

ВЛИЯНИЕ ОТХОДОВ ОБОГАЩЕНИЯ ХРОМИТОВЫХ РУД И ЩЕЛОЧНЫХ СИЕНИТОВ НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ ПЕТРУРГИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ

Г. А. Лебедева, Г. П. Озерова, В. И. Кевлич, Л. С. Скамницкая, Т. П. Бубнова

Институт геологии Карельского НЦ РАН, Петрозаводск; lga@krc.karelia.ru

Основным видом сырья в цехе каменного литья ОАО «КИМС» (г. Кондопога) являются пироксеновые порфириды Хавчезерского месторождения следующего химического состава (мас. %): SiO_2 – 51,0; TiO_2 – 1,8; Al_2O_3 – 13,1; Fe_2O_3 – 2,3; FeO – 8,6; MnO – 0,20; MgO – 7,20; CaO – 9,50; Na_2O – 2,10; K_2O – 0,9. Согласно разработанной нами классификации петруггического сырья*, пироксеновые порфириды по химическому составу относятся к полю первичной кристаллизации пироксена (поле III) катионной диаграммы $\text{Ca} - \text{Mg} - \text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$ (рис. 1).

Для таких расплавов характерны парамагнетизм стекол, закаленных от температуры плавления, и склонность расплавов к переохлаждению при отсутствии катализаторов кристаллизации.

При производстве каменного литья к пироксеновому порфириду добавляют 1–2% молотого хромистого железняка Саранского месторождения (Свердловская обл.), содержащего 36–37% Cr_2O_3 .

Введенный в расплав хромит инициирует распад структурно-химических комплексов пироксена с выделением магнетита, который образует центры кристаллизации пироксена при охлаждении расплава. Скорость объемной кристаллизации расплава является оптимальной для образования кристаллического скелета крупногабаритной отливки в период формования при минимальном развитии напряжений на всех стадиях формирования каменного литья. Вследствие этого порфирит с добавкой хромита является оптимальным видом сырья для производства труб различного диаметра.

Для производства средне- и мелкогабаритного каменного литья (фасонных изделий, плит различного размера) необходимы расплавы с большей скоростью объемной кристаллизации во избежание остеклования отливки в период формования и ее деформации при термообработке. К ним относятся составы промежуточного поля II и поля первичной кристаллизации магнетита (поле I). Этим условиям удовлетворяли габбро-диабазы Берегового месторождения, ранее использовавшиеся на заводе КИМС. В настоящее время запасы этого месторождения исчерпаны.

Таким образом, в настоящее время ОАО «КИМС» испытывает потребность в сырье с повышенным содержанием оксидов железа для получения мелко- и среднегабаритного литья, а также в ме-

стном хромитовом сырье (для исключения затрат на перевозку хромовой руды из Свердловской области).

С целью решения этих проблем, а также утилизации отходов горно-обогатительного производства нами исследовано влияние на кристаллизацию расплава пироксенового порфирида отходов обогащения хромитовых руд Аганозерского месторождения и хвостов обогащения щелочных сиенитов месторождения Елетьозеро.

Елетьозерский массив щелочных сиенитов расположен в северной части Карелии в 35 км к северо-западу от станции Лоухи Октябрьской железной дороги.

В период с 2002 по 2004 г. ЗАО «Транском» осуществил геологическую разведку и подготовку к промышленной эксплуатации Северной части месторождения в качестве сырья для производства керамо-гранитной плитки. Запасы по месторождению утверждены протоколом № 14-04 ТКЗ при Управлении МПР России по Карелии в количестве 4282 тыс. т по категории $\text{C}_1 + \text{C}_2$.

Минеральный состав нефелинсодержащих сиенитов характеризуется широким разнообразием минералов, в том числе и железосодержащих (% по массе): полевые шпаты (микроклин, альбит, олигоклаз) – 72–75, нефелин – 3–4, пироксены (эгирин-авгит, авгит) – 6–8, амфиболы (рибекит, арфведсонит) – 7–9, слюды (биотит, мусковит) – 4–7, титаномagnetит и магнетит – 1–3, акцессории (сфен, гранат, апатит, карбонат) – 1,1–2.

Сырье для производства керамо-гранитной плитки должно содержать не более 0,2–0,4 Fe_2O_3 . Для получения такого концентрата необходимо обогащение щелочных сиенитов с удалением железо- и титансодержащих минералов.

С учетом ранее выполненных работ ИГ КарНЦ РАН (1982 г.), фирмой ИМК (1992 г.) и геолого-технологических работ ГИГХС в 2002–2004 гг., разработана технологическая двухстадийная схема сухого магнитного обогащения с тремя перечистками немагнитной фракции.

При обогащении в первую стадию выделялись ферромагнитные минералы магнетит и титаномagnetит, а также их сростки с другими минералами. После трехкратной перечистки немагнитной фракции содержание Fe_2O_3 в полевом шпатовом концентрате снижается до 0,18–0,21%. Общий выход обогащенного сиенита с содержанием $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0,2\%$ составил 53%, количество отходов обогащения достигает 47%.

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

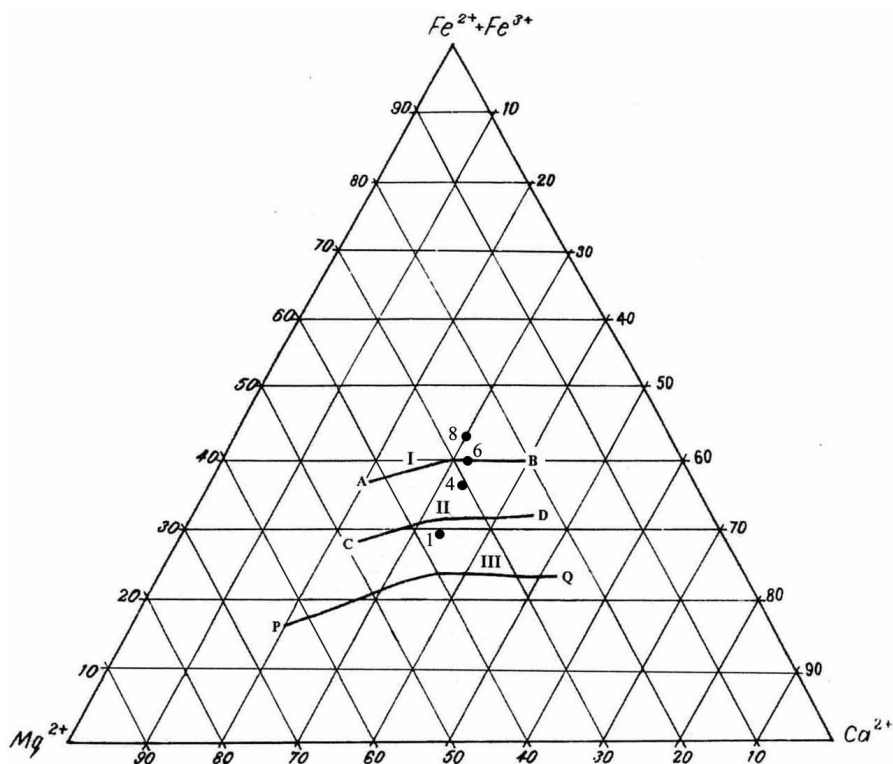


Рис. 1. Катионная диаграмма. Номера составов соответствуют табл.

Для изучения в качестве добавки к пироксеновому порфириту 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%.

Аганозерское месторождение хромитовых руд приурочено к одному из крупнейших в мире расслоенному Бураковско-Аганозерскому лополиту перидотит-клинопироксенит-норитового состава и представляет собой стратиформную залежь, которая при мощности 1,5–5 м прослежена на протяжении 20 км по простиранию и до глубины около 700 м (Главный хромитовый горизонт – ГХГ). Общие запасы и ресурсы хромовых руд оцениваются величиной свыше 200 млн т. Проект освоения Аганозерского месторождения включен в федеральную программу «Руда» и программу «Освоение недр и развитие горнопромышленного комплекса РК на 2000–2010». В Институте геологии КарНЦ были проведены исследования по оценке обогатимости руд Главного хромитового горизонта Аганозерского блока Бураковского массива гравитационно-магнитным методом. При среднем количестве в пробе Cr_2O_3 27,5% 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%. Нами исследована проба (с крупностью – 0,4 мм), состоящая в основном из серпентина, пироксенов, хромита, содержащая Cr_2O_3 13,6%.

Изучены составы на основе пироксенового порфирита с добавкой 30–50% отходов обогащения ще-

лочных сиенитов и 5–10% хвостов обогащения хромитовой руды.

Шихты плавляли 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. Рентгенофазовый анализ (р.ф.а.) проведен на автоматическом дифрактометре ДРОН-3М, 40 kV, 25 mA, на медном излучении в области углов 2θ 5–75°. Относительное изменение степени кристалличности каменного литья оценивали по значениям плотности методом гидростатического взвешивания.

Магнитную восприимчивость (α) гранулята и каменного литья определяли на приборе ПИМВ-М.

Результаты исследований даны в таблице. Эксперименты показали, что расплав пироксенового порфирита застывает в виде стекла с редкими сферолитами пироксена-авгита (рис. 2, а), стеклогранулят имеет парамагнитные свойства. При добавке 5% хвостов обогащения хромовой руды количество сфероцитов увеличивается, центры кристаллизации сфероцитов образованы мелкими дендритами магнетита (рис. 2, б). Добавка 10% хромосодержащих хвостов приводит к объемной кристаллизации расплава с образованием сетки из дендритов магнетита и тонкозернистого

пироксена (рис. 2, в). Состав, содержащий 30% отходов обогащения щелочных сиенитов, вследствие повышения железистости по сравнению с составом порфирита смещается на катионной диаграмме в поле II (рис. 1). Расплав объемно кристаллизуется без введения нуклеаторов, но имеет неравномернoзернистую структуру, состоящую из мелких сферолитов пироксена и тонкозернистой магнетит-пироксеновой массы между ними (рис. 2, г).

Гранулят имеет ферромагнитные свойства, что свидетельствует о выделении зародышей магнетита уже в процессе заковки расплава.

При содержании 40–50% хвостов составы находятся на границе с магнетитовым и в магнетитовом поле соответственно (рис. 1). При этом резко повышается ас гранулята и наблюдается равномерная объемная кристаллизация расплава за счет образования магнетитовых центров кристаллизации (рис. 2, д, е), ас каменного литья также увеличивается.

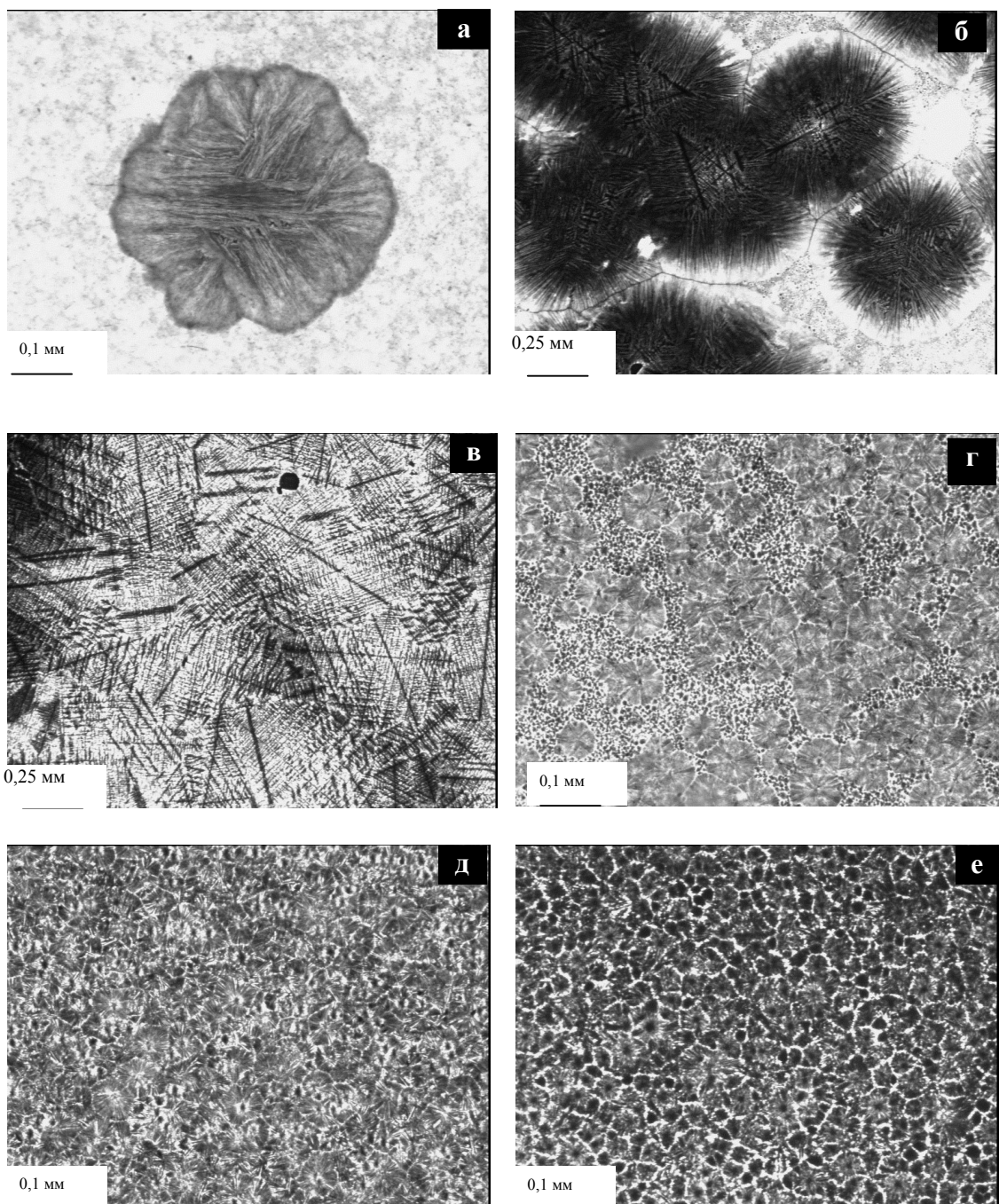


Рис. 2. Микроструктура каменного литья из сырья различного состава:

а – пироксеновый порфирит; б – порфирит + хвосты обогащения хромитовой руды (5%); в – порфирит + хвосты обогащения хромитовой руды (10%); г – порфирит (70%) + отходы обогащения щелочных сиенитов (30%); д – порфирит (60%) + отходы обогащения щелочных сиенитов (40%); е – порфирит (50%) + отходы обогащения щелочных сиенитов (50%)

Характеристика каменного литья и стеклогранулята

№ состава	Состав шихты	Каменное литье			$\alpha \cdot 10^{-3}$ стеклогранулята
		$\alpha \cdot 10^{-2}$	Плотность, кг/м ³	Микроструктура	
1	Пироксеновый порфирит	1,9	2,78	Стекло с редкими сферолитами пироксена	0,045
2	Порфирит + отходы обогащения хромита (5%)			Сферолиты пироксена с дендритами Мт в центре, в тонкозернистой Мт-Ру массе	
3	Порфирит + отходы обогащения хромита (10%)	3,6	2,85	Между дендритами Мт тонкозернистый пироксен	
4	Порфирит (70%) + отходы обогащения сиенитов (30%)	1,6	2,82	Сферолиты пироксена в тонкозернистой магнетит-пироксеновой массе	1,5
5	Состав 4 + отходы обогащения хромита (5%)	3,4	2,93	Между дендритами магнетита – тонкозернистый пироксен	
6	Порфирит (60%) + отходы обогащения сиенитов (40%)	2,6	2,86	Сферолиты пироксена с точечными кристаллами Мт в центре	8
7	Состав 6 + 5% отходов обогащения хромита	4,7	2,93	Между дендритами магнетита – тонкозернистый пироксен	
8	Порфирит (50%) + отходы обогащения сиенитов (50%)	8,4	2,94	Радиально-лучистые агрегаты пироксена с изометричными образованиями магнетита в центре. Вокруг агрегатов – каемки остаточного стекла	

Добавка 5% хромита в составы 4, 6 интенсифицирует процесс выделения магнетита, что отражается на микроструктуре (образование сетки дендритов магнетита), увеличении плотности и α материала (табл.). По данным р.ф.а. каменное литье всех изученных составов содержит остаточное стекло, что отражается в поднятии фона (гало) на дифрактограммах.

Таким образом, проведенные исследования показали, что хвосты обогащения хромовой руды являются эффективным катализатором кристаллизации петругических расплавов.

Преимуществом хромсодержащих хвостов пе-

ред хромистым железяком Саранского месторождения является малый размер зерен, что исключает необходимость помола.

Хвосты обогащения щелочных сиенитов способствуют повышению скорости объемной кристаллизации расплава пироксенового порфирита и поэтому являются перспективной добавкой при производстве средне- и мелкогабаритного каменного литья. Количество добавки должно определяться номенклатурой производимой продукции. Для подтверждения результатов лабораторных исследований необходимо проведение испытаний в заводских условиях.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АРСЕНОПИРИТОВОГО И АРСЕНОПИРИТ-СФАЛЕРИТОВОГО ГЕОТЕРМОМЕТРОВ ДЛЯ РАСЧЕТА ТЕМПЕРАТУР РУДНЫХ ОБЪЕКТОВ КАРЕЛИИ

И. В. Панфилова¹, Л. В. Кулешевич²

¹ Петрозаводский государственный университет, ФТФ

² Институт геологии Карельского НЦ РАН, Петрозаводск; kuleshev@krc.karelia.ru

Среди распространенных сульфидов лучше изучены и наиболее пригодны для целей геотермометрии арсенопирит и сфалерит. Составы этих минералов обычно фиксируют условия равновесия при образовании гидротермальных жильных месторождений, охлаждающихся относительно быстро (без наложенных ретроградных изменений), тогда как в метаморфизованных сульфидах равновесные составы не всегда могут сохраняться. Достоверность арсенопиритового геотермометра при оценке гидротермальных и метаморфизованных руд вызвала многочисленные споры и обсуждалась рядом исследователей. Мнения ученых о возможности использования этого геотермометра разделились. Исследования К. Сунбланда [1], проведенные для семи месторождений Швеции,

локализованных в каледонидах и образовавшихся в породах хлоритовой зоны зеленосланцевой фации, показали вполне приемлемые результаты: температура формирования руд составила 371 ± 45 °С (давление, при котором происходит метаморфизм, оценивалось по сфалеритовому геобарометру, а температура – по арсенопиритовому геотермометру). Полученные значения хорошо согласуются с РТ-параметрами формирования метаморфических пород, вмещающих руды. Это послужило основанием для заключения, что арсенопиритовый геотермометр и сфалеритовый геобарометр могут успешно применяться для реконструкции условий метаморфизма сульфидных руд.

Кроме этого были проведены исследования по оценке возможности применения арсенопи-