

9. Hart S. Heterogeneous mantle domains : signatures, genesis and mixing chronologies. // Earth Planet. Sci. Lett. V. 90. № 3. 1988. P. 273–296.
 10. Hoffman A. Mantle geochemistry: the message from oceanic volcanism// Nature. V. 385. 1997. P. 219–229.

Использование отходов обогащения железистых кварцитов для получения силикатных материалов

Левицкий И.А., Баранцева С.Е., Павлюкевич Ю.Г., Климош Ю.А.

Учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет», г. Минск,
 e-mail: keramika@bstu.unibel.by

В настоящее время для Республики Беларусь весьма актуальным является максимальное вовлечение в производство местных сырьевых ресурсов взамен импортируемых из ближнего и дальнего зарубежья. Нехватка или отсутствие некоторых видов качественного минерального сырья, такого как огнеупорные глины, высокосортные каолины, флюсующие компоненты керамических масс, красители и пигменты, вызывают необходимость поиска нетрадиционных местных источников сырья.

К таким видам сырья можно отнести отходы обогащения железистых кварцитов Околовского месторождения Республики Беларусь. Это сырье характеризуется отличными от известных пород геолого-минералогическими характеристиками, что обусловлено своеобразием его образования и залегания, характерного для магнетит-кварцевой формации кристаллического фундамента Беларуси.

Околовское железорудное месторождение расположено в Столбцовском районе Минской области. Месторождение залегает под чехлом осадочных пород протяженностью в северо-восточном направлении на 180 км при ширине 10–30 км и представлено разнообразными по составу гнейсами, амфиболитами, железистыми кварцитами и другими породами. В Околовском месторождении продуктивные (железорудные) породы имеют мощность от 30 до 120 м и составляют примерно 28–35% от общего объема пород.

При разработке месторождения огромная (сотни тысяч тонн) масса безрудных пород пойдет в отвалы, как отход обогащения и магнитной сепарации железных руд. В результате обогащения железистых кварцитов образуются два вида отходов: амфиболитовый концентрат сухой и мокрой магнитной сепарации (табл. 1 и 2).

Таблица 1. Минеральный состав железных руд Околовского месторождения

Порода	Минеральный состав пород, мас.%						
	магнетит	гематит	силикаты	карбонаты	сульфиды	кварц	апатит
Железные руды	15,2-23,3	0,61-2,81	46,03-55,9	1,27-1,56	0,16-0,3	20,2-25	0,36-0,4
Амфиболитовый концентрат сухого обогащения (1)	1,37-2,02	–	73,78-80,3	1,11-1,32	0,14-0,19	16,5-22,8	0,21-0,25
Амфиболитовый концентрат мокрого обогащения (2)	1,05-1,2	0,66-2,39	53,86-58,74	1,92-2,27	0,18-0,42	34,6-41,4	0,57-0,74

Таблица 2. Химический состав амфиболитовых концентратов сухой и мокрой магнитной сепарации

Типы сырья	Химический состав, мас.%												
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	ппп
1	55,95–61,05	0,19–0,24	5,99–6,09	2,41–3,99	14,72–18,22	0,25–0,40	6,34–7,12	4,28–5,12	0,30–0,36	0,83–1,10	0,69–0,86	0,12–0,15	1,09–1,83
2	49,97–53,09	0,21–0,25	5,83–6,75	7,35–10,00	15,26–18,94	0,21–0,34	6,44–7,40	4,04–4,58	0,40–0,5	0,96–1,20	0,84–0,88	0,12–0,13	1,99–2,51

Анализируя химический состав отходов, можно предположить, что они являются ценным минеральным сырьем для получения силикатных материалов различного целевого назначения.

Визуальная характеристика проб после термической обработки показала, что температуры плавления проб амфиболитовых концентратов сухой и мокрой магнитной сепарации составляют 1170–1230 °С и 1130–1170 °С соответственно.

Согласно данным ДТА (рис.1) на термограммах обеих проб сырья отмечаются термические эффекты при 450–455 °С (+), 540–550 °С (-) и 720–740 °С (-), обусловленные соответственно окислением двухвалентного железа, удалением основной части структурной и оставшейся конституционной воды.

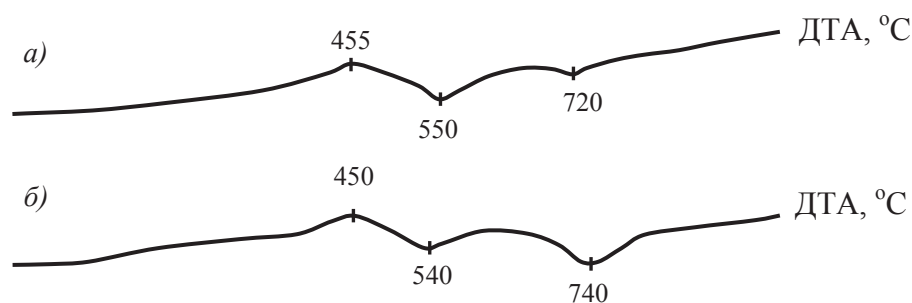


Рис. 1. Термограммы отходов сухого (а) и мокрого (б) обогащения железистых кварцитов

Согласно данным РФА (рис. 2) минеральный состав амфиболитовых концентратов сухой и мокрой магнитной сепарации представлен кварцем, минералами группы амфиболов и хлоритов, гематитом, магнетитом. Присутствуют также в незначительных количествах анортит, кальцит, биотит.

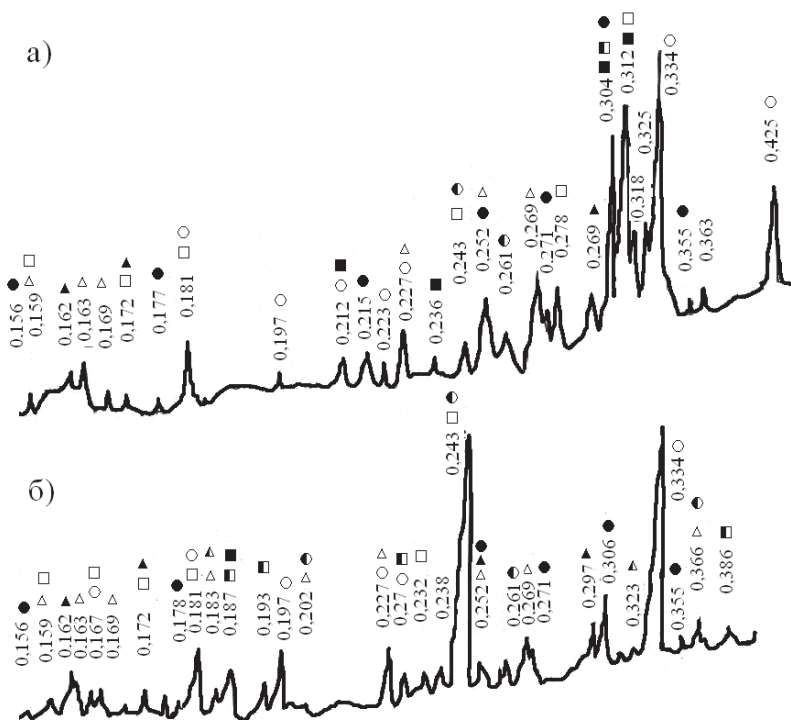


Рис. 2. Дифрактограммы отходов сухого (а) и мокрого (б) обогащения железистых кварцитов:
 ○ – α-кварц; ● – хлорит; □ – роговая обманка; ■ – анортит; Δ – гематит; ◻ – кальцит; ◐ – биотит;
 ▲ – магнетит

Следует отметить, что фазовый состав данного сырья весьма сложен и в связи с этим идентифицировать конкретные кристаллические фазы затруднительно. Так, роговая обманка представлена группой минералов (куммингтонит, актинолит, тремолит и др.) и их твердыми растворами с близкими и даже одинаковыми параметрами кристаллических решеток.

Для полноты информации по структурным и фазовым превращениям, происходящим при нагревании амфиболов, было выполнено ИК-спектроскопическое исследование проб исходного сырья, термообработанного при температурах 500, 1000, 1250 °С, а также расплавов, полученных при 1450 °С и представляющих хорошо проваренные стекла черного цвета.

Анализ ИК-спектров поглощения показал, что их характер для обеих проб аналогичен. На спектрах исходных проб имеются две широкие полосы поглощения в области 830–1200 и 400–600 см⁻¹, которые можно отнести к валентным и деформационным колебаниям связей Si–O–Si соответственно в цепочечных и ленточных структурах.

Данные литературы по спектрам минералов типа роговой обманки, тремолита, актинолита свидетельствуют о наличии группы интенсивных частично перекрывающихся полос в области 966, 996, 1085 см⁻¹ и группы менее интенсивных полос в области 630, 696, 779 см⁻¹. Интенсивные полосы около 460, 512 см⁻¹, обусловлены валентными колебаниями Me–O и деформационными колебаниями лент кремнекислородных тетраэдров. Наличие sdвоенной полосы поглощения (дублета) с максимумами 780 и 800 см⁻¹ характерно для кварца.

При нагревании изучаемого сырья вплоть до 1250 °С не происходит значительных изменений в характере спектров поглощения. При более высокой температуре в связи с образованием расплава, структурные группировки разрушаются и ИК-спектр стекла имеет две полосы поглощения с максимумами 1100 и 460 см⁻¹, что свидетельствует о значительной степени полимеризации кремнекислородных тетраэдров в ленточных типах силикатов с некоторым присутствием каркасных.

Проведенное исследование показало, что отходы сухого и мокрого обогащения железистых кварцитов несомненно представляют определенный интерес для применения в качестве сырьевого компонента при получении силикатных материалов различного назначения – стеновых керамических, стекловидных и стеклокристаллических материалов.

Последующее экспериментальное исследование позволило установить, что отходы сухой и мокрой магнитной сепарации железных руд, вводимые в количестве 20%, улучшают технологические характеристики керамических масс для стеновых материалов – кирпича и камней керамических: снижается воздушная и огневая усадка, уменьшается чувствительность масс к сушке и обжигу. При этом они положительно влияют на физико-механические характеристики обожженных образцов изделий.

Выявлена возможность использования изучаемого сырья в количестве 5–20% в массах для получения майоликовых изделий бытового назначения с водопоглощением в пределах 16,5–20%, а также в плотносспекшихся керамических массах низкотемпературного обжига с водопоглощением менее 5%. Установлено, что изучаемое сырье благоприятно влияет на свойства керамических масс – снижает усадку, способствует расширению интервала спекания изделий и оказывает как отошающее, так и флюсоующее действие.

С использованием отходов сухой и мокрой магнитной сепарации железных руд, вводимых в массы в количестве 8%, получены образцы керамических плиток для внутренней облицовки стен. Требуемый комплекс свойств керамических плиток (водопоглощение, механическая прочность при изгибе, температурный коэффициент линейного расширения) обеспечивается при температуре обжига 1050 °С.

Апробация амфиболитовых концентратов при синтезе стекол преследовала цель расширения сырьевой базы в производстве окрашенных стеклоизделий (стеклотары, некоторых видов архитектурно-строительного стекла).

Стекла, синтезированные с использованием амфиболитов, имеют интенсивную окраску, в связи с чем интегральное светопропускание в видимой области спектра составляет 50–65%. Высокий уровень поглощения обусловлен наличием в составе амфиболитов 3d-элементов (железа, титана, марганца). Сине-зеленая окраска стекол связана главным образом с присутствием ионов железа, соответственно регулирование спектральных характеристик стекол связано с изменением соотношения Fe²⁺/Fe³⁺. При окислительном потенциале газовой среды, введение окислителей в шихтовой состав максимум пропускания на спектрах стекол находится в области длин волн 560–570 нм, что отвечает зеленому цвету. При восстановительном потенциале газовой среды максимум пропускания

сдвигается в коротковолновую область спектра (490-500нм), что отвечает голубым тонам. В этом случае усиливается поглощение в ближней инфракрасной области спектра, что связано с увеличением соотношения Fe^{2+}/Fe^{3+} . Возможно расширение цветовой гаммы железосодержащих стекол при использовании комбинаций красителей, например $Fe_2O_3(FeO)-Se-CoO$, $Fe_2O_3(FeO)-NiO$, $Fe_2O_3(FeO)-Cr_2O_3$. При этом получены образцы спектрально сложных цветовых тонов (шоколадного, коричневого, зеленовато-желтого, серо-зеленого).

Физико-химические свойства опытных стекол находятся на уровне показателей промышленных составов и воспроизводятся при использовании отдельных проб минерального сырья.

Определена также возможность получения нефритованных глазурных покрытий с высокими эксплуатационными и эстетическими характеристиками на основе изучаемого сырья. Глазури отличаются хорошей кроющей способностью, цветовая гамма представлена зеленовато-коричневыми, коричневыми, шоколадными, темно-коричневыми и другими оттенками. Синтезированные глазури не содержат компонентов первого и второго класса опасности и летучих фтористых составляющих, что позволяет улучшить условия труда и экологическую ситуацию в промышленных регионах. В состав фриттованных глазурей может вводиться до 55–70% отходов обогащения, что значительно снижает себестоимость их производства за счет отказа от использования дорогостоящих импортных пигментов и сокращения расхода остродефицитного борсодержащего сырья.

Кроме того, установлено, что отходы сухой и мокрой магнитной сепарации могут быть использованы в качестве основы для получения стеклокристаллических материалов – петроситаллов и каменного литья. Расплавы стекол характеризуются высокой склонностью к кристаллизации при выработке, процесс кристаллизации для формирования ситалловой структуры и заданного минерального состава может быть активно стимулирован оксидами хрома и железа. При термической обработке формируется пироксеновый твердый раствор на основе диоксида, что придает конечным материалам высокую износостойкость и химическую устойчивость.

Подтверждена возможность управления процессом фазообразования и регулирования физико-химическими и механическими свойствами стеклокристаллических материалов. При этом количество продуктов обогащения железных руд в шихте может составить 85–90%, а полученные материалы можно рекомендовать для изготовления кислотостойких футеровочных изделий (петроситаллы и каменное литье) и мелющих абразивоустойчивых тел (каменное литье). Полученные петроситаллы и каменное литье имеют однородную структуру, мономинеральный фазовый состав, высокую износостойкость, химическую стойкость и могут быть рекомендованы для отраслей промышленности и техники, сопряженных с работой деталей в условиях совместного воздействия трения различной природы и агрессивных сред.

Испытания рецептур в заводских условиях показали соответствие основных физико-химических свойств изделий и материалов требованиям нормативно-технической документации.

Таким образом, анализ результатов вышеприведенных исследований позволил сделать выводы о том, что использование нетрадиционных видов алюмосиликатного сырья, безусловно, является перспективным. Использование амфиболовых концентратов позволит не только расширить сырьевую базу для производства силикатных материалов различного назначения, но и сократить импорт высококачественного минерального сырья.

Особенности состава архейской метасоматизированной литосферной мантии (по результатам изучения Панозерского массива Центральной Карелии)

Лобач-Жученко С.Б., Коваленко А.В., Саватенков В.М., Чекулаев В.П., Гусева Н.С.

Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, г. Санкт-Петербург, e-mail:
Lobach-zhuchenko@cards.lanck.net

Высоко-Mg (санукитоидные) интрузии, обогащенные ЛРЗЭ и рядом литофильных элементов, являются продуктами плавления метасоматизированной литосферной мантии, обогащенной несовместимыми элементами. В настоящее время метасоматоз мантии продемонстрирован в многочисленных рабо-