

Значительное количество фосфора в данном случае связано с использованием при обработке пробы фосфатного буфера. Отмечается различный характер распределения сорбированного вещества в кварце. В отдельных случаях наблюдается на поверхности зерен кварца пленка (с высоким содержанием фосфора), которая «дышит» под электронным пучком, о чем свидетельствует изменение со временем рисунка поверхности зерна. Иногда пленка, покрывающая зерна кварца, неоднородная. На спектре (рис.9) содержание фосфора настолько высоко в центре зерна кварца, что даже вуалирует количество пороодообразующего кремния.

Таким образом, при исследовании методом электронной микроскопии проб ШП загрязненной НДМГ и регенерированной фосфатным буфером, установлено отсутствие влияния реагента и загрязнителя на химический состав и структуру шунгитовой матрицы, зафиксирована способность кварцевой составляющей концентрировать фосфатный буфер. Регенерированная таким способом ШП может быть использована повторно для разложения НДМГ, а наличие адсорбированных фосфатов при смешении ШП с грунтом позволяет рассматривать ее как удобрение пролонгированного действия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Соколов В.А., Калинин Ю.К., Дюккиев Е.Ф. Шунгиты – новое углеродистое сырье. Петрозаводск: Карелия, 1984. – 124 с.
2. Дюккиев Е.Ф., Туполев А.Г. Шунгитовые породы Карелии. Карелия. Петрозаводск. 1981. – 182 с.
3. Луговская И.Г., Сладкова Г.А., Крылов И.О. и др. Активность горной породы – шунгита и нанесенных на шунгит оксидных катализаторов в реакции окисления СО // Журн. прикл. химии, 1999, Т.72. №11. – С.1518-1524.
4. Ануфриева С.И., Исаев В.И., Лосев Ю.Н. и др. Оценка возможности использования природного материала – шунгита для очистки нефтесодержащих стоков // Труды международного симпозиума. Петрозаводск, 2000. – С. 156-161.
5. Луговская И.Г., Ануфриева С.И., Герцева Н.Д., Крылова А.В. Глубокая очистка водных растворов от фенола с использованием шунгитовой породы // Журн. прикл. химии, 2003, 76, – С.791-796.
6. Манышев Д.А., Попов О.В., Островская В.М. и др. Способ обезвреживания технологических проливов жидкостей, содержащих 1,1-диметилгидразин. 2005, №16. Патент RU 2253520.
7. Крылов И.О., Луговская И.Г., С.И.Ануфриева С.И., Крылова А.В. Влияние термической обработки на состав и физико-химические свойства шунгитового сорбента // Журн. прикл. химии. 2003. Т.76. – С.1273-1277.
8. Алхазов Т.Г., Лисовский А.Е. Окислительное дегидрирование углеводов. Москва: Химия, 1980. – 239с.

КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА ТЕРМИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ ШУНГИТОВЫХ ПОРОД

Тяганова В.И., Заверткин А.С.

Институт геологии Карельского НЦ РАН

Поведение шунгитовых пород (ШП) в процессе нагрева при различных термических режимах определяется их термической стойкостью (ТС). Комплексное изучение ШП позволило обозначить основные направления их использования в электротермических процессах, в частности, при выплавке ферросилиция, силикомарганца, металлургического карбида кремния, в качестве карбюризатора при получении синтетического чугуна и др. [1]. Перспективным сырьем для производства ферросплавов являются ШП группы – Ш А (классификация Ю.К.Калинина) с содержанием углерода 30-33%, кремнезема 52-58%, плотности 2300-2400 кг/м³ [2]. Ограничивающим фактором использования в этих процессах ШП может стать их разрушение при нагреве, т.е. нетермостойкость, о чем свидетельствуют заводские испытания. При выплавке ферросилиция с применением в составе шихты добавки шунгитовой породы было отмечено увеличение содержания фр.1-10 мм при использовании исходного кускового материала 20-50 мм в результате его разрушения, что способствовало уплотнению шихты, снижению газопроницаемости и, в конечном счете, к увеличению расхода электроэнергии, снижению производительности печи и удорожанию процесса получения готовой продукции [3]. Ранее в лабораторных условиях были предприняты попытки оценки термостойкости ШП, основанные на визуальном наблюдении. Были исследованы миграционные шунгиты месторождений Шуньга, Максого, Нигозеро, Чеболакша, а также большое количество образцов ШП других проявлений [4].

В настоящей работе в качестве примера приведены результаты изучения ТС проб ШП различных месторождений отличающихся, как по составу минеральной основы, так и по содержанию углерода (табл.1). Термическая стойкость определялась на кусковом материале. Средний размер образцов составлял 50х30х20 мм. Образцы с воздуха вносились в печь с определенной температурой. Время обработки – 30 мин. Образцы считались ТС, если в результате нагрева не разрушались. Одновременно с определением ТС определялась декрепитационная активность этих пород на декрепитографе Д-1 с автоматической записью в интервале 20 – 800⁰ С. Декрепитационный метод дает информацию о термическом разрушении породы в широком интервале температур [5].

Как показали исследования, наибольшей декрепитационной активностью обладает Ш-I и Ш-II (пр.3) месторождения Шуньга. Разрушение образцов пробы 3 начинается при 175 – 200⁰ С и сопровождается звуковым эффектом. Именно в этом температурном интервале находится максимум декрепитационной активности. На 1 г данной пробы приходится до 10³ – 10⁴ декрепитаций. Анализ декрепитационных кривых исследованных проб ШП указывает на наличие трех максимумов декрепитационной активности: I – в интервале температур 200-400⁰ С; II – 500 – 600⁰ С; III – выше 600⁰ С. Природа декрепитаций в разных температурных диапазонах, по-видимому, различна, при этом наблюдается разное термическое поведение породы в данных температурных диапазонах. Так, например, проба 7 при 400⁰ С была термостойкой, а при 600⁰ С разрушилась на куски пластинчатой формы.

Таблица 1

Термическая стойкость образцов шунгитовых пород разных месторождений

Проба	Содержание углерода,%	Температура обработки, °С					Характер разрушения
		400	600	900	1100	1300	
1-д.Часовенская	13.6	т.с	не т.с.	не т.с.	не т.с.	не т.с.	на куски неправильной формы
2-д.Тарутинская	29.2	не т.с.	не т.с.	не т.с.	не т.с.	не т.с.	на пластинки (с треском)
3- Шуньга	53.5	не т.с.	не т.с.	не т.с.	не т.с.	не т.с.	на пластинки (со взрывом)
4-лидит Шуньга	2.9	т.с.	не т.с.	не т.с.	не т.с.	не т.с.	на несколько кусков
5-д.Никитинская	6.6	не т.с.	не т.с.	не т.с.	не т.с.	не т.с.	на пластинки (с треском)
6-п.Толвуя	1.0	т.с.	т.с.	не т.с.	вспучил.	расплав.	на крупные куски
7-обнаж. Барыженцы	36.6	т.с.	не т.с.	не т.с.	не т.с.	не т.с.	на куски пластинч. формы
8-обнаж. Барыженцы	30.0	т.с.	т.с.	не т.с.	не т.с.	не т.с.	на несколько кусков

Данные табл.1 показывают, что большинство исследованных образцов были нетермостойкими. Осмотр образцов указывает на различия в характере их разрушения. Исходя из характера разрушения, все исследованные ШП были разделены на три группы – нетермостойкие, условно термостойкие и термостойкие. К первой отнесены пробы 2, 3, 5, 7. Остальные ко второй группе. Термостойких образцов из числа исследованных не оказалось. Следует отметить, что большинство исследованных образцов ШП м-я Загогино, разрушаются при термическом нагреве также на куски по форме, близкой к пластинчатой (рис.1).



Рис.1. Характер разрушения шунгитовой породы месторождения Загогино (т.о. при 400⁰С).

Образцы же ШП месторождения Максово в основной массе термостойкие, т.к. являются брекчированными, и развитие трещин, возникающих при нагреве, не получает развития, затухая на границе минеральных зерен.

Таблица 2

Термическая стойкость образцов шунгитовых пород одного месторождения

Месторождение	п.п.п.	Кол-во проб	Из них	
			тс	не т.с
Шуньга (Ш-I)	98.5	20	-	20
Шуньга (Ш-II)	69.7	20	-	20
Загогино	34.0	20	4	16
Березовец	32.1	23	5	18
Максово	30.2	13	10	3
Подсосонье	47.1	20	3	17

В табл.2 даны результаты исследования термостойкости большого количества проб, отобранных с разных мест одного месторождения. Температура обработки – 400⁰ С. Данные показывают, что поведение большинства проб одного и того же месторождения нестабильное, поэтому для сравнительной оценки, характеризующий термостойкость, необходим числовой показатель. Нами разработана методика определения показателя ТС, позволяющая на стадии добычи ШП, определять ее пригодность применения в том или ином термическом процессе. Существующий ГОСТ 7714-75 на угли каменные и антрацит для ШП в полной мере не приемлем, т.к. по минеральному составу они значительно отличаются от первых. Основными минералами ШП являются – кварц, слюды, полевые шпаты, хлориты и др. В качестве примесей часто встречаются разного рода сульфиды. Температурный диапазон дегидратации водосодержащих минералов, входящих в состав ШП, достаточно широк – от 200⁰ у иллита до 1100⁰ С, у флогопита. Учитывая тот факт, что ШП используются в высокотемпературных производствах, температура определения показателя ТС должна быть не ниже температурного интервала дегидратации минералов, входящих в состав ШП, т. е. не менее 1100⁰ С.

Предлагаемая методика определения ТС ШП состоит в следующем. Отбирается проба ШП массой не менее 15 кг. Отобранная проба просеивается на ситах с размером ячеек 50x50 и 25x25 мм. Проба фр.50-25 мм должна быть не менее 4 кг. Методом квартования отбирается проба 2 кг и высушивается при 100-105⁰ С в течение 2 ч. После охлаждения отбирают 4 навески по 0.5 кг каждая. Остаток оставляют на случай повторного определения. Подготовленные для испытаний пробы помещают в корундизовые тигли, предварительно нагретые в муфельной печи до 200-300⁰ С, закрывают огнеупорной крышкой, а затем помещают в печь. Температура обработки – 1100⁰С. Время обработки – 10 мин. с момента отключения печи после загрузки тиглей. Интенсивное разрушение ШП, как показали испытания, происходят в этот промежуток времени. После термической обработки охлажденные навески взвешивают с точностью до 1 г и обрабатывают в барабане с частотой вращения 50 об/мин в течение 2 мин., а затем рассеивают на сите с размером ячеек 15x15 мм.

За показатель термической стойкости (ПТС) принимают выход класса > 15 мм. ПТС в процентах вычисляют по формуле:

$$ПТС = \frac{M_1}{M} \times 100\% , \text{ где } M - \text{масса исходной навески;} \\ M_1 - \text{масса навески фр.}>15 \text{ мм}$$

По предложенной выше методике была произведена оценка ШП разного состава (табл.3).

Данные таблицы показывают, что ПТС шунгитовых пород варьирует в достаточно широких пределах – от 3 до 91%. Основными причинами столь разнообразного поведения ШП при термической обработке могут быть: слоистая структура водосодержащих минералов, входящих в состав породы, наличие свободного кварца и связанная с ним инверсия $\alpha \leftrightarrow \beta$ кварц, наличие нетермостойкого концентрированного углерода, текстурные особенности породы, значительное содержание сульфидов и ряд других причин [1,5]. На термическую стойкость ШП может оказывать влияние и различное распределение углерода в породе, а также их текстурные особенности. Основные формы распределения и их некоторые текстурные особенности показаны на рис 2.

Таблица 3

Показатель термической стойкости образцов шунгитовых пород (ПТС)

Проба	п.п.п.,%	Потери веса, %	ПТС, %	Характер разрушения
01	38.0	3.6	88	на куски неправильной формы
07	32.7	2.7	57	на куски неправильной формы
08	20.3	2.4	91	на куски по слоям породы
13	30.3	2.6	63	на куски по форме близкой к пластинчатой
30	30.1	3.3	79	на куски неправильной формы
33	31.6	3.3	33	на куски по форме близкой к пластинчатой
37	28.3	3.5	87	куски неправильной формы
38	31.8	3.0	83	на куски неправильной формы
45	34.6	2.5	41	на куски пластинчатой формы
48	29.7	2.6	83	на куски неправильной формы
Загогино (карьер, 10обр.) *	32.6	3.4	81	на куски неправильной формы или близкой к пластинчатой
Максово * (карьер, 10 обр.)	30.2	3.5	90	на куски неправильной формы
Шунгит-II* (м-е Шуньга, 10 обр.)	65.3	4.7	3	на мелкие пластинки

*даны средние значения.

Как правило, менее термостойкими являются породы с достаточно равномерным распределением углерода (рис.2а), а также содержащие отдельные включения концентрированного углерода (рис.2в). К термостойким можно отнести брекчированные породы (рис.2 б, г).

Условно все ШП было предложено разделить на три группы – термостойкие (ТС), условно термостойкие (УТС) и нетермостойкие (НТС). Количественная оценка ПТС также позволяет выделить те же три группы. К первой или ТС отнесены ШП с ПТС выше 80%, ко второй УТС с ПТС от 50 до 80%, остальные к НТС. Как показали исследования, ПТС можно увеличить в результате предварительной термообработки (ПТО). Температура ПТО может быть выбрана в результате декрепитационных данных. Она находится в диапазоне от 150-170 до 400° С и выше [1].

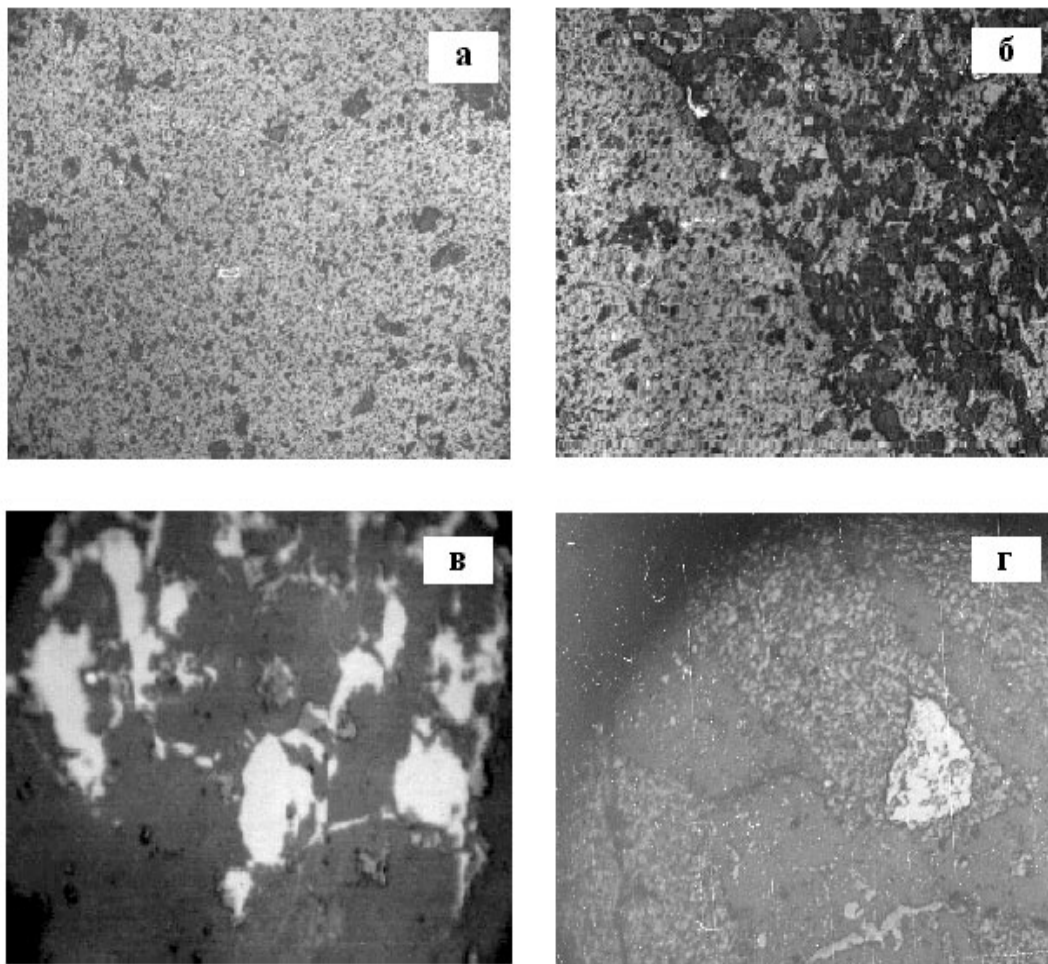


Рис. 2. Различные формы распределения углерода в шунгитовых породах:

а – 1-я форма (равномерное распределение); б – текстурные особенности 1-ой формы (равномерное и мозаичное); в – 3-я форма (однородные углеродные включения); г – 2-я форма в брекчированной породе. Увел. 48х.

Средний ПТС ШП разрабатываемых в настоящее время м-й Максово и Загогино находится в пределах 80-90%. ШП породы данных месторождений можно считать термически стойкими. Данные месторождения представляет собой настоящее время большой практический интерес, однако при использовании в термических производствах каждая партия поставляемого продукта должна обязательно подвергаться контролю на данный показатель.

Таким образом, предлагаемая методика определения количественного показателя термической стойкости шунгитовых пород проста и позволяет оценивать качество добытого сырья, не требуя сложного оборудования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кравченко В.А., Калинин Ю.К.. Некоторые направления использования шунгитовых пород. Сб. Шунгиты – новое углеродистое сырье. П-ск. 1984. – С.146-148.
2. Шунгиты Карелии и пути их комплексного использования. П-ск. 1975. – С.146-149.
3. Отчет «Исследование возможности использования шунгитовых пород Ш разновидности при выплавке ферросилиция и силикомарганца взамен кварцита и кокса.
4. Запорожье.1973. – С.33.»

5. Калинин Ю.К., Тяганова В.И.. Исследование электропроводности и термостойкости шунгитовых пород. П-ск. 1974. – С.92-100.

6. Тяганова В.И.. Макроструктурные и текстурные особенности распределения углерода в шунгитовых породах. Сб. Геология и полезные ископаемые Карелии № 5. П-ск. 2002. – С.130-134.

ПРИМЕНЕНИЕ СОВРЕМЕННЫХ ТЕХНИЧЕСКИХ И АНАЛИТИЧЕСКИХ СРЕДСТВ ДЛЯ ВЫЯВЛЕНИЯ ПЕРВИЧНОЙ КУСКОВАТОСТИ (ФРУСТУМАЦИИ ИЛИ ОБРАЗОВАНИЯ «ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ») ГОРНЫХ ПОРОД

Поваренных М.Ю.¹, Бескин С.М.²

¹ОГЛ БЕН РАН, Москва, ²ИМГРЭ, Москва

В последние 15-20 лет после впечатляющих успехов физико-химического подхода к рассмотрению горных пород в духе классической термодинамики Гиббса и Коржинского в петрографии намечается возрождение интереса к их структурно-текстурным характеристикам, являющимся по своей сути отражением нелинейности, неравновесности и необратимости процессов их генезиса, для познания законов которых применимы идеи И.Р.Пригожина и его школы [1-3].

Эта тенденция вызвана, по нашему мнению, рядом факторов: 1) осознанием явной недостаточности аппарата равновесной термодинамики для объяснения реально наблюдаемых горнопородных явлений и привлечением для этого синергетических представлений и аппарата неравновесной термодинамики; 2) потребностями практики геологической разведки месторождений (особенно месторождений нефти и газа – в осадочных и метаморфогенных толщах) и инженерно-геологического прогнозирования устойчивости и долговечности инженерных сооружений в сейсмо- и экологически опасных регионах; 3) необходимостью перейти от словесного, часто субъективного и построенного на основании исследований в плоских срезах двумерного описания горных пород на трехмерную количественную основу; 4) потребностью создания *теории горной породы*, и на ее основе – фундаментальной науки петрологии и *естественной классификации горных пород*.

До последнего времени среди петрографов не существует общепризнанного определения понятия «горная порода», не говоря уже об основных классификационных понятиях «индивид» и «вид» горной породы [4-11]. В соответствии с главными геологическими процессами, приводящими к образованию горных пород, выделяются три их генетических класса: осадочные, магматические и метаморфические, которые в свою очередь подразделяются по минеральному, химическому, гранулометрическому, структурно-текстурному и другим признакам. В горном деле широко распространены классификации по какому-либо параметру, служащие для производственных целей: по пористости, объёмному весу, буримости, модулю упругости, электропроводности и др. Общей же универсальной классификации горных пород до сих пор не существует.

Петрографы при определении горной породы обычно ограничиваются описанием микроструктуры, микроскопической диагностикой слагающих её минералов и валовым химическим составом. Хотя хорошо известно, что такие *разные* горные породы, как гранит, аркозовый песчаник и гнейс могут иметь *одинаковый* валовый химический состав, а поле зрения поляризационного микроскопа зачастую оказывается меньше величины слагающих породу зерен. Кроме вышеназванных свойств горных пород, по нашему мнению, необходимо обратить пристальное внимание на их макроструктурные характеристики. Ф.Ю.Левинсон-Лессинг отмечал в 40-х годах нашего века: «Макрофизиография так же стара, как и геология горных пород. Умелое пользование макрофизиографией нашими предшественниками в домикроскопическую эру во многих случаях оставляет далеко за собой нас, переносящих все внимание на микроскоп и химический анализ, и поэтому часто пренебрегающих макрофизиографией» [12,13]. С.М.Бескин в своих работах по выработке номенклатуры редкометалльных гранитов понимал под ней особенности взаиморасположения кристаллов-зерен кварца и полевых шпатов (без детализации в первом приближении состава последних) в основной массе породы [11,14,15]. В результате совместных с В.Н.Лариным и Ю.Б.Мариным многолетних наблюдений и геологического картирования позднепротерозойских-фанерозойских гранитных массивов СССР установлено, что естественные ассоциации гранитных тел выделяются, в первую очередь, по физиографии основной ткани слагающих их пород (без учета порфириовидных вкрапленников); причем принципиально различаются граниты трех физиографических типов А, Б и В, с которыми связаны совершенно определенные месторождения [16]. Приведем описание типизированных физиографий характерных образцов ведущих фаз гранитов этих типов. Тип А – неравнозернистый гранит с беспорядочным расположением зёрен кварца и полевых шпатов и низкой степенью агрегативности в расположении зёрен одноименных минералов (рис.1). Тип Б – равнозернистый гранит с цепочечно-агрегативным расположением субизометричных зёрен кварца, причем цепи последних окружают одноразмерные агрегаты и (или реже) одиночные кристаллы (рис.2). Тип В – равнозернистый гранит с «лапчато»-агрегативным и одиночным расположением изометричных зёрен кварца, причем приблизительно одноразмерные агрегаты последних (чаще по 2-6 зёрен) группируются в полевошпатовой массе примерно на одном и том же расстоянии друг от друга (рис.3).