

ПЕРВОЕ В РОССИИ МЕСТОРОЖДЕНИЕ АНТИКОРРОЗИЙНОГО ПИГМЕНТА — ЖЕЛЕЗНОЙ СЛЮДКИ

В. А. Говердовский, С. Г. Шушумков, Ю. А. Косолапов

ООО Горнорудная компания «Металлы Алтая», г. Горно-Алтайск

В юго-восточной части Горного Алтая известно гематитовое месторождение Рудный Лог. Месторождение было выявлено геологами И. К. Козыриной и Ю. В. Никифоровым в 1952 году и рассматривалось как мелкий железорудный объект с прогнозными ресурсами 20-30 млн. тонн. Геологическое строение, особенности вещественного состава руд, этапы и стадии формирования месторождения изучались А. С. Калугиным, Б. Н. Лапиным, В. Г. Пономаревым и др. [1, 2, 3]. В настоящее время интерес к месторождению значительно повысился в связи с преобладанием в составе руд слюдистой разновидности гематита — спекулярита — высококачественного природного пигмента, применяемого для изготовления антикоррозийных лакокрасочных материалов.

В 2002—2003 гг. ФГУГП «Горно-Алтайская поисково-съемочная экспедиция», а затем горнорудная компания «Металлы Алтая» осуществили геологическое изучение месторождения с применением поверхностных горных выработок и бурения скважин. Часть месторождения была разведана с детальностью, необходимой для получения запасов категорий C_1+C_2 . В результате проведенных работ получены новые данные о строении месторождения, в том числе о его глубинной структуре, а также на новом аналитическом уровне изучены минералого-геохимические особенности руд. Результаты этих исследований приводятся в настоящей работе.

Спекуляритом называют пластинчатую разновидность гематита, известную также под названием железная слюдка, железный блеск, железная роза. Минерал представляет собой оксид железа (Fe_2O_3) черного цвета с металлическим блеском, обладающий высокой химической стойкостью к действию щелочей и кислот, хрупок, уд. вес 4,9-5,2 г/см³, диэлектрик. Вследствие своих свойств (пластинчатость, химическая устойчивость) минерал в качестве пигмента применяется в антикоррозийных лакокрасочных материалах (ЛКМ) для покрытия металлических поверхностей крупногабаритных объектов, эксплуатируемых в агрессивных условиях морского климата и промышленной атмосферы (мосты, морские суда и буровые платформы, опоры ЛЭП, ангары, крупные емкости-хранилища). Областью

применения антакоррозийных покрытий на основе спекуляритового пигмента могут быть нефте- и газопроводы, подвижной железнодорожный состав и др.

Впервые железная слюдка была использована в Германии во время второй мировой войны в ЛКМ для окраски военных судов. Источником являлось месторождение австрийской фирмы Karntner Mantanindustrie, которая на протяжении многих лет остается лидером по добыче этого пигмента. Подобные месторождения известны в Австралии, Бразилии, Англии. Появились сведения об открытии месторождения спекулярита в Скандинавии. Известными фирмами — производителями железной слюдки являются уже выше упомянутая австрийская фирма, а также Promidsa (Испания), MIOX Ltd (Великобритания), Steel Paint (Германия), IMDOX SG (Австралия).

В последние годы наблюдается рост производства и потребления железооксидных пигментов на основе спекулярита. Суммарный объем возможного потребления железной слюдки оценивается 300-400 тыс. тонн.

Пигменты железной слюдки ранее были включены в стандарт ISO 1284: 1974 и отнесены к группе цветных пигментов с классификацией «серого цвета с металлическим угловым блеском». В новом международном стандарте ISO 10601: 1993 (Е) требования для пигмента железной слюдки определены более точно и включают также оценку формы частиц. Пигменты железной слюдки могут варьировать по составу, диапазону размера частиц и их формы. Для того, чтобы пигмент обладал оптимальными эксплуатационными качествами, он должен иметь высокое содержание мелких частиц (<63 мкм) подобных пластинкам. Защитное действие достигается плотной упаковкой пластинок пигмента внутри лакокрасочной пленки, формирующей перекрывающие слои, которые лежат параллельно покрываемой металлической поверхности. Это препятствует проникновению веществ, способствующих возникновению коррозии, уменьшает разрушение связующего материала под воздействием ультрафиолетового излучения и улучшает прочность пленки. Для менее критических требований может быть приемлем пигмент железной слюдки с более низким содержанием тонких пластинок. Поэтому в новом международном стандарте ISO 10601:1993 (Е) пигменты железной слюдки классифицируются по трем группам в соответствии с содержанием тонких пластинок, что определяется при помощи их изучения под микроскопом: 1-й сорт — более 50% тонких пластинок, 2-й сорт — от 10 до 50%, 3-й сорт — менее 10%.

Результаты исследований

1. Минеральный состав руд месторождения Рудный Лог характеризуется преобладанием (90—95% и более) двух минералов: кварца и спекулярита, присутствующих в рудах в приблизительно равных количествах. Второстепенные минералы руд представлены серицитом, каолинитом, хлоритом, карбонатами и редко встречающимися апатитом, цирконом, рутилом, флюоритом, ильменитом и др. Среди руд выделяются более крупнокристаллические — кварц-спекуляритовые высококачественные, легко обогащаемые руды, — и массивные мелкокристаллические, более сложные для обогащения.

2. В составе руд преобладают два компонента: Fe_2O_3 и SiO_2 (табл. 1). В значимых количествах (до 2.37%) присутствует Al_2O_3 , остальные компоненты содержатся в количествах <1% (FeO , CaO , H_2O , TiO_2) или < 0.1% (MnO_2 , MgO , Na_2O , K_2O , P_2O_5 , BaO , S). Содержания других промышленно значимых элементов (Au, Ag, Bi, V, Cu, Pb, Zn и др.) находятся на кларковом или несколько превышающем его уровне. Вместе с тем, отмечаются повышенные содержания в рудах La (111,5 г/т), Y (310 г/т), Yb 15,5 г/т), Sn (144 г/т), W (80 г/т), Mo (8.0 г/т) (табл.2). В спекуляритовом концентрате содержание редкоземельной группы элементов значительно уменьшается, редкometалльной — остается на прежнем уровне. Содержание экологически опасных элементов (Hg, As, Sb, U, Th, Tl, Cd и др.) в рудах месторождения Рудный Лог находятся на уровне кларковых содержаний для вмещающих руды пород. Получаемые из этих руд концентраты практически стерильны в отношении этих элементов.

3. Изучение технологических свойств руд месторождения в ЦНИИгеолнеруд (г.Казань) и

1. Химический состав руд и рудовмещающих пород месторождения Рудный Лог (мас. %)

| Компоненты | Рудные пробы | | Фельзит-порфир | Кварцит |
|---------------------------|--------------|-------|----------------|---------|
| | РЛ-1 | РЛ-2 | | |
| SiO_2 | 51.82 | 38.91 | 76.05 | 92.75 |
| TiO_2 | 0.12 | 0.08 | 0.21 | 0.55 |
| Al_2O_3 | 2.37 | 1.25 | 11.57 | 4.22 |
| Fe_2O_3 | 42.35 | 57.22 | 3.17 | 1.08 |
| FeO | 0.92 | 0.78 | 0.71 | 0.11 |
| MnO | 0.05 | 0.04 | 0.08 | 0.08 |
| MgO | 0.08 | Н.о. | 0.37 | 0.04 |
| CaO | 0.48 | 0.12 | 0.98 | 0.16 |
| Na_2O | н.о. | н.о. | 1.42 | 0.02 |
| K_2O | 0.05 | 0.42 | 3.53 | 0.35 |
| P_2O_5 | 0.06 | 0.02 | - | 0.11 |
| BaO | 0.04 | 0.02 | - | 0.10 |
| $\text{S}_{(\text{вал})}$ | 0.015 | 0.006 | - | 0.02 |
| H_2O | 0.22 | 0.15 | - | 0.18 |
| п.п.п. | 1.16 | 0.85 | 1.92 | 0.54 |
| Сумма | 99.73 | 99.87 | 100.01 | 100.31 |

ОИГМ СО РАН (г. Новосибирск) показало, что они являются высокотехнологичными, пригодными для получения как спекуляритового концентрат (промпродукта) крупностью 0.1—0.15 мм, так и высококачественного сырья для производства красок. Такой концентрат можно получить, не привлекая специальных методов, путем сухой двухстадийной электромагнитной сепарации. При этом концентрат, полученный из мелкозернистых массивных руд, содержал 85.63% Fe_2O_3 , а из крупнозернистых массивных руд — 96.77 %. Концентрат из жильных кварц-спекуляритовых руд, полученный при одностадийной магнитной сепарации, содержал 97.23% Fe_2O_3 . Применение гравитационных методов (гравитационные столы, отсадочные машины, центробежные концентраторы и др.) показало худшие результаты (40—60% Fe_2O_3 в концентрате). Для разработки нормативно-технической документации и оценки возможности использования пигмента в рецептурах антикоррозийных ЛКМ в ЗАО «Научно-производственная компания ЯрЛИ» (г. Ярославль) были проведены испытания образцов железной слюдки и разработаны технические условия (Алтайский слюдистый оксид железа — АМЮ; ТУ-2322-001-58281894-2003), которые показали высокое качество получаемого пигмента и его соответствие международному стандарту ISO 10601:1993(E). Обобщенные характеристики АМЮ приведены в таблице 3.

Таким образом, в России впервые разведано и оценено месторождение железной слюдки — спекулярита, которое может служить сырьевой базой для получения высококачественного пигмента, используемого в лакокрасочной промышленности для производства антикоррозийных покрытий. Предварительное технологическое изучение руд месторождения показало их хорошую обогатимость и возможность получения спекуляритового пигмента, соответствующего международному стандарту ISO 10601:1993(E). Сырьевая база железной слюдки может быть значительно увеличена в результате изучения имеющихся рядом проявлений спекулярита

2. Микроэлементный состав руд и концентратов

| Эле- менты | Пробы | | | |
|---------------|--------------|---------------|--------------|---------------|
| | РЛ-1 руды | РЛ-1 конц. | РЛ-2 руды | РЛ-2 Конц. |
| Pb | 18,5 | 7,5 | 8,7 | 6,3 |
| Cu | 22,0 | 12 | 18,6 | 5,4 |
| Zn | 86,6 | 22,4 | 78,4 | 11,0 |
| Ag | 0,8 | н.о. | 0,5 | н.о. |
| Co | 35,6 | 45,0 | 43,4 | 86,0 |
| Ni | 11,0 | 13,5 | 58,5 | 48,0 |
| Ti | 325 | 124 | 184 | 54,6 |
| V | 86,4 | 143 | 93,5 | 148 |
| Sc | 18 | н.о. | 9,5 | н.о. |
| Mn | 38,0 | 68 | 44 | 72 |
| P | н.о. | н.о. | н.о. | н.о. |
| Li | 10,5 | н.о. | 9,5 | н.о. |
| Ba | 415 | 8,4 | 320 | 5,8 |
| Sr | 28 | 6,4 | 42,5 | 3,2 |
| Ga | н.о. | н.о. | н.о. | н.о. |
| Ce | 0,8 | н.о. | 0,3 | н.о. |
| La | 111 | 86,0 | 86,0 | 39,5 |
| Y | 310 | 2,4 | 62,0 | 12,5 |
| Yb | 15,5 | 4,8 | 7,5 | 1,6 |
| Mo | 8,0 | 7,5 | 6,5 | 6,2 |
| Nb | 10,8 | н.о. | 5,0 | н.о. |
| W | 36 | 44,4 | 32 | 56 |
| Sn | 144 | 41 | 108 | 20,8 |
| Ta | 12 | 14 | 10,0 | 15,8 |
| Zr | 11 | 8 | 10,8 | 6,5 |
| U | 1,6 | 1,5 | 0,7 | 1,0 |
| Th | 0,1 | 0,8 | 1,5 | 1,3 |
| K | 0,01 | 0,17 | 0,38 | 0,24 |

Примечание: содержания К — в масс. %, остальных — в г/т; н.о. — не обнаружено.

Анализы выполнены в Аналитическом центре ОИГМ СО РАН, аналитик В.Г. Цимбалист.

3. Соответствие железооксидного пигмента месторождения Рудный Лог международному стандарту ISO 10601 1993 (E)

| Показатели | Образец | Требуемые показатели и допуски по ISO 10601:1993(E) |
|--|--|---|
| Содержание Fe_2O_3 , % | 86,8-91,5 | >85 |
| Содержание летучих, % | < 0,05-0,2 | < 0,6 |
| Содержание водорастворимых веществ, % | < 0,04-0,21 | < 0,06 |
| Содержание водорастворимых хлоридов и сульфатов в виде ионов Cl и SO_4^{2-} , % | нет | нет |
| Содержание тонких пластинок, % : | | |
| Сорт 1 | > 93-98 | > 50 |
| Сорт 2 | | 10-50 |
| Сорт 3 | | < 10 |
| Остаток на сите с размером отверстия 63 мкм, % : | | |
| Сорт 3 | < 1,0 | < 35 |
| Сорт 2 | < 0,1 | < 15 |
| Сорт 1 | < 0,01 | < 5 |
| РН водной суспензии | 6,5-9 | ± 1 от согласованного образца |
| Маслоемкость, г/100г пигмента | 16-17 | |
| Удельный вес, г/см ³ | 4,90 | |
| Цвет | Серый (<40 мкм), краснокоричневый (< 15 мкм) | |
| Органические красящие вещества | Отсутствует | |

Литература

- Калугин А.С. Обзор месторождений и рудопроявлений Юго-Восточного Алтая // Железорудные месторождения Алтае-Саянской горной области. Изд-во АН СССР. — 1959, т. 1, кн. 2.