## ТЕХНОГЕННЫЕ РОССЫПИ КАК ИСТОЧНИК ТИТАН-ЦИРКОНИЕВОГО СЫРЬЯ

Г. С. Золотарева<sup>1</sup>, С. В. Бондаренко<sup>1</sup>, С. В. Ненахов<sup>2</sup>, В. И. Спицын<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Воронежский государственный университет <sup>2</sup>Инжиниринговый центр «I-Technology», г. Воронеж

Поступила в редакцию 7 декабря 2018 г.

Аннотация: работа посвящена актуальной проблеме современности — освоению хвостов переработки песков, относящихся к общераспространенным полезным ископаемым (ОПИ). Приводятся характеристики материала хвостов обогащения ряда действующих предприятий Центрального региона России, прежде всего в Воронежской области. В качестве эталона сравнения используются последние данные по известному крупнейшему месторождению «Центральное», где в 2012— 2014 гг. с участием авторов проводились работы по повышению его инвестиционной привлекательности. Показано, что черновой концентрат хвостов обогащения по основным компонентам принципиально не отличается от концентрата эталонного объекта ни по минеральному составу, ни по его качеству. В концентрате хвостов отсутствует фосфорит — вредная примесь, осложняющая процесс обогащения. Также в хвостах обогащения отсутствует глинистая составляющая, что повышает «промывистость» материала. Объемы его возможного попутного извлечения таковы, что могут в значительной степени покрывать существующий в стране дефицит на титан-циркониевое сырье. При этом многие проблемы экологического и правового характера просто не возникают, сберегаются природные ресурсы, а региональная экономика приобретает новые точки роста.

Ключевые слова: россыпь, хвосты переработки, титан-циркониевое сырье.

#### TECHNOGENIC DRAINS AS AN SOURCE OF TITANIUM- ZIRCONIUM RAW MATERIALS

Abstract: the paper under rewiew deals with an actual modern problem of development of tailings processing of sands. The material characteristics of the tailings of the enrichment of a number of existing enterprises of the Central region of Russia are given. The latest data from the well-known largest Central-noe deposit, where in 2012–2014 work was carried out (with the participation of the authors) to increase its investment attractiveness, was used as a benchmark for comparison. It is shown that the concentrate of enrichment tailings is not fundamentally different from the concentrate of the reference object neither in mineralogical composition nor in its quality, and the volumes of its possible associated extraction are such that they can largely cover the deficit existing in the country for titanium-zirconium raw materials. At the same time, many environmental and legal problems simply do not arise, natural resources are protected, and the regional economy acquires new growth points.

**Key words:** placer, tailings processing, titanium-zirconium raw materials.

#### Введение

Россия обладает колоссальным ресурсным потенциалом титан-циркониевого сырья как в виде учтенных (разведанных) запасов, так и в виде попутно извлекаемого продукта. Несмотря на наличие большого количества разведанных объектов, многие из них, в том числе такие крупные месторождения как Центральное и Кирсановское (Тамбовский рудный район), Бешпагирское и Камбулатское (Ставрополье), до сих пор в силу разных причин не вовлечены в эксплуатацию. Такими причинами являются: недостаточная инвестиционная привлекательность, организационно-

правовые, технологические и экологические проблемы, и в целом — отсутствие внятной государственной программы их освоения. Все перечисленное тормозит ввод в эксплуатацию подготовленных объектов. Вместе с тем, потребность в импортозамещении, в первую очередь титанового сырья, в меньшей степени циркониевого, с каждым годом возрастает. Так, 95 % титанового сырья в настоящее время завозится из-за рубежа, а сырьевой голод испытывают такие крупнейшие предприятия как «Крымский титан».

В то же время, в Европейской части России все большее количество предприятий, специализирую-

щихся на добыче и переработке общераспространенных полезных ископаемых, осуществляет глубокую переработку строительных песков с целью получения более дорогостоящих продуктов (прежде всего – стекольных и формовочных песков). Эта тенденция положительная и соответствует государственным интересам по программе рационального природопользования.

Целью исследований является оценка возможностей вовлечения хвостов глубокой переработки таких песков в решении проблемы импортозамещения. В качестве фактического материала использованы хвосты строительных песков из Московской (Раменский ГОК), Воронежской (ООО «Формматериалы») и Липецкой (Липецкая ипотечная компания — ЛИК) областей, проведенные за последние годы сотрудниками геологического факультета и МИП ООО «Цитрин» при ФГБОУ ВО «ВГУ». Сравнительной базой для сопоставления вещественных особенностей концентратов служат материалы, полученные авторами статьи в процессе исследовательских работ по Тамбовскому россыпному району (месторождение «Центральное»).

В изучении проблемы освоения россыпных титан-циркониевых месторождений Центральной России значительное место принадлежит исследованиям воронежской литологической школы (Хожаинов Н. П., Беляев В. И., Савко А. Д., Сиротин В. И. и др.). К настоящему времени создан огромный научный задел, посвященный как геологии известных россыпных месторождений [1, 2], условий их образования [3, 4, 5], минералогических особенностей тяжелой фракции [6, 7, 8, 9], так и сопряженных проблем — промежуточные коллектора [10, 11, 12, 13], альтернативные источники сноса [14, 15], обогащение [16, 17, 18, 19, 20, 21].

### Краткая характеристика продуктивных песков Центрального титано-циркониевого россыпного месторождения

Центральное месторождение титан-циркониевых песков расположено в Рассказовском районе Тамбовской области в 60 км к востоку от г. Тамбов и в 20 км к восток-северо-востоку от районного центра Рассказово на восточном склоне Воронежской антеклизы и относится к титаноносной формации Рассказовского типа (рис. 1). В районе месторождения на поверхности развиты преимущественно отложения верхнего мела, перекрытые четвертичными образованиями (суглинки, супеси, глины с обломками различных пород, пески разнозернистые).

Месторождение представляет собой прибрежноморскую россыпь ильменит-рутил-цирконовых песков, приуроченных к разрезу песчаной толщи сеноманского яруса верхнего мела. Россыпь прослежена в субмеридиональном направлении на 18 км при ширине от 2 до 18 км. Общая площадь россыпи порядка 140 км². Современными и палеоврезами речных долин россыпь разделена на три участка: Западный, Восточный и Южный.

Россыпная залежь титано-циркониевых минералов участка Восточный месторождения «Центральное» тяготеет к верхней части разреза продуктивной толщи сеноманского возраста. Мощность продуктивных отложений сеномана варьирует от 3,5 до 17,0 м и в среднем составляет 13,5 м. Подошва сеноманских образований слабо погружается в восточном и юго-восточном направлениях, с уклоном около 1 м на 1 км.

В основании сеноманских песков залегает базальный горизонт, представленный крупно-разнозернистыми кварцевыми песками с гравийными зернами кварца, со сгруженной галькой песчаных фосфоритов, часто с обломками фосфоритизированной фауны и

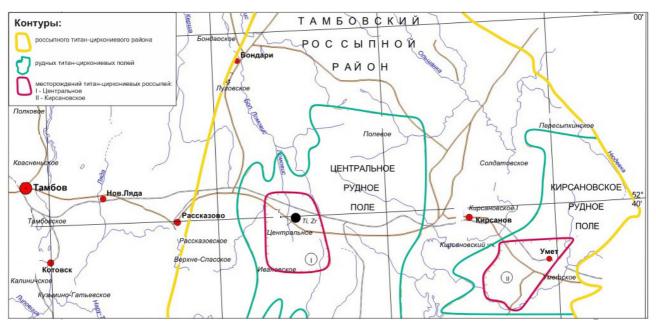


Рис. 1. Обзорная схема расположения Центрального месторождения.

обилием зубов ископаемых акул (из-за чего он получил название «акульего» горизонта). Мощность его, как правило, не превышает 0,2 м.

Выше залегает толща песков серых, желтоватосерых, участками с зеленоватым оттенком, тонко- и мелкозернистых, глауконит-кварцевых, слюдистых, с видимой примесью темноцветных минералов (ильменита, рутила и др.). Вверх по разрезу содержание темноцветных минералов увеличивается. Пески сыпучие, в гнездах и прослоях часто лимонитизированы, с многочисленными крупными ходами илороев.

В контуре россыпной залежи титано-циркониевых минералов выделяется три уровня горизонта желваковых фосфоритов (ГЖФ): 1) верхний ГЖФ, залегающий в верхней прикровельной части россыпной залежи; 2) средний ГЖФ – в нижней части залежи; 3) нижний ГЖФ, имеющий линзовидно-прерывистый характер, фиксируется в основании продуктивной толщи песков сеномана.

В горизонтах желваковых фосфоритов часто встречаются рассеянные мелкие (1,5–2,0 см в поперечнике) желваки фосфоритов. Иногда они сгружены

в прослои мощностью до 5 см и более. В нижней части толщи пески обычно более тонкие, в них встречаются редкие прослои зеленоватых и черных глин мощностью 1-2 см.

В песках продуктивной толщи содержится от 3 до 6 % минералов тяжелой фракции, в которой преобладают устойчивые минералы: ильменит – 41 %, рутил – 9 %, циркон – 6 %, лейкоксен – 5,6 %, ставролит – 4 %, турмалин – 2,3 %, гранат до 12 %, дистен до 10 %, эпидот до 8 %, в единичных пробах отмечается силлиманит. В легкой фракции преобладает кварц.

Исходные пески состоят из кварца, фосфоритпесчаникового материала и фосфата, глауконита и рудных минералов титана и циркония.

Среднее содержание рудных минералов в исходных песках 2,82 %. Основные рудные минералы — ильменит, рутил, лейкоксен и циркон — присутствуют в усредненном соотношении 4,4 : 2 : 0,5 : 1. Все рудные минералы в основном концентрируются в двух классах крупности –0,14+0,1 мм и -0,1+0,074 мм (более 98 % ильменита, 97,0 % лейкоксена, 98 % рутила); несколько более мелкий размер имеет циркон (рис. 2).

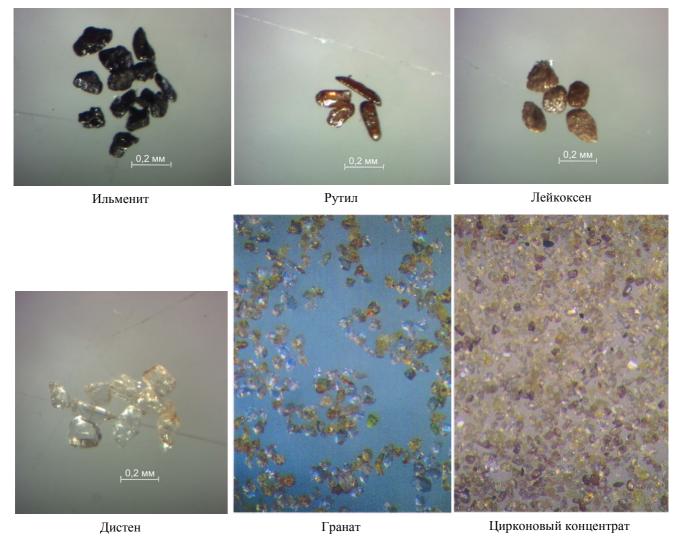


Рис. 2. Минералы тяжелой фракции Центрального месторождения.

Характеристика свойств и состава основных рудных минералов приводится ниже.

Ильменим является главным рудным минералом. Он наблюдается преимущественно в виде зерен изометричной, таблитчатой формы со сглаженными краями (контурами), реже образует округлые зерна. Степень измененности ильменита на месторождении Центральное высокая - до 80 %. Характерным признаком изменения ильменита является цвет зерен от светло-коричневого у сильно измененного ильменита до коричневато-черного и почти черного у более свежих его разностей. Часто окраска зерен неравномерная, пятнистая, что связано с различной степенью изменения их участков, в частности, более интенсивный процесс изменения вдоль трещин создает полосчатую окраску. Блеск в основном сильный, но нередко, вследствие значительной корродированности зерен, их поверхность становится матовой. Это также обусловлено и существенной лейкоксенизацией ильменита; в этом случае минерал становится желто-бурым или серовато-бурым.

Зерна ильменита не образуют сростки с другими минералами, но в кавернах и углублениях некоторых зерен наблюдается наличие тонкозернистых глинистых минералов.

Ильменит в основном слабомагнитный, из-за поверхностных пленок фосфатов или в результате лейкоксенизации его магнитные свойства становятся еще слабее. Преимущественный размер зерен минерала  $\sim 0.15-0.05$  мм, при среднем  $\sim 0.1$  мм. Плотность изменяется в пределах 3.8-4.2 г/см $^3$ . Химический состав ильменита приведен в сравнительной табл.1. Ильменит россыпи лейкоксенизирован и содержит (%):  $TiO_2 - 61.4$ ,  $Fe_2O_3$  общ. -31.6, в качестве вредных примесей  $Cr_2O_3 - до 0.47$ ,  $P_2O_5 - 0.35$ , часть которого находится в коллофановой «рубашке», покрывающей часть зерен. В ильмените Центрального месторождения наблюдается повышенное содержание MnO - 1.78 % и невысокое редкометалльных примесей  $Nb_2O_5 - 0.007$ ,  $V_2O_5 - 0.15$ , Sc - 0.0026 %.

Таблица 1 Средний химический состав ильменита из Центрального месторождения и хвостов обогащения «Формматериалы»

| минерал  | Оксиды                         | Центральное месторождение, % | Хвосты<br>«Формматериалы»,<br>% |  |  |
|----------|--------------------------------|------------------------------|---------------------------------|--|--|
|          | MgO                            | 0,32                         | 3,0                             |  |  |
|          | $Al_2O_3$                      | 0,66                         | 0,65                            |  |  |
|          | SiO <sub>2</sub>               | 0,90                         | 0,30                            |  |  |
| ильменит | $P_2O_5$                       | 0,35                         | 0,21                            |  |  |
| Ме       | CaO                            | 0,18                         | 0,14                            |  |  |
| 100      | TiO <sub>2</sub>               | 61,4                         | 63,54                           |  |  |
| , ,      | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,47                         | 0,12                            |  |  |
|          | MnO                            | 1,78                         | 1,0                             |  |  |
|          | $Fe_2O_3$                      | 31,6                         | 31,1                            |  |  |

*Лейкоксен* содержится в руде в незначительных количествах (0,172 %), является продуктом изменения многих титановых минералов, чаще всего ильменита и сфена, состоит из выявляемых обычно лишь рентгенографическим методом анатаза или рутила, реже брукита. Состав близок к TiO2 содержит также разнообразные примеси, главным образом окислы или водные окислы Fe. Ca. Mn. Al. Si. Nb. P и других элементов. Лейкоксен представлен скрытокристаллическими или аморфными образованиями желтовато-бурого цвета разной интенсивности, иногда серого или коричневого разных оттенков, в редких случаях серовато-белый (как правило, у зерен, образованных по сфену). Отмечается большое разнообразие форм: от округлых хорошо окатанных до осколочных обломков, из которых около 30 % зерен представляют собой рыхлые образования, легко разрушающиеся при механическом воздействии. Блеск матовый, иногда жирный, излом мучнистый; поверхность гладкая или шероховатая, часто глянцевидная и фарфоровидная.

Плотность лейкоксена колеблется в широких пределах в зависимости от степени его изменения – от 3,5 до 4,1 г/см<sup>3</sup>. Магнитность минерала также изменяется от слабомагнитного до немагнитного. При фракционировании лейкоксен в основном концентрируется в ильменитовом концентрате, а также вместе с рутилом и цирконом в тяжелой неэлектромагнитной фракции. Размеры зерен, по существу, те же, что и у ильменита. В составе песков Центрального месторождения можно выделить лейкоксен высокотитанистый (95,5 % TiO<sub>2</sub>) и лейкоксен низкотитанистый (67,95 % TiO<sub>2</sub>), соотношение между этими разновидностями 0,68 % и 99,32 % соответственно. Низкотитанистый лейкоксен имеет повышенное содержание железа и марганца, при обогащении накапливается в ильменитовом концентрате, в то время как высокотитанистый концентрируется вместе с рутилом и цирконом. Характеристика состава лейкоксена приведена в табл. 2.

Таблица 2 Средний химический состав лейкоксена из титано-циркониевых песков Центрального месторождения (по результатам РСА) и хвостов обогащения «Формматериалы»

|                                | Содержание, мас.% |              |              |  |  |  |  |  |
|--------------------------------|-------------------|--------------|--------------|--|--|--|--|--|
| 176                            | Центральное м     | Форм-        |              |  |  |  |  |  |
| Оксиды                         |                   | материалы    |              |  |  |  |  |  |
| 133                            | высоко-           | низко-       | Низко-       |  |  |  |  |  |
| Ö                              | титанистый        | титанистый   | титанистый   |  |  |  |  |  |
|                                | Среднее по 4      | Среднее по 4 | Среднее по 5 |  |  |  |  |  |
|                                | монофракциям      | монофракциям | монофракциям |  |  |  |  |  |
| $SiO_2$                        | 0,46              | 0,25         | 0,2          |  |  |  |  |  |
| TiO <sub>2</sub>               | 95,5              | 67,95        | 70,5         |  |  |  |  |  |
| $Al_2O_3$                      | 0,81              | 0,14         | 0,11         |  |  |  |  |  |
| CaO                            | 0,33              | 0,17         | 0,2          |  |  |  |  |  |
| MgO                            | 0,04              | 0,1          | 0,2          |  |  |  |  |  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2,74              | 29,47        | 28,04        |  |  |  |  |  |
| MnO                            | 0,00              | 1,93         | 0,75         |  |  |  |  |  |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,13              | 0,03         | -            |  |  |  |  |  |

Рутил в руде содержится также в значительных количествах - 0,733 %. Представлен как удлиненнопризматическими, так и короткопризматическими кристаллами, реже - обломками или зернами неправильной формы. Цвет сильно варьирует от вишневокрасного до почти черного, от прозрачного до непрозрачного. Блеск преимущественно сильный алмазный, реже – до жирного. Часто встречаются коленчатые двойники, иногда на зернах видна вертикальная грубая штриховка. Минерал в основном немагнитный, реже – слабомагнитный (черный рутил-нигрин). При этом рутил черного цвета по данным рентгеноструктурного анализа имеет несколько искаженную структуру Плотность ~3,8-4,2 г/см<sup>3</sup>. Преимущественные размеры зерен ~0,12-0,04 мм. По ранее выполненным анализам, среднее содержание TiO<sub>2</sub> в рутиле – 96,5 %,  $Nb_2O_5+Ta_2O_5-0.43$  %,  $Cr_2O_3-0.093$  %. Отмечено также повышенное содержание  $Fe_2O_3$  (1,2 %),  $SiO_2$ (2,6 %), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,7 %) V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (0,2 %) P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (0,18 %). Этот факт можно объяснить наличием примазок фосфорита, кварца, дистена и др. минералов на зернах рутила. Зерна рутила не образуют сростки с другими минералами. Химический состав рутила, состоящего на 90 % из красного и 10 % из черного, приведен в табл. 3.

Таблица 3 Средний химический состав рутила из титано-циркониевых песков Центрального месторождения (по результатам РСА) и хвостов обогащения «Формматериалы»

| Оксиды           | Центральное      | Хвосты «Форм- |  |  |
|------------------|------------------|---------------|--|--|
| Оксиды           | месторождение, % | материалы», % |  |  |
| TiO <sub>2</sub> | 96,5             | 99,71         |  |  |
| MnO              | -                | 0,1           |  |  |
| FeO              | 1,2              | 0,2           |  |  |
| $SiO_2$          | 2,6              | -             |  |  |
| $P_2O_3$         | 0,18             | -             |  |  |
| $Cr_2O_3$        | 0,093            | -             |  |  |
| $V_2O_5$         | 0,2              |               |  |  |

**Титанит** (сфен) встречается в виде угловатых или слабоокатанных зерен неправильной, клиновидной, таблитчатой формы, бесцветных, иногда с буровато-серым оттенком. Зерна непрозрачны. Максимальный размер зерен  $0.08 \times 0.04$  мм. Содержание сфена в пробе 0.063 %. По ранее выполненным анализам, среднее содержание  $TiO_2$  в сфене -40.1 %, FeO-1.76 %, CaO-26.96 %, MnO-0.25 %,  $Cr_2O_3-0.18$  %,  $V_2O_5-0.14$  %.

**Циркон** содержится в исходных песках в количестве 0,358 % и, наряду с ильменитом и рутилом, является одним из основных рудных минералов. Особенностью изучаемого циркона является различная степень окатанности зерен. Большая часть зерен имеет среднюю степень окатанности. Призматическая форма кристаллов сохраняется при стертости отдельных ребер и граней. Правильные, хорошо сохранившиеся бипирамидальные призматические кристаллы встречаются реже. Овальные, «яйцевидные» зерна циркона

(полностью стерты все формы кристалла), т.е. характеризующиеся сильной степенью окатанности, отмечаются в единичных случаях.

Сростков циркона с другими минералами обнаружено не было. Циркон представлен в руде двумя разновидностями. Первая (96 % от общего количества) встречается в руде в виде сильно блестящих белых или слегка розоватых бипирамидальных кристаллов короткопризматического и, реже, длиннопризматического габитуса. Вторая разновидность циркона отмечается в виде прозрачных призматических кристаллов или их обломков розово-сиреневого цвета, с поверхности иногда покрытых бурокоричневой корочкой. В исходных песках вторая разновидность циркона присутствует в подчиненном количестве – 4 % от общего количества. Минерал в основном немагнитный, но в случае микровключений (незначительных) ильменита - слабомагнитный. Основные размеры циркона колеблются в пределах 0,15-0,02 мм при среднем  $\sim 0,08-0,09$  мм. Плотность ~4,7 г/см<sup>3</sup>. Преобладание тонкозернистого циркона является характерной осложняющей особенностью исследуемой руды, так как создает трудности для получения концентрата.

Содержание диоксида циркония в минерале высокое и колеблется в пределах от 64,49 до 66,25 %, в среднем составляя 65,6 %. Главной примесью циркона является оксид гафния  $HfO_2$ , содержание которого лежит в интервале от 1,02 до 1,27 %, в среднем составляя 1,1 %. Несколько завышенными являются содержания титана (0,01-0,17 %), редких земель (0,12-0,31 %), фосфора (0,21-0,45 %). В зернах циркона присутствует в значительных количествах торий (0,12-0,21 % экв. % Th). Химический состав циркона приведен в табл. 4.

Таблица 4 Средний химический состав циркона из титано-циркониевых песков Центрального месторождения (по результатам РСА) и хвостов обогащения «Формматериалы»

| Оксиды           | Центральное месторождение, % | Хвосты «Форм-<br>материалы», % |  |  |  |
|------------------|------------------------------|--------------------------------|--|--|--|
| SiO <sub>2</sub> | 32,52                        | 30,9                           |  |  |  |
| ZrO <sub>2</sub> | 65,6                         | 63,5                           |  |  |  |
| HfO <sub>2</sub> | 1,1                          | 1,2                            |  |  |  |
| $P_2O_5$         | 0,34                         | -                              |  |  |  |
| TiO <sub>2</sub> | 0,06                         | -                              |  |  |  |
| $\sum REE_2O_3$  | 0,21                         | 0,55                           |  |  |  |
| $ThO_2$          | 0,17                         | 0,18                           |  |  |  |

Кроме основных рудных минералов в тяжелой фракции присутствуют гранат, эпидот, ставролит, дистен и совсем в незначительных количествах апатит, турмалин, монацит, пирит и окислы железа.

**Гранат** образует округлые изометричные зерена. Цвет зерен темно-красный. Зерна слабо прозрачны, их максимальный размер 0,05x0,05 мм.

**Эпидот** – удлиненные зерна с закругленными краями, цвет зеленовато-серый, максимальный размер 0,1x0,05 мм.

**Ставролит** распространен в виде удлиненных призматических зерен с закругленными краями. Цвет ставролита красновато-бурый. Зерна непрозрачны. Максимальный размер зерен 0,1x0,07 мм. По данным микрозондового анализа в ставролите содержание  $Al_2O_3$  колеблется от 55 до 57 %,  $SiO_2$  27–28 %, при содержании  $Fe_2O_3 - 14$  %, в заметных количествах присутствует MgO -1,7 %, MnO -0,25 %,  $TiO_2 \sim 0,6$  %.

**Дистен** (кианит) встречается в виде удлиненных призматических зерен с закругленными краями. Цвет дистена голубовато-серый, серый. Зерна полупрозрачны. Максимальный размер зерен 0,07х0,02 мм.

Турмалин представлен удлиненными призматическими кристаллами с ровными краями и ребрами. Цвет турмалина серый с зеленоватым оттенком, или болотный. Кристаллы полупрозрачны. Максимальный размер зерен 0,1х0,05 мм.

Помимо описанных минералов в виде редких кристаллов присутствуют: апатит, монацит, пирит, окислы железа, в единичных зернах, можно отметить брукит, бадделеит, ксенотит, топаз, гроссуляр, хлоритоиды и др. Важную особенность минерального состава Центрального месторождения составляет тонкое золото [16, 22].

#### Породообразующие минералы

Исходные пески состоят из кварца, который является основным породообразующим минералом и полевого шпата, 1,324 % песков составляют фосфоритпесчанниковый материал и фосфат, 18,03 % песков представлено глауконитом. Остальные породообразующие минералы находятся в подчиненном количестве.

**Кварц** слагает основную массу пробы (72,23 %). Кварц бесцветный, прозрачный. Большинство зерен изометричной, округлой, редко слабо удлиненной, призматической формы со сглаженными краями; максимальный размер 0,2х0,2 мм. Крайне редко встречаются включения и пленки окислов железа.

**Полевой шпат** по сравнению с кварцем достаточно редок, представлен изометричными, округлыми, редко слабо удлиненными, призматическими, со сгла-

женными краями зернами белого цвета с желтоватым оттенком, непрозрачный. Максимальный размер зерен  $0.2 \times 0.2$  мм. Крайне редко на них встречаются пленки окислов железа.

Фосфориты составляют ~45–50 % объема крупных гранулометрических классов. Фосфоритовые конкреции в основном сложены двумя основными минералами - кварцем и цементирующим фосфатом. В цементе содержится глауконит (5–7 %), в незначительных количествах отмечаются полевые шпаты (микроклин, плагиоклаз, ортоклаз), турмалин, листочки слюд, тонкие примазки цеолитов (табл. 5). Основная масса цемента представлена скрытокристаллической изотропной разностью, неравномерно окрашен в темно-коричневые, бурые тона (нередко за счет гумусового вещества и гидроксидов железа), реже представлен радиально-лучистой разностью в срастании с глинисто-цеолитным материалом.

Глауконит является одним из наиболее характерных аутигенных минералов титано-циркониевых россыпей. Его содержание составляет 18,027 %. Он рассматривается в качестве важного попутного компонента комплексных россыпей и может выделяться в самостоятельный промышленный концентрат. Глауконит представлен несколькими морфологическими разновидностями - зернами округлой формы (возможно, унаследовавшими первичную глобулярную форму); глобулами и их агрегатами (гроздевидными); зернами переходного типа «слюда-глауконит»: пластинчатой формы, блоки (агрегаты) субпараллельно расположенных пластин. Преобладают полуокатанные «обломки» (агрегаты), имеющие тонкопористую (шагреневую) поверхность коррозионного типа. Состав глауконитов (по данным полного химического анализа монофракций) (%):  $Fe_2O_3 - 18,4$ ,  $Al_2O_2 - 11,2$ ,  $SiO_2 - 45,2$ ,  $K_2O -$ 6,55, MgO – 2,35, CaO – 0,48, Na<sub>2</sub>O – 0,45. Минерал магнитный до слабомагнитного. Размер зерен ~0,3-0,04 мм. Плотность 2,7-3,0 г/см<sup>3</sup>. Глауконит, (плотность 2,2-2,8 г/см<sup>3</sup>), накапливается, в основном, в легкой фракции песков плотностью < 2,7 г/см<sup>3</sup> (в классе -0,1+0,074 мм) и во фракции 2,7-3 г/см<sup>3</sup> в классе крупности -0,25+0,14 мм. Он концентрируется в продуктах магнитной сепарации этих фракций, где его около 77 % от общего содержания в продуктивной части песков.

Таблица 5 Минеральный состав кварц-фосфатных агрегатов, %

| Минералы  |       | Классы крупности, мм |         |          |           |  |  |  |
|---|-------|----------------------|---------|----------|-----------|--|--|--|
| Минералы  | +10   | -10+5                | -5+2,5  | -2,5+1,0 | -1,0+0,56 |  |  |  |
| Кварц   | 35    | 40–42                | 45–47   | 65–70    | 75–80     |  |  |  |
| Полевые шпаты (плагиоклаз, ортоклаз, микроклин) | 0,5   | 0,5                  | 0,5-1,0 | 1,0      | 1,5       |  |  |  |
| Фосфат *  |       | 45–46                | 40      | 15-20    | 5-10      |  |  |  |
| Глауконит                                       |       | 5-6                  | 7       | 3,5      | 5         |  |  |  |
| Рудные минералы                                 | 2-3   | 2-3                  | 2-3     | 1–2      | 1–2       |  |  |  |
| Цеолиты   | 0,5-1 | 0,5-1                | 0,5-1   | 0,5-1    | 0,5-1     |  |  |  |
| Прочие (турмалин, дистен, слюда, гранат)        | 0,5   | 0,5                  | 0,5     | 0,5      | 0,5       |  |  |  |
| Глинистые агрегаты                              | _     | _                    | _       | 0,5-1    | 0,5       |  |  |  |
| Гидроксиды железа                               | 0,5   | 0,5                  | 0,5     | 0,5      | 0,5       |  |  |  |

Примечание: \* - фосфаты растворяются в лимонной кислоте и с поверхности шлифа положительно реагируют на холодную HCl.

# Характеристика материала хвостов обогащения песков ГОКами («Раменский», ПАО «Воронежское рудопроявление», ООО «Формматериалы»)

Раменский ГОК в настоящее время оснащен высокоэффективным обогатительным оборудованием, позволяющим в больших объемах переработать пески с целью получения высоколиквидной продукции в виде гравия, стекольных и формовочных песков, а также песков для разнообразных строительных смесей.

При получении стекольных песков возникает необходимость избавляться от избыточного железа и алюминия, что достигается классификацией, оттиркой и гравитационным обогащением песчаного материала с последующей его магнитной сепарацией. В полученных хвостах обогащения, содержатся высокие концентрации минералов тяжелой фракции (до 18 %). Ежегодный объем хвостов обогащения составляет 30–40 тысяч тонн.

Песок хвостов обогащения характеризуется высоким коэффициентом однородности (до 0,65), низким содержанием фракции +0,5 мм (до 5 %), что очень важно для гравитационного обогащения и, самое главное, высоким содержанием минералов тяжелой фракции (от 5 % до 18 %, в среднем 8 %). Спектр минералов тяжелой фракции практически идентичен тяжелой фракции месторождения «Центральное», хотя их соотношение существенно отличается [9]. В тяжелой фракции хвостов обогащения Раменского ГОКа отсутствуют такие вредные примеси как фосфориты и хромиты, а апатит и монацит присутствуют в ничтожно низких количествах.

Другим примером может служить ПАО «Воронежское рудопроявление» принадлежащий, как и Раменский ГОК, корпорации Sibelko. Здесь кварцевые пески не проходят стадию глубокой переработки, а классифицируются по размеру для различных потребителей от фильтровального назначения до приготовления строительных смесей. Тонкая фрак-

ция (-0,2 мм) оказывается мало востребованной и накапливается на карте намыва в течение весеннеосеннего периода (ежегодно в объеме порядка 30 тысяч тонн), до наступления морозов, пока возможна гидроклассификация песков. Зимой с карты намыва материал складируется на промплощадку, и затем реализуется как отходы по цене строительного песка. Исходным материалом служат кварцевые аптские пески от разнозернистых до тонкозернистых, часто с высоким содержанием каолинитовой глины и слюды. В процессе классификации происходит естественное обогащение тяжелыми минералами, так как большинство минералов тяжелой фракции многих месторождений ЦФО, в том числе Центрального (см. выше) обладают размерами от 0,15 до 0,07 мм. В песках карты намыва в разных ее частях концентрируются тяжелые минералы, доля которых соответствует от 1,5 % до 3 %, в среднем 2,1 % от материала карты намыва, что сопоставимо со средним содержанием тяжелой фракции в продуктивных песках Центрального месторождения. Так, материал карты намыва характеризуется коэффициентом однородности от 0,37 до 0,47, что обусловлено наличием фракции размерностью +1 мм в количестве до 20 % от общей массы (за счет недостаточно качественной расситовки). Минеральный состав тяжелой фракции: ильменит (30-40 %), рутил (5-7 %), циркон (20-30 %), лейкоксен (до 20 %), дистен (до 10 %), ставролит (до 7 %), гранат (до 5 %), эпидот (3–5 %), турмалин (до 1 %) качественно близок к минеральному составу месторождения «Центральное», отличаясь отсутствием вредных примесей (фосфорита и глауконита). Количественные соотношения отличаются достаточно существенно. В песках карты намыва значительно в (2-2,5 раза) больше циркона и лейкоксена, а рутила почти в 3 раза меньше, по сравнению с эталонным объектом (месторождение Центральное) (табл. 6).

Таблица 6

Химический состав исходных тонкозернистых песков аптского возраста

| SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO   | MnO    | TiO <sub>2</sub> | MgO   | CaO   | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | $P_2O_5$ | SO <sub>3</sub> |
|------------------|--------------------------------|-------|--------|------------------|-------|-------|-------------------|------------------|----------|-----------------|
| 98,094           | 0,957                          | 0,061 | н.п.о. | 0,081            | 0,055 | 0,042 | 0,096             | 0,356            | н.п.о.   | 0,015           |

ООО «Формматериалы» реализует для обогащения два вида исходного сырья. Первый используется для получения стекольного продукта — это мелкозернистые кварцевые пески аптского яруса, а второй — для получения формовочных песков и строительных смесей — песок четвертичного возраста второй надпойменной террасы р. Дон. Как и в случае с Раменским ГОКом, в настоящее время фирма оснащена высокотехнологичным оборудованием, позволяющим получать востребованную продукцию широкого спектра. Хвосты обогащения изучались отдельно по различным видам исходного сырья. Выход тяжелой фракции из хвостов обогащения аптских песков составил 2,8 %, а из хвостов обогащения палеоаллювия

р. Дон 1,62 %. Минеральный состав тяжелой фракции приведен в табл. 8, 9, 10.

Минеральный состав качественно поразительно выдержан и отличается лишь в количественном отношении. На долю ильменита приходится от 50 до 60 %, рутила от 8 до 15 %, циркона от 15 до 25 %, дистена от 10 до 15 %, ставролита до 5 %, лейкоксена до 15 %, турмалина и граната до 5 % (рис. 3).

Песок хвостов обогащения характеризуется хорошей сортированностью (коэффициент однородности достигает 0,76 при медианном значении зерен 0,18 мм). Ожидаемый годовой объем хвостов обогащения при выходе обогатительного оборудования на проектную мощность около 30 тысяч тонн.



Ильменит



Циркон



Рутил



Лейкоксен



Дистен



Ставролит



Лейкоксен



Гранат

Рис. 3. Минералы тяжелой фракции хвостов обогащения песков ООО «Формматериалы».

Сравнение химического анализа ильменитов, рутилов и цирконов различных объектов Воронежской, Московской и Тамбовской областей показало их существенное сходство, что свидетельствует о принадлежности всех рассматриваемых объектов к единой россыпеобразующей провинции, а источником сноса были коры выветривания по породам кристалличе-

ского основания ВКМ и промежуточные коллектора осадочного чехла Восточно-Европейской платформы [9]. Влияние уральской провинции практически исключается, так как в спектре минералов тяжелой фракции практически отсутствует хромит, характеный для упомянутой провинции.

Химический состав ильменитов из хвостов обо-

гащения по сравнению с ильменитами месторождения «Центральное» характеризуется несколько меньшим содержанием двуокиси титана и ближе соответствует теоретическому содержанию его в ильменитах. Это объясняется тем, что хвосты обогащения получены за счет аллювиальных песков, которые формировались в более активной гидродинамической обстановке по сравнению с тонкими песками морского происхождения месторождения «Центральное». Более активная гидродинамическая обстановка очищает зерна ильменита от лейкоксеновой рубашки, возникающей при гипергенном образовании последнего, а фактор лейкоксенизации повышает содержание двуокиси титана в ильмените (см. табл. 1).

**Циркон** из хвостов обогащения характеризуется большим разнообразием по сравнению с цирконом эталонного объекта. Оно заключается как в широкой цветовой гамме от бесцветного до зеленоватого и светло-розового цвета, так и в разнообразии форм и размера. Более крупные трещиноватые и непрозрачные разновидности (обычно циртолиты), характеризующиеся часто пониженными значениями ZrO<sub>2</sub> обычны для кор выветривания и россыпей ближнего переноса [9], а по мере транспортировки их количество снижается вплоть до полного исчезновения. Средний химический состав цирконового концентрата из хвостов обогащения приведены в сравнительной табл 4

**Румил** из хвостов обогащения по составу практически не отличаются от рутила эталонного объекта. Он характеризуется высокой степенью чистоты (содержание  ${\rm TiO_2}$  99,6–98,8 %), в качестве незначительной примеси присутствуют марганец (MnO до 0,19 %) и железо (FeO до 0,22 %). Химический состав рутила приведен в сравнительной табл. 3.

**Лейкоксен** повсеместно присутствует в хвостах обогащения в количестве от 15 до 20 % от объема тяжелой фракции. Встречается как в виде примазок, налетов и объемных участков, заполняющих каверны на поверхности ильменита, а также в виде самостоятельных окатанных зерен бежевого, светло-коричневого с различными оттенками цветом.

#### Заключение

Сравнение материала хвостов обогащения с продуктивными песками эталонного месторождения «Центральное» показывает, что хвосты обогащения выгодно отличаются от эталонных по ряду параметров. Прежде всего – это их хорошая сортировка, промывистость и, как следствие, обогатимость. Фоновый минеральный состав их характеризуется высокой степенью мономинеральности (это исключительно кварцевые пески с содержанием 97–98 % SiO<sub>2</sub>, которые относительно просто доводятся до высоких марок стекольного сырья – OBC и OOBC).

Кроме того, пески узко классифицированы, с высоким коэффициентом однородности. Коллективный (черновой) концентрат содержит минимальное количество вредных примесей (фосфорита, монацита, апатита,

хромита), а мономинеральные концентраты либо не содержат вредных элементов (Сг в ильменитах отсутствует), либо присутствуют в концентрациях ниже допустимых (радиоактивные элементы U, Th в цирконах).

Учитывая тенденцию увеличения глубины переработки сырья и расширения количества недропользователей по освоению общераспространенных полезных ископаемых, целесообразно использовать существующие в этой области производственные мощности для решения проблем импортозамещения по Ti-Zr сырью. Так, только переработка хвостов обогащения рассмотренных выше объектов Воронежской области способны получать от 5% до 7% годовой потребности России по титановому сырью.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1. *Савко, А. Д.* Цирконий-титановые россыпи Воронежской антеклизы : типы, эпохи и факторы формирования, прогноз / А. Д. Савко, А. Е. Звонарев, Д. А. Иванов // Геология рудных месторождений. Т. 54. № 1. –2012. С. 71–94.
- 2. *Ненахов, В. М.* Интегральная модель россыпеобразования на территории Воронежской антеклизы / В. М. Ненахов,  $\Gamma$ . С. Золотарева // Литология и полезные ископаемые. Москва, 2012. № 1. С. 26–40
- 3. *Ненахов*, *В*. *М*. К вопросу о коренных источниках титанциркониевых россыпных месторождений верхнего мела Воронежской антеклизы / В. М. Ненахов, Г. С. Золотарева // Вестник Воронеж. гос. ун-та. Сер.:. Геология. 2010. № 1.-C.94—101
- 4. Некоторые проблемы титано-циркониевых россыпей Воронежской антеклизы в контексте их связи с типами литогенеза и мегапровинциями Земли / В. И. Сиротин [и др.] // Вестник Воронеж. гос. ун-та. Сер.:. Геология. −2014. №  $2.-C.\ 16-23$
- 5. *Трегуб, А. И.* Структурные особенности формирования титан-циркониевых россыпей Воронежской антеклизы / А. И. Трегуб, С. В. Бондаренко, А. С. Коротких // Вестник Воронеж. гос. ун-та. Сер.: Геология. –2012. № 1. С. 256–250
- 6. Ненахов, В. М. Изменение типоморфических и типохимических свойств цирконов акцессорных минеральных ассоциаций в ряду коренной источник кора выветривания россыпь / В. М. Ненахов, Г. С. Золотарева // Вестн. Воронеж. гос. ун-та. Сер.: Геология. -2006.- № 2. С. 141-148
- 7. Золотарева, Г. С. Типохимизм циркона ведущих структурно-вещественных комплексов кристаллического фундамента и россыпей территории ВКМ в контексте проблемы источников сноса / Г. С. Золотарева // Месторождения природного и техногенного минерального сырья : геология, геохимия, геохимические и геофизические методы поисков, экологическая геология : материалы междунар. конф., посвящ. 90-летию Воронеж. гос. ун-та, г. Воронеж, 12-16 нояб. 2008 г. Воронеж, 2008 . С. 428–430
- 8. Геология, минералогия и литологический состав рудных песков проявления Камбулат (Ставропольский россыпной район) / А. С. Коротких [и др.] // Актуальные проблемы геологии, прогноза, поисков и оценки месторождений твердых полезных ископаемых; Судакские геологические чтения : материалы Международной научно-практической конференции (17-23 сент. Симферополь-Судак) .— Киев, 2012 .— С. 86–88
- 9. Золотарева, Г. С. Циркон как индикатор условий формирования титан-циркониевых россыпей в системе коренной источник кора выветривания –промежуточный коллектор

- россыпь (на примере россыпных объектов Воронежской антеклизы) /  $\Gamma$ . С. Золотарева, В. М. Ненахов. Воронеж : Научная книга, 2013. 264 с.
- 10. Савко, А. Д. Проблема унаследованности минеральных ассоциаций россыпей Воронежской антеклизы: исследование уникального донского разреза Осетровка / А. Д. Савко, Л. Т. Шевырев, В. В. Ильяш // Рудообразующие процессы: от генетических концепций к прогнозу и открытию новых рудных провинций и месторождений: материалы Всероссийской конференции, посвященной 100-летию со дня рожд. акад. Н.А. Шило, Москва., 29 окт. 1 нояб. 2013 г. Москва, 2013. С. 238.
- 11. Звонарев, А. Е. К вопросу о новых источниках минералов титана и циркония из песков аптского яруса водораздела Дон-Девица-Ведуга / А. Е. Звонарев, А. В. Крайнов // Россыпи и месторождения кор выветривания: изучение, освоение, экология: материалы 15-го международного совещания по геологии россыпей и месторождений кор выветривания (РКВ 2015) (г. Пермь, ПГНИУ, 24—28 августа 2015). Пермь, 2015. С. 73—74.
- 12. Звонарев, А. Е. Пески аптского яруса центральной части Воронежской антеклизы как источник цирконтитанового сырья / А. Е. Звонарев, В. А. Жабин // Вестник Вестник Воронеж. гос. ун-та. Сер.: Геология. –2011. №  $2. C.\ 241-244$
- 13. Золотарева,  $\Gamma$ . С. Механизм формирования TI-ZR промежуточных коллекторов и россыпей Воронежской антеклизы /  $\Gamma$ . С. Золотарева // 1-я Международная научнопрактическая конференция молодых ученых и специалистов, посвященная памяти академика А.П. Карпинского : тез. докл., СПб., 24–27 февр. 2009 г. СПб., 2009 .— С. 33–35 .
- 14. Звонарев, А. Е. Терригенные породы нижнего отдела меловой системы Воронежской антеклизы дополнительный источник циркония / А. Е. Звонарев // Рудообразующие процессы: от генетических концепций к прогнозу и открытию новых рудных провинций и месторождений: материалы Всероссийской конференции, посвященной 100-летию со дня рождения Н.А. Шило, Москва, ИГЕМ РАН, 29 октября 1 ноября 2013 г. Москва, 2013. С. 194
- 15. *Милаш, А. В.* Ильменит как минерал-индикатор литолого-фациальной зональности в терригенных отложениях девона юго-востока Воронежской антеклизы / А. В. Милаш // Вестник Воронеж. гос. ун-та. Сер.: Геология. −2017. № 3. С. 126–128 .
- 16. К проблеме извлекаемости полезных компонентов из титан-циркониевых россыпных объектов (на примере ме-

сторождения Центральное) / Г. С. Золотарева [и др.] // Проблемы недропользования: материалы 5-й Всерос. молодежной науч.-практ. конф. (с участием иностранных ученых), 8–11 февр. 2011 г. – Екатеринбург, 2011. – С. 117–125.

- 17. Разработка технологий попутного извлечения высоколиквидного и стратегического сырья при переработке строительных песков в больших объемах / И. А. Акинин [и др.] // Инновации в современной геологической науке и практике: материалы Всероссийской научно-практической конференции с международным участием, посвященной 80-летию основания ГРТ имени И.И. Малышева (Старый Оскол, 23–24 апр. 2014 г.). Старый Оскол, 2014. С. 344–348
- 18 Бондаренко, С. В. Технологические особенности титанциркониевых рудных песков проявления Камбулат (Ставропольский россыпной район) / С. В. Бондаренко, Е. Е. Белявцева // Геология в развивающемся мире: сборник научных трудов: по материалам 8 научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием: в 2 т. Пермь, 2015. Т. 1. С. 3–6. 19 Звонарев, А. Е. Оценка типоморфных особенностей титановых минералов россыпных зон Центрально-Черноземного региона с целью оптимизации мероприятий при обогащении титанового сырья / А. Е. Звонарев // Россыпи и месторождения кор выветривания: современные проблемы исследования и освоения: материалы 14-го Междунар. совещания совещания по геологии россыпей и месторождений кор выветривания. Новосибирск, 2010. С. 253–256.
- 20 *Патык-Кара, Н. Г.* К истории формирования титаноциркониевых песков месторождения Центральное в европейской части России / Н. Г. Патык-Кара, Н. В. Гореликова, Е. Г. Бардеева // Литология и полез. ископаемые. -2004. -№ 6. -C. 451–465.
- 21 Лаломов, А. В. Основные направления создания имортонезависимости титановой и циркониевой промышленности России. / А. В. Лаломов, Л. И. Ремизова // Россыпи и месторождения кор выветривания: изучение, освоение, экология: материалы XV Международного совещания по геологии россыпей и месторождений кор выветривания. Пермский государственный национальный исследовательский университет. 2015. С.129–131.
- 22 *Бондаренко, С. В.* Распределение попутного золота в титан-циркониевых песках россыпи «Центральная» (Тамбовская область) /С. В. Бондаренко, Г. С. Золотарева// Вестник Воронеж. гос. ун-та. Сер.: Геология. —2018. № 3. С. 66—73.

Воронежский государственный университет

Золотарева Галина Сергеевна, доцент кафедры общей геологии и геодинамики, кандидат геолого-минералогических наук. E-mail: akcessoriy@mail.ru

Бондаренко Светлана Владимировна, доцент кафедры общей геологии и геодинамики, кандидат геологоминералогических наук

E-mail: sw bondarenko@hotmail.com; Тел.: +7(473)220 89 26

Инжиниринговый центр Ай-технолоджи

Ненахов Сергей Викторович, директор

E-mail: nenakhov sergey@mail.ru; Тел.: +7 980 240 31 30

Спицын Василий Иванович, заместитель директора E-mail: vspitsyn-vsu@mail.ru; Тел: +7 980 242 88 77 Voronezh State University

Zolotareva G. S., lecturer of General Geology and Geodynamics Department, Candidate of Geological and Mineralogical Sciences. E-mail: akcessoriy@mail.ru; Tel.: +7 (473) 220 89 26

Bondarenko S. V., lecturer of General Geology and Geodynamics Department, Candidate of Geological and Mineralogical Sciences

E-mail: w\_bondarenko@hotmail.com; Тел.: +7(473)220 89 26

Engineering center I-Technology, Voronezh

Nenakhov S. V., Director

E-mail: nenakhov sergey@mail.ru; Тел.: +7 980 240 31 30

Spitsyn V. I., deputy Director

*E-mail:* vspitsyn-vsu@mail.ru; *Teл:* +7 980 242 88 77