотрены особенности морфологии и состава рудных минералов участка Буранный, участко. Северный и Южный. Результаты исследований показывают эффективность ликвационной плавки поликомпонентных руд коры выветривания как способа

селективного извлечения из них в несмешивающиеся фазы (слои) расплава редких и редкоземельных металлов с сопутствующими компонентами, включая рафинирование ниобиевого плава от лимитируемых фосфора и радионуклидов.

The distinctive micromineral composition of rare-metal-rare-earth ores from the weathering crust of the Tomtor deposit is analysed. Data on Tomtor ore mineralogy for approaching difficult ore processing problems are reported. The morphology and composition of ore minerals from Buranny, Severny and Yuzhny prospects are discussed. The results of the studies show the efficiency of the liquation melting of multi-component ores from weathering crust as a method for extracting rare and rare-earth metals from them into the immiscible phases (layers) of the melt with accompanying components, including the refining of niobium alloy from limiting phosphorus and radionuclides.

УДК 549.01:66–936

Мелентьев Г. Б., Делицын Л. М. Минералоготехнологические проблемы производства российского феррониобия и перспективы использования природнолегированного сырья // Фундаментальные и прикладные аспекты технологической минералогии. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2018. С. 36–49: табл. 2. Библ. назв. 21.

В статье рассмотрена проблема производства феррониобия в России в связи с его использованием в производствах специальных сталей в качестве легирующей добавки, в первую очередь, как компонент качественной металлургии. Дан анализ значительного развития российского производства труб большого диаметра, легированных феррониобием. Даны рекомендации лицензиатам-недропользователям Томторского месторождения по направлениям его комплексного доизучения на стадии предпроектных изысканий и опытно-промышленной эксплуатации. Ядром программно-целевого решения рассматриваемой проблемы должно стать создание производств феррониобия на базе отечественного пироклорового сырья и низколегированной ниобиевой металлопродукции из природнолегированного сырья. В заключении обосновывается первоочередное решение минералоготехнологических задач.

The production of ferroniobium in Russia and its use as an alloying additive in the production of special steels, primarily as a high-quality metallurgy constituent, is discussed. A considerable progress in ferroniobium-alloyed large-diameter pipe production in Russia is analysed. Licensees-users of the mineral resources of the Tomtor deposit are given recommendations for its additional integrated study at pre-designing and experimental-industrial exploitation stages. A solution to the problem could be provided by launching ferroniobium

production using domestic pyrochlore as a raw material and low-alloyed niobium metal production from naturally alloyed raw material. Arguments in favour of approaching priority mineralogo-technological problems are presented in the Conclusions.

УДК 552.13

Левченко Е. Н., Максимюк И. Е., Куликова И. М. Особенности определения минерального состава комплексных редкометалльных руд // *Фундаментальные и прикладные аспекты технологической минералогии*. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2018. С. 49–56: табл. 1, рис. 10. Библ. назв. 4.

Выделены две группы минералов, содержащих редкие элементы: первая – собственно редкометаллическая, в которой редкие элементы определяют их состав и структуру, вторая – редкие элементы в виде изоморфной примеси (от нескольких сотых и десятых долей до нескольких процентов) входят в состав минералов. При этом значительно меняются физические свойства и химический состав минералов. Исследование формы нахождения тантала и ниобия в касситеритах и вольфрамитовых месторождениях различных генетических типов показало, что они находятся в двух формах. Изучение формы вхождения рения в кристаллическую структуру молибденита с использованием РСМА не показало различий в его распределении в молибденитах. Минералого-технологическая оценка минерального сырья обеспечивает выбор наиболее перспективных объектов для дальнейшего изучения на ранних стадиях.

Two groups of minerals containing trace elements are identified: 1) rare-metals, in which trace elements are responsible for their composition and structure, and 2) trace elements, occurring as isomorphic impurities (several hundredths and tenths to several per cent), are part of the minerals. In this case, the physical properties and chemical composition of the minerals change considerably. The study of the modes of occurrence of tantalum and niobium in cassiterite and wolframite from various genetic types of deposits has shown that they occur in two forms. The study of the form in which rhenium occurs in the crystalline structure of molybdenite using XSMA has shown no differences in its distribution in molybdenite. Mineralogo-technological evaluation of minerals as raw materials is done to select the most promising targets for further study at early stages.

УДК 549.057

Зинчук Н. Н. О вещественно-технологических свойствах кимберлитов // *Фундаментальные и прикладные аспекты технологической минералогии*. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2018. С. 56–65: рис. 5. Библ. назв. 14.

Большинство изученных кимберлитовых диатрем представляют собой многофазные трубки. Каждая магматическая фаза внедрения, сформированная внут-

ри диатрем, сложена кимберлитом с характерным петрографическим и петрохимическим типом, обладающим рядом устойчивых, слабо изменяющихся с глубиной типоморфных признаков. Кимберлиты разных фаз внедрения в одной и той же диатреме различаются между собой как соотношением порфировых и класических структурных элементов, так и содержанием индикаторных минералов. Отмечены существенные различия в алмазности разных фаз внедрения кимберлитов, что обусловлено разным уровнем заложения и длительности функционирования образующих их магматических очагов, физико-химическими свойствами исходных составляющих, а также скоростью подъема и характером продвижения кимберлитовой магмы в процессе разных этапов кимберлитобразования. Кимберлитовые брекчии завершающих этапов формирования трубок являются более продуктивными, по сравнению с порфировыми кимберлитами ранних интрузивных фаз внедрения. Особенности происхождения и извержений кимберлитовых расплавов могли существенным образом влиять на преобразование первоначальной формы кристаллов алмазов, что вызвано их растворением (иногда до полного уничтожения) и коррозией. При оценке продуктивности кимберлитовых трубок необходимо учитывать реальные соотношения в диатремах интрузивных и эксплозивных процессов кимберлитобразования.

Most of the kimberlite diatremes studied are multi-phase pipes. Each magmatic phase of intrusion, formed inside the diatremes, consists of kimberlite of a distinctive petrographic and petrochemical type, which displays some stable typomorphic characters that change slightly with depth. Kimberlites of various intrusion phases in the same diatreme differ in the ratio of porphyritic and clastic structural elements and in indicator mineral concentrations. Substantial differences in the diamond concentrations of various kimberlite intrusion phases were revealed. They are due to the difference in the formation level and duration of functioning of the magmatic sources that form them, the physicochemical properties of initial constituents and the rate of ascent and the movement pattern of kimberlite magma at the various stages of kimberlite formation. Kimberlite breccia at the final stages of pipe formation are more productive than porphyritic kimberlites of early intrusion phases. The characteristics of the genesis and eruption of kimberlite melts could have substantially affected the transformation of the initial diamond crystal shape invoked by their dissolution (sometimes up to complete destruction) and corrosion. The productivity of kimberlite pipes should be evaluated with regard for real ratios of intrusive and extrusive kimberlite-forming processes in diatremes,

УДК 549.08

Щипцов В. В., Фролов П. В., Ильина В. П., Кевлич В. И. К технологической минералогии промышленных минералов Аганозерского блока Бураковского массива // *Фундаментальные и при-*

кладные аспекты технологической минералогии. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2018. С. 66–76: табл. 5, рис. 7. Библ. наим. 17.

Констатируется, что хромиты (хромовые руды) имеют важное практическое значение как металлический хром, так промышленный минерал «хромит». Дана структура применения хрома по отраслям промышленности (металлургическая, огнеупорная и химическая отрасли промышленности). Основные георесурсы Бураковского массива сосредоточены в уникальном никель-магниево-хромитовом месторождении Аганозерское II, Аганозерском I и Шалозерском хромитовых месторождениях. В этом свете рассмотрены промышленные минералы Аганозерского блока, типы промышленных минералов и их практическое значение. К потенциальным промышленным минералам отнесены хромит, дуниты, оливиниты, серпентиниты и кемиститы. Вопрос о доступности и ценности может быть решен параллельно с подготовкой крупного инвестиционного мегапроекта будущего в канве геолого-технологического и эколого-экономического обоснования на современном уровне.

It is argued that chromite (chromium ore) is of practical value as metallic chromium and the industrial mineral chromite. Chromium application in metallurgical, refractory and chemical industries is discussed. The main geo-resources of the Burakovian massif are concentrated in the unique Aganozero-II nickel-magnesium deposit and in Aganozero-I and Shalozero chromite deposits. The industrial minerals of the Aganozero Block, types of industrial minerals and their practical value are discussed. Chromite, dunite, olivinite, serpentine and kemistite are regarded as potential industrial minerals. Their accessibility and value can be assessed while preparing a big up-to-date investment mega-project of the future and its geological, industrial, environmental and economic feasibility study.

УДК 549.057

Ерохин Ю. В., Пономарев В. С., Ялышева А. И. Ювелирные камни из металлургических шлаков как результат плавления хромитового и ильменитового сырья (на примере Ключевского завода ферросплавов) // Фундаментальные и прикладные аспекты технологической минералогии. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2018. С. 76–80: табл. 2, рис. 3. Библ. наим. 15.

В работе показана возможность использования металлургических шлаков в качестве источника ювелирных (драгоценных) камней. Нами приведено описание находок четырех драгоценных камней – рубина, сапфира, хибонита и шпинели в глиноземистых шлаках Ключевского завода ферросплавов. Для всех минералов даны парагенезисы и приведен их химический состав. Ключевской завод предлагает покупать данные шлаки как огнеупорные изделия для

металлургических процессов или в качестве абразивного порошка. На наш взгляд, это крайне редкий случай, когда шлаки практически нацело сложены драгоценными камнями. И мы можем порекомендовать, Ключевскому заводу, использовать в производстве сильно нагретые емкости для слива отходов, чтобы раскристаллизация расплава происходила как можно медленнее, что в свою очередь приведет к формированию крупных и чистых кристаллов корунда (рубина или сапфира), хибонита и шпинели. Вполне вероятно, что подобные шлаки (а точнее их спилы и срезы) пользовались бы высоким спросом у коллекционеров, а какая-то часть драгоценных камней могла бы идти в огранку.

The paper shows the possibility of using metallurgical slag as a source of gemstones. Us the description of the findings of the four gemstones – ruby, sapphire, hibonite and spinel in aluminous slags Klychevsky ferroalloy plant. For all minerals, the paragenesis and the chemical composition. Klychevsky ferroalloy plant offers to buy these waste products as refractory for metallurgical processes or as abrasive powder. In our opinion, this is an extremely rare case when the slag is almost entirely composed of gemstones. And we can advise you on the Klychevsky plant, use in the production of highly heated containers for discharge of waste to the crystallization of the melt occurred as slowly as possible, which in turn will lead to the formation of large and pure crystals of corundum (ruby or sapphire), spinel and hibonite. It is likely that these toxins (or rather their cross sections and slices) would be in high demand among collectors, and some part of the gemstones could go in the cut.

УДК 549.08

Астахова Ю. М., Жукова В. Е., Лебедев А. Н., Киселев А. А., Некрасова М. А., Сычева Н. А. Особенности магнетита и гематита окисленных железистых кварцитов // Фундаментальные и прикладные аспекты технологической минералогии. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2018. С. 81–83: рис. 1.

В статье описаны особенности главных рудных минералов: магнетита и гематита из месторождений железисто-кремнистых формаций, оказывающие влияние на технологические свойства.

The article describes the features of the main ore minerals: magnetite and hematite from deposits of ferruginous-siliceous formations, which affect on the technological properties.

УДК 661.882,532

Николаев А. И., Самбуров Г. О., Киселев Ю. Г., Герасимова Л. Г. Сфениновые руды – сырье для реализации технологии титановых соединений // Фундаментальные и прикладные аспекты технологической минералогии. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2018. С. 83–86: табл. 5, рис. 1. Библ. наим. 11.

Статья посвящена современному состоянию и перспективам получения и переработки титаносодержащих концентратов, в частности, сфенового, выделяемого из техногенных отходов обогащения хибинских апатит-нефелиновых руд. Показано, что достаточно часто встречающиеся при добыче апатит-нефелиновых руд сфениновые гнезда (линзы) с высоким содержанием сфена пригодны для производства малотоннажных титаносодержащих функциональных материалов.

The current state and possible production and processing of titaniferous, particularly sphene, concentrates, extracted from the spoil heaps of Khibiny apatite-nepheline ore, are discussed. It is shown that sphene-rich sphenite pockets (lenses), commonly occurring in apatite-nepheline mining, can be used for producing low-tonnage titaniferous functional materials.

УДК

Юсупов Т. С., Травин А. В., Юдин Д. С., Новикова С. А., Шумская Л. Г., Кириллова Е. А. Совершенствование методов извлечения минералов-хронометров из горных пород для изотопного датирования геологических процессов // *Фундаментальные и прикладные аспекты технологической минералогии*. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2018. С. 86–92: табл. 3, рис. 4. Библ. наим. 18.

Обосновываются новые подходы к методам извлечения минералов-хронометров из горных пород для изотопного картирования геологических процессов. Показаны вещественные характеристики альбита, измельченного различными способами. Сделан вывод, что ударное измельчение в дезинтеграторе является оптимальным методом пробоподготовки пород перед изотопными исследованиями с целью определения возраста, не вызывающем значительных изменений в химическом составе и структуре минералов.

Arguments in favour of new approaches to extraction of chronometer minerals from rocks for isotope mapping of geological processes are presented. The mineralogical characteristics of albite, ground using various techniques, are described. The authors conclude that shock ground in a disintegrator is an optimum method for preparing rock samples before isotope studies for estimation of their age which does not invoke considerable changes in the chemical composition and structure of minerals.

УДК 54.07:549.02

Скамницкая Л. С., Бубнова Т. П., Букчина О. В. Опыт использования КР-спектроскопии при изучении кварца // *Фундаментальные и прикладные аспекты технологической минералогии*. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2018. С. 92–97: рис. 7. Библ. наим. 6.

Основными нормируемыми показателями качества кварцевого сырья являются находящиеся в нем твердые минеральные, газовой-жидкие включения

и химические элементы-примеси. Предельно-допустимые значения их содержаний для кварцевого сырья различного назначения регламентируются отраслевыми стандартами, и техническими условиями. В работе показана возможность применения КР-спектроскопии для автоматической идентификации минеральных фаз и ГЖВ в кварце. Образцы кварца с проявления Рухнаволоков содержат значительное количество газовой-жидких включений размером от первых микрон и меньше. Достоверно методом КР-спектроскопии подтверждено содержание включений двух типов – заполненных только водой и заполненных углекислотой.

The main normalized indicators of the quality of quartz raw materials are the solid mineral, gas-liquid inclusions and chemical elements-impurities that are in it. The maximum permissible values of their contents for quartz raw materials of various purposes are regulated by industry standards and technical conditions. The possibility of using Raman spectroscopy for the automatic identification of mineral phases and gas-liquid inclusions in quartz is shown in the work. Samples of quartz from the manifestation of the Ruhnivolok contain a considerable amount of gas-liquid inclusions with a size from the first microns and less. The content of inclusions of two types, filled only with water and filled with carbon dioxide, was confirmed reliably by the Raman spectroscopy method.

УДК 549.08

Жерновский И. В., Кожухова Н. И., Лебедев М. С. Кристаллохимические аспекты технологического типоморфизма кварцевых геоматериалов при механоактивации // *Фундаментальные и прикладные аспекты технологической минералогии*. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2018. С. 97–100: табл. 1, рис. 3. Библ. наим. 18.

В статье показаны результаты расчетов объемов кремнекислородных тетраэдров кварца при нагревании, давлении и механоактивации. Сделан вывод, что уменьшение объема кремнекислородных тетраэдров кварца при механоактивации в качестве гомоморфного признака технологического типоморфизма не представляется возможным. С учетом его схожести при нагревании, барических и механоактивационных воздействиях этот признак может рассматриваться, как проявление конвергентности признаков.

The results of calculations of the volumes of the silicon-oxygen tetrahedra of quartz upon heating, pressure and mechanical activation are reported. It is concluded that it is impossible to decrease the volume of silicon-oxygen tetrahedra of quartz upon mechanical activation as a homomorphic indication of technological typomorphism. Considering its similarity upon heating, pressure and mechanical activation, this character is regarded as indicative of the convergence of characters.

УДК

Скамницкая Л. С., Букчина О. В. Методы диагностики типоморфных свойств слюды при археологических исследованиях // Фундаментальные и прикладные аспекты технологической минералогии. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2018. С. 100–108: табл. 4, рис. 1. Библ. назв. 8.

Для решения задачи определения места отбора слюды, обнаруженной в раскопах Кирилло-Белозерского монастыря (г. Вологда) были привлечены современные аналитические методы. Сопоставление физико-химических свойств образцов мусковита, рамановских спектров, дифрактограмм, данных ICP-анализа

слюд позволяют предполагать, с большой долей вероятности, что они были добыты на площади, соответствующей современному месторождению Малиновая Варакка в Северной Карелии.

Modern methods of research of micas allow to compare samples from archaeological excavations with samples of minerals of known deposits. The samples of mica found in the excavations of the Kirillo-Belozersky monastery (Vologda). samples of mica were analyzed by methods of ICP analysis, Raman spectroscopy, etc. With a high degree of probability, it can be argued that they were mined in the area corresponding to the deposit Malinova Varakka in North Karelia.

СОДЕРЖАНИЕ

Щипцов В. В. Комиссия по технологической минералогии РМО: хроника, события (к 35-летию)	5
Пирогов Б. И. Мартитизация в железистых кварцитах и богатых рудах железисто-кремнистых формаций докембрия	11
Делицын Л. М., Мелентьев Г. Б., Толстов А. В. Микроминералогия пирохлор-монацит-крандаллитовых руд Томторского месторождения и ее роль в выборе оптимальных процессов переработки сырья	25
Мелентьев Г. Б., Делицын Л. М. Минералого-технологические проблемы производства российского феррониобия и перспективы использования природнолегированного сырья	36
Левченко Е. Н., Максимюк И. Е., Куликова И. М. Особенности определения минерального состава комплексных редкометалльных руд	49
Зинчук Н. Н. О вещественно-технологических свойствах кимберлитов	56
Щипцов В. В., Фролов П. В., Ильина В. П., Кевлич В. И. К технологической минералогии промышленных минералов Аганозерского блока Бураковского массива	66
Ерохин Ю. В., Пономарев В. С., Ялышева А. И. Ювелирные камни из металлургических шлаков как результат плавления хромитового и ильменитового сырья (на примере Ключевского завода ферросплавов)	76
Астахова Ю. М., Жукова В. Е., Лебедев А. Н., Киселев А. А., Некрасова М. А., Сычева Н. А. Особенности магнетита и гематита окисленных железистых кварцитов	81
Николаев А. И., Самбуров Г. О., Киселев Ю. Г., Герасимова Л. Г. Сфенитовые руды – сырье для реализации технологии титановых соединений	83
Юсупов Т. С., Травин А. В., Юдин Д. С., Новикова С. А., Шумская Л. Г., Кириллова Е. А. Совершенствование методов извлечения минералов-хронометров из горных пород для изотопного датирования геологических процессов	86
Скамницкая Л. С., Бубнова Т. П., Букчина О. В. Опыт использования КР-спектроскопии при изучении кварца	92
Жерновский И. В., Кожухова Н. И., Лебедев М. С. Кристаллохимические аспекты технологического типоморфизма кварцевых геоматериалов при механоактивации	97
Скамницкая Л. С., Букчина О. В. Методы диагностики типоморфных свойств слюды при археологических исследованиях	100
Котова Ольга Борисовна	109
АННОТАЦИИ	112

CONTENTS

Shchiptsov V. V. Commission for Technological Mineralogy at the RMA (chronicles and events (to the 35 th anniversary of establishing)	5
Pirogov B. I. Martirization in iron formation and high-grade ores of Precambrian iron-cherty formations	11
Delitsyn L. M., Melentyev G. B., Tolstov A. V. Micromineralogy of pyrochlore-monazite-crandallite ores from the Tomtor deposit and its role in selecting optimum raw material processing processes	25
Melentyev G. B., Delitsyn L. M. Mineralogo-technological problems in the production of Russian ferroniobium and prospects in the use of naturally alloyed raw materials	36
Levchenko E. N., Maksimyuk I. E., Kulikova I. M. Characteristics of the determination of the mineral composition of complex rare-metal ores	49
Zinchuk N. N. On the mineralogical and technological properties of kimberlites	56
Shchiptsov V. V., Frolov P. V., Ilyina V. P., Kevlich V. I. On the technological mineralogy of industrial minerals in the Aganozero Block of the Burakovian massif	66
Yerokhin Yu. V., Ponomarev V. S., Yalysheva A. I. Jewellery stones from metallurgical slag as a result of the smelting of chromite and ilmenite as raw materials (exemplified by Klyuchevsky Ferroalloy Plant)	76
Astakhova Yu. M., Zhukova V. E., Lebedev A. N., Kiselyov A. A., Nekrasova M. A., Sycheva H. A. Characteristics of magnetite and hematite-oxidized iron formation	81
Nikolaev A. I., Samburov G. O., Kiselyov Yu. G., Gerasimova L. G. Sphenite ores as a raw material for titanium compound technology	83
Yusupov T. S., Travin A. V., Yudin D. S., Novikova S. A., Shumskaya L. G., Kirillova E. A. Updating methods for extracting chronometer minerals from rocks for isotope dating of geological processes	86
Skamnitskaya L. S., Bukchina O. V., Bubnova T. P. The possibility of using raman spectroscopy in the study of quartz	92
Zhernovsky N. V., Kozhukhova N. I., Lebedev M. S. Crystallochemical aspects of the technological typomorphism of quartz geo-materials upon mechano-activation	97
Skamnitskaya L. S., Bukchina O. V. Methods for diagnosing the typomorphic properties of mica in archaeological researches	100
TO THE UPCOMING JUBILEE	
Kotova Olga Borisovna	109
ABSTRACTS	112

Научное издание

**ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ И ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ**

Сборник статей XII Российского семинара
по технологической минералогии

Печатается по решению Ученого совета Института геологии КарНЦ РАН

Под редакцией д. г.-м. н. В. В. Щипцова

Издано в авторской редакции

Подписано в печать 16.04.2018 г. Формат 60×84¹/₈.
Гарнитура Times. Уч.-изд. л. 13,27. Усл.-печ. л. 13,95.
Тираж 150. Заказ № 486

Федеральный исследовательский центр
«Карельский научный центр Российской академии наук»
Редакционно-издательский отдел
185003, Петрозаводск, пр. А. Невского, 50

Становление научного направления - ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ МИНЕРАЛОГИЯ (1798-1829 г.г.)

Впервые в 1798 г. В.М. Севергин ввел понятия технологической и экономической минералогии



Севергин В.М. - академик, минералог и химик-технолог

«Я разделяю минералогов на систематиков, технологов и философов в пространном смысле. Первые, приводят ископаемые тела в порядок, научают оные познать; вторые – употребить их в пользу, а последние, созерцая различные их отношения, свойства и разные их явления, доискиваются причины оных. *Того, кто все сии предметы надлежащим образом образует, называем мы совершенным минералогом.*» (1791 г.).

Он основал «Технологическая журнал» (1804-1826 гг.), в котором подчеркивал, что «...без точных наблюдений и исследований нет и не может быть науки». Этот декабристско-ученого предприниматель будущего ТМ, которое в дальнейшем было связано с морфолого-структурным, кристаллохимическим и генетическим направлениями минералогии, с оценкой и обобщением различных видов полезных ископаемых.

