

УДК 549.086:549.02:553.314

## РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ФОСФАТЫ В ОСАДОЧНЫХ ЖЕЛЕЗНЫХ РУДАХ БАКЧАРСКОГО РУДОПРОЯВЛЕНИЯ (ТОМСКАЯ ОБЛАСТЬ)

Рудмин М.А., Бушманов А.И.

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, e-mail: rudminma@tpu.ru*

В настоящее время не разработано оптимальной схемы обогащения железных руд Бакчарского проявления. Фосфор находится в структуре рудных оолитов, что усложняет процесс его удаления. На данный момент существует несколько мнений по поводу формы нахождения фосфора в бакчарских рудах. Цель исследований заключалась в установлении и описании основной формы нахождения вредной примеси фосфора в рудах. Для достижения поставленной цели использовались следующие методы исследований: электронная микроскопия, оптическая микроскопия, рентгенофлуоресцентный анализ. В результате было установлено, что основным минералом-концентратором фосфора в рудах Бакчарского рудопроявления является куларит. Описана его морфология, получен химический состав и высчитана кристаллохимическая формула. Куларит в виде микросферолитов находится в микропустотном пространстве рудных оолитов, что существенно снижает эффективность его удаления традиционными методами обогащения.

Ключевые слова: осадочные железные руды, оолитовые руды, Бакчарское рудопроявление, редкоземельные фосфаты, куларит, монацит, электронная микроскопия.

## RARE EARTH PHOSPHATES IN SEDIMENTARY IRON ORES OF BAKCHAR DEPOSIT (TOMSK OBLAST)

Rudmin M.A., Bushmanov A.I.

*National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: rudminma@tpu.ru*

At present, the optimal treatment scheme of iron ore have not been developed yet. Phosphorus is included in the structure of ore oolites that makes process of its removing difficult. Nowadays there are several views on the forms of phosphorus occurrence in Bakchar ore field. The purpose of the present research is to determine and describe the main occurrence forms of harmful phosphorus impurities in ores. The following research methods were used: electron microscopy, optical microscopy, X-ray fluorescence analysis. As a result, the following fact was determined: the Kularite is the main mineral, which concentrates of phosphorus in Bakchar ore. Its morphology was described, chemical composition was obtained and crystal chemical formula was calculated. Kularite in the form of micro-spherulite is located in microvoids oolite ore, which significantly reduces the efficiency of its removal by conventional enrichment methods.

Keywords: sedimentary iron ores, oolitic ores, Bakchar deposit, rare earth element phosphates, kularite, monazite, electron microscopy.

Промышленный тип лептохлоритовых и гидрогетитовых оолитовых руд в осадочных породах характеризуется высоким содержанием вредной примеси фосфора. По опубликованным данным в железных рудах Керченского бассейна содержание фосфора составляет 0,45...2,16 %, в рудах Лотарингского бассейна – 0,02...0,46 %, Аятского месторождения – 0,02...0,71 %, Лисаковского месторождения – 0,01...0,99 %, Бакчарского рудопроявления [9] – 0,3...0,4 % (достигает 2,2 %). На настоящее время, из всех перечисленных объектов, только «бакчарские» руды не подлежали промышленному освоению из-за высокой обводненности вышележащих осадочных пород в совокупности с высоким содержанием вредной примеси фосфора. Процессы дефосфоризации при обогащении существенно повышают себестоимость железной руды. Уже долгое время технологи различных стран занимаются поиском и разработкой наиболее оптимального

способа дефосфоризации оолитовых гидрогетитовых руд. Общеизвестно, что любой способ обогащения во многом определяется формой нахождения примесей в рудах. Изучение их минеральных форм является важной и неотъемлемой задачей на пути освоения месторождения. Данная работа посвящена описанию основных минералов-концентраторов фосфора в железных рудах Бакчарского рудопроявления с применением современных прецизионных методов исследования. **Главной целью планируемых исследований являлось установление и характеристика основных форм нахождения фосфора в рудах.**

Бакчарское рудопроявление расположено в юго-восточной части Западно-Сибирского железорудного бассейна, в 200 км северо-западнее г. Томска. Железовмещающая толща представлена типичными осадочными отложениями прибрежно-морских фаций.

С момента открытия Бакчарского рудопроявления в 1950х годах проведено множество трудоёмких и эффективных научных работ, накоплено большое количество информации касательно вещественного состава руд. Основные результаты исследований освещены в работах А.А. Бабина, И.В. Николаевой, А.Н. Кондакова, Н.Х. Белоус и многих других, большая часть из которых собрана в коллективной монографии «Западно-Сибирский железорудный бассейн» [3]. До начала 2000х годов фосфор связывали с кальциевыми (франколит, коллофан, апатит, коллинсит), железистыми (вивианит, керченит) фосфатами, а также считали изоморфной примесью в гидрогетитовых оолитах [2, 3, 4, 6]. В работах предшественников кальциевые фосфаты описываются [6] как агрегаты, слагающие конкреции в цементе руд и песчаников, с примесью глауконита, глинистого вещества; железистые [6, 3] – как гнезда, жилки, фосфатные стяжения в рудах. В основном эти минералы были определены по оптическим свойствам и, некоторые, по результатам рентгеноструктурного анализа. Судя по форме кальциевых и железистых фосфатов, в проведенных ранее опытах [3], их удаление возможно при обжиг-магнитном обогащении руд (при среднем содержании P 0,43 %), однако содержание фосфора в обогащенной руде при данном способе увеличивалось в среднем на 0,2 %. В последнее время, в связи с развитием высокоточного оборудования, этому факту нашлось объяснение. В структуре рудных оолитов, ооидов и бобовин были найдены фосфатные минералы [1, 5, 8]. Коллектив авторов ФГУП «ВИМСА» [8] при изучении пробы, отобранной из продукта гидродобычи, определили эти фосфаты как монацит (или его разновидность рабдофан), однако в этой же работе было отмечено, что его содержание в руде не превышает долей процентов и поэтому «...основная форма фосфора остаётся неясной...». В статье К.В. Карепиной в соавторстве с В.А. Домаренко [5] редкоземельные фосфаты, входящие в состав оолитов, называют *куларитом*, но, к сожалению, в работе не приводится его описания. Куларит авторы [5] связывают с повышенной радиоактивностью рудной толщи. В диссертации Е.М. Асочаковой

[1] при изучении проб, отобранных из керна скважины с Полюнянского участка Бакчарского рудопоявления, эти же фосфаты определяются как смесь монацита и апатита. Из вышесказанного следует, что форма нахождения фосфора в бакчарских рудах до сих пор однозначно не определена и тем более не охарактеризована.

### **Фактический материал и методы исследования**

Фактическим материалом для данной работы послужили пробы, взятые из керна 22х скважин, с различных участков Бакчарского рудопоявления. Пробы были представлены образцами трёх, недавно выделенных, типов руд [9]. Основные аналитические работы выполнялись на сканирующем электронном микроскопе TESCAN VEGA 3 SBU с ЭДС OXFORD X-Max 50 и энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном микроскопе HORIBA XGT-7200 на кафедре геологии и разведки полезных ископаемых Национального исследовательского Томского политехнического университета.

### **Анализ результатов**

После исследования 55 образцов аншлифов и брикет-шашек авторами было выделено два основных минерала фосфора в оолитовых железных рудах – куларит и монацит. Оба минерала по химическому составу относятся к редкоземельным фосфатам. Куларит как минерал впервые был открыт И.Я. Некрасовым в районах Верхоянской складчатой зоны, однако до сих пор существует дискуссия в окончательном определении «куларита». В настоящей работе авторы под куларитом понимают аутигенную разновидность монацита с низким содержанием тория (менее 2 %). В статье Б.М. Осовецкого [7] достаточно детально описывается куларит в осадочных породах Вятско-Камской впадины, а также подробно показывается история его открытия. В рудах Бакчарского рудопоявления *куларит* является наиболее распространенным минералом среди редкоземельных фосфатов. Агрегаты имеют разнообразную морфологию, которая в основном определяется формой пустотного пространства в оолитах, ооидах и бобовинах. В некоторых случаях отмечаются в цементе руд. Агрегаты куларита в большинстве случаев выполняют незамкнутые кольца (рис. 1) в структуре оолитов, придавая контрастность их ритмично-зональному строению.

В том числе куларит развивается по микротрещинам в терригенных обломках (рис. 1), в том числе по контуру ядра оолитов, либо в самом ядре. При высоких увеличениях было установлено, что эти агрегаты представляют собой скопления нескольких (обычно до 5) индивидов микросферолитовой, шаровидной формы (рис. 2), размером 2...5 мкм, редко до 10 мкм. В некоторых случаях наблюдается как эти микросферолиты (рис. 3) развиваются по кальциевому фосфату (предположительно рихелиту?). Рихелит был определен по высчитанной кристаллохимической формуле  $(Fe_{0,36}Ca_{3,36})_{3,72}(P_{1,9}O_4)_2(O_{1,24}H,F_{0,76})_2$ . За счет

микроскопической формы куларита его идентификация ограничивается методом электронной микроскопии, однако автор считает этот вариант приемлемым.

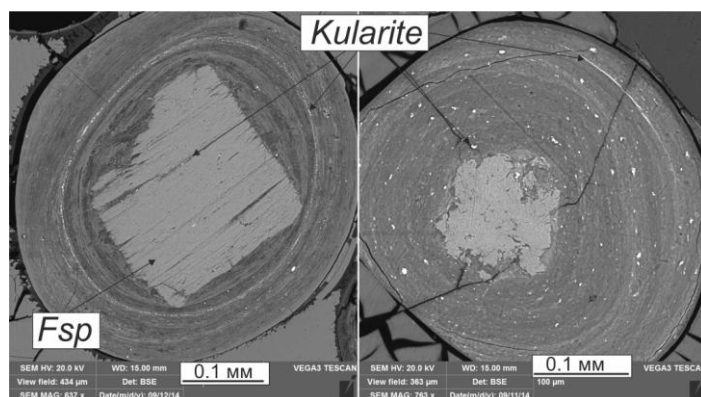


Рис. 1. Агрегаты куларита в гидрогетитовых оолитах

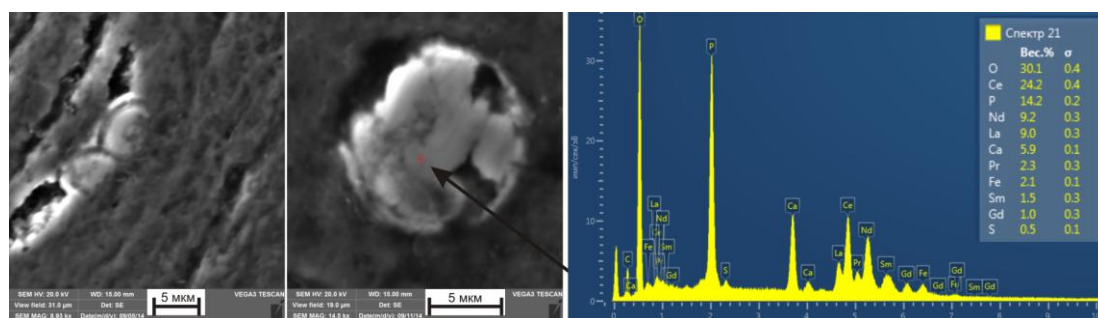


Рис. 2. Микросферолиты куларита в гетит-гидрогетитовом оолите (крепко сцементированная сидерит-гидрогетитовая руда)

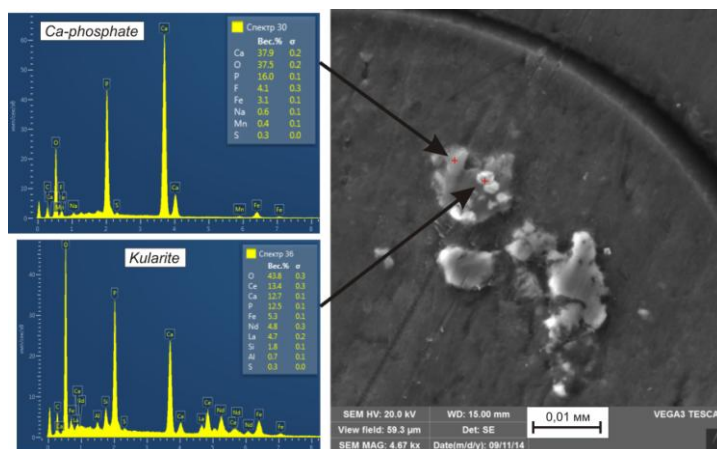


Рис. 3. Микросферолиты куларита развиваются по кальциевому фосфату (ришелит?) в гидрогетитовом оолите

В таблице представлен химический состав редкоземельных фосфатов в рудах Бакчарского проявления. В результате кристаллохимического пересчета была установлена формула куларита  $(Ca_{0,22}Fe_{0,05})_{0,27}(Ce_{0,37}Nd_{0,15}La_{0,14}Pr_{0,03})_{0,69}(P_{1,06}O_4)$ , при этом  $Ce > Nd \geq La$ . Другой редкоземельный минерал характеризуется повышенным содержанием тория (до 8 %) и имеет следующую формулу  $(Ca_{0,03}Fe_{0,06})_{0,09}(Ce_{0,42}La_{0,2}Nd_{0,16}Pr_{0,04})_{0,88}Th_{0,05}(P_{1,01}O_4)$ , при  $Ce > La \geq Nd$ , что соответствует монациту.

### Химический состав куларита в рудах

№ п/п	КУЛАРИТ						МОНАЦИТ			
	1	2	3	4	5	среднее	6	7	8	среднее
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,7	0,96	-	0,55	-	<b>0,74</b>	-	-	-	-
SiO <sub>2</sub>	-	0,84	-	-	-	<b>0,84</b>	0,58	1,92	0,64	<b>1,05</b>
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	30,78	32,5	35,94	31,07	34,88	<b>33,03</b>	27,78	28,41	31,48	<b>29,22</b>
SO <sub>3</sub>	0,7	-	-	0,63	1,47	<b>0,93</b>	-	-	-	-
CaO	6,51	5,86	5,88	4,89	7,96	<b>6,22</b>	1,34	0,32	0,83	<b>0,83</b>
FeO	8,25	5,48	1,79	8,31	3,23	<b>5,41</b>	4,36	1,61	1,75	<b>2,57</b>
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,11	2,9	2,03	1,62	-	<b>2,17</b>	-	1,41	-	<b>1,41</b>
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,9	8,76	11,2	10,75	9,81	<b>9,68</b>	13,33	10,7	14,42	<b>12,82</b>
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26,78	25,78	29,05	26,17	27,1	<b>26,98</b>	27,95	27,65	30,55	<b>28,72</b>
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,64	2,67	2,32	2,56	2,74	<b>2,59</b>	3,09	3,08	3,06	<b>3,08</b>
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,82	10,57	11,8	10,04	10,45	<b>10,34</b>	11,41	12,08	12,02	<b>11,84</b>
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,91	1,42	-	1,83	1,5	<b>1,67</b>	2,14	2,94	-	<b>2,54</b>
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,52	1,19	-	1,58	-	<b>1,43</b>	1,33	1,75	-	<b>1,54</b>
WO <sub>3</sub>	1,38	1,06	-	-	0,88	<b>1,11</b>	-	-	-	-
ThO <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	6,7	8,12	5,24	<b>6,69</b>
Сумма	100	99,99	100,01	100	100,02		100,01	99,99	99,99	

Примечание. Анализы выполнены в лаборатории Томского политехнического университета методом рентгеноспектрального анализа (TESCAN VEGA 3 SBU с ЭДС OXFORD X-Max 50).  
Аналитик: М.А. Рудмин.

*Монацит* помимо содержания тория отличается от вышеописанного куларита своей формой, размером и местом нахождения в железных рудах Бакчарского проявления. Он фиксируется в значительно меньших количествах, чем куларит, в лептохлоритовых бобовинах и цементе руд. Характеризуется овально-округлой, вытянутой, неправильной формой зёрен (рис. 4), которые в основном наблюдаются в виде обломков. Обломки достигают размером 30...40 мкм. Судя по морфологии, монацит имеет терригенную природу.

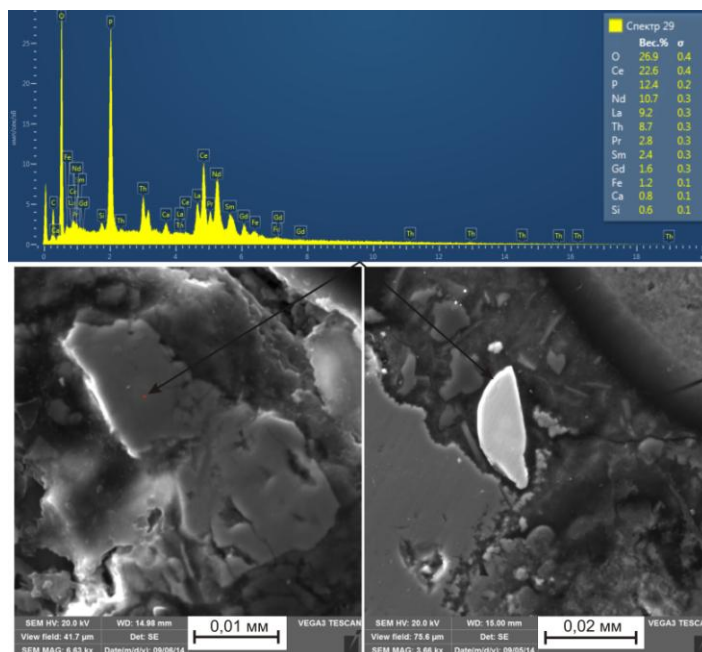


Рис. 4. Крупные агрегаты монацита в хлорит-гидрогеттовом глобуле (слева) и овально-округлой формы в гетит-гидрогеттовом оолите (справа)

За счет того, что монацит приурочен в основном к цементу руд, можно судить об его удалении механическим способом после процессов дробления, вместе с остальными кальциевыми и железистыми фосфатами. Таким образом, основным минералом, влияющим на содержание фосфора в рудах, необходимо считать куларит. Микроскопические формы и локализация куларита в структуре рудных оолитов объясняют неэффективность его удаления механическим способом. Вероятно, оптимальным вариантом дефосфоризации бакчарских руд может послужить выщелачивание, чему уже уделялось ранее внимание Н.А. Чинакалом и др., однако рентабельной схемы не было разработано. Авторы рекомендуют технологам возобновить опыты по дефосфоризации бакчарских руд, возможно, опираясь на опыты зарубежных коллег. К примеру, китайскими учеными [10] были проведены эксперименты биовыщелачивания фосфора из высокофосфатных железных руд области Дае провинции Хубэй Китая. В качестве реагентов использовались автохтонные сероокисляющие бактерии из городских сточных вод, что существенно снизило затраты на проведение опытов биовыщелачивания. В итоге китайскими исследователями были получены оптимистичные результаты – средний процент удаления фосфора составил 82,3 % при среднем удалении железа на 1,7 %.

### Выводы

В результате проведенной работы авторами было установлено, что куларит является основным минералом-концентратором примеси фосфора в железных рудах Бакчарского проявления. Детально описана морфология куларита и рассчитана кристаллохимическая формула. Полученные данные рекомендуется использовать при составлении технологической схемы обогащения железных руд Бакчарского проявления.

## Список литературы

1. Асочакова Е.М. Минералого-геохимические особенности железнакопления в мел-палеогеновых толщах Западной Сибири на примере Бакчарского месторождения: диссертация на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук. - Томск, 2013. - 193 с.
2. Бабин А.А. Бакчарское железорудное месторождение (геология, закономерности размещения и генезис железных руд), диссертация на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук / А. А. Бабин. — Томск: 1969. — 248 с.
3. Западно-Сибирский железорудный бассейн / Под ред. Ф.Н.Шахова. – Новосибирск: СО РАН СССР, 1964. – 448 с.
4. Казанский Ю.П. О составе верхнемеловых осадочных железных руд Томской области // Известия Томского ордена Красного знамени политехнического института имени С.М. Кирова. – Томск, 1960 – Т.92. – С.158-166.
5. Карепина К.В., Домаренко В.А., Рихванов Л.П. Редкие и радиоактивные элементы в железных рудах Западно-Сибирского железорудного пояса на примере Бакчарского узла (Томская область) // Вестник науки Сибири. – 2012, №5(6) – С. 29-35.
6. Николаева И.В. Бакчарское месторождение оолитовых железных руд. – Новосибирск: Изд-во СО АН СССР, 1967. – 129 с.
7. Осовецкий Б.М., Меньшиков И.А. Куларит Вятско-Камской впадины // Вестник Пермского университета. Геология. – 2011. - №5. – С. 8-19.
8. Тигунов Л.П., Ануфриева С.И., Броницкая Е.С., Кривоконева Г.К., Соколова В.Н., Аликберов В.М., Сладкова Г.А., Файнштейн Г.Г., Паровинчак М.С. Современные технологические решения переработки железосодержащих руд Бакчарского месторождения // Разведка и охрана недр. – 2010. – № 2. – С. 37-43.
9. Rudmin, M.A. Mineral and elemental composition features of “Loose” oolitic ores in Bakchar iron ore cluster (Tomsk oblast) [Electronic resorces] / M.A. Rudmin, A.K. Mazurov, L.M. Bolsunovskaya // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science: XVIII International Scientific Symposium in Honour of Academician M. A. Usov: Problems of Geology and Subsurface Development, Томск: Изд-во ТПУ, 2014. – Vol. 21. – p. 1-6. – Mode of access: <http://iopscience.iop.org/1755-1315/21/1>.
10. Jincao W., Shaobo S., Jihong K., Hongxu L., Zhancheng G.. Effect of ore solid concentration on the bioleaching of phosphorus from high-phosphorus iron ores using indigenous sulfur-oxidizing bacteria from municipal wastewater // Process Biochemistry. – 2010. – V. 45. – pp. 1624-1631.

**Рецензенты:**

Ворошилов В.Г., д.г.-м.н., профессор, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск;

Мазуров А.К., д.г.-м.н., профессор, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск.