

# ОСОБЕННОСТИ РУДОПОДГОТОВКИ БИТУМОЛИТОВЫХ ПОРОД МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЗАЖОГИНО

*В. И. Кевлич, М. М. Филиппов, П. В. Медведев*

Институт геологии Карельского НЦ РАН, Петрозаводск; [kevlich@krc.karelia.ru](mailto:kevlich@krc.karelia.ru)

Новые направления практического применения шунгитонесущих пород Карелии, например, создание конструкционных материалов и технологий производства нанокластеров углерода, могут быть реализованы, если решить проблему получения концентратов шунгитового вещества<sup>1</sup> (ШВ) с зольностью, не превышающей 1%.

Впервые проблема обогащения шунгита<sup>2</sup> Шунгского месторождения была поставлена в 1931 г. В институте «МЕХАНОБР» при обогащении использовали операции дробления, измельчения и комплекс методов: ручную разборку, разделение в тяжелых жидкостях, на концентрационных столах, отсадку, флотацию [1, 2]; были получены концентраты ШВ с зольностью более 15%. В институте Прикладной химии проводились исследования по обогащению разогретого шунгита путем воздействия на него газообразного хлора [3]. Наиболее эффективно процесс протекает при температуре 1000 °С, а продукты обогащения содержали 11,06% золы. В том же институте проводились опыты по хлорированию антракосолита<sup>3</sup> с исходной зольностью около 3%; получены продукты, содержащие 0,66% золы. В 1984 г. [4] в опытах по обогащению максовитов<sup>4</sup> Зажогинского месторождения использовали автоклавирование в щелочной среде, а также термообработку с целью дегидратации слюд и перевода других минералов в аморфное состояние, выдерживание в автоклаве, избирательное химическое растворение в кислотах и повторное автоклавирование. В 2000 г. исследована возможность применения МГС-сепарации и индукционного радиорезонансного метода [5] с целью получения концентратов с повышенной электропроводностью; электропроводность продуктов обогащения существенно повышается, однако их зольность остается высокой.

<sup>1</sup> Шунгитовое вещество – органическое вещество (ОВ), входящее в состав осадочных и вулканогенно-осадочных пород (сапропелевое; миграционное – бывшие углеводороды, или смешанное); находится на метаантрацитовой стадии углефикации; состоит из углерода – 95–98%, водорода, азота, серы, кислорода.

<sup>2</sup> Шунгиты – породы, содержащие от 45 до 80% ШВ; имеют параллелепипедальную отдельность, пелитоморфные, относятся к сапробитумолитовым породам, слагают субпластовые тела или локальные участки среди максовитов.

<sup>3</sup> Антракосолиты – природные битумы, содержит С – 96–99%, Н – до 1,5%, N, S, O; V, Ni, Mo.

<sup>4</sup> Максовиты – породы, содержащие от 10 до 45% ШВ, плотные, пелитоморфные; относятся к экструзивным сапробитумолитовым породам.

Итак, при использовании шунгитов и максовитов, которые генетически относятся к сапробитумолитовым породам (со смешанным ОВ – первично-осадочным, и миграционным), проблема получения концентратов шунгитового вещества с применением традиционных методов обогащения не была решена. В том и другом случае основная доля ШВ приходится на органические соединения, сформированные на коллоидной стадии развития как органического (протешунгитового), так и минерального вещества. В шунгитах и максовитах первичные органические кремнистые и органические глинистые гели представлены криптокристаллическим серицитом и кварцем, с которыми ШВ сохраняет химическую связь. Это пленки и глобулы на поверхности коллоидных агрегатов и отдельных кристаллов; в сериците оно также находится в межслоевом пространстве. При дроблении пород связь ШВ и минерального вещества не разрушается, поэтому экспериментальные работы по обогащению шунгитов и максовитов с использованием весьма тонкого измельчения и гравитационных методов, флотации оказались малоэффективными. Более сложные схемы: термоудар, обработка кислотами и автоклавирование в присутствии щелочей – экономически затратны, а с позиций экологии небезопасны. Кроме того, глубокая химическая обработка влияет на структуру и свойства ШВ. Проблема получения концентратов ШВ может быть решена путем перехода на битумолитовые породы (песчаники, туфопесчаники, алевролиты, брекчированные доломиты, лидиты и кварц-кальцит-антракосолитовая порода), в которых ШВ представлено антракосолитом, т. е. является миграционным и занимает в них либо поровое пространство, либо присутствует в виде цемента брекчий [6]. В этих породах минеральное вещество химически не связано с ШВ, т. е. их разделение возможно уже в процессе дробления. Нами проведены исследования возможности разделения минерального и шунгитового вещества битумолитовых пород механическими методами дробления и сделан выбор оптимальной крупности дробления для разработки технологии обогащения. Пробы представлены образцами размером от 150×200 мм и до 20×10 мм, которые были отобраны из кварц-кальцит-антракосолитовых жил месторождения Зажогино. Путем рудо-разборки образцов были составлены лабораторные минералогические пробы (табл.)

с различным содержанием антраксолита. В пробах куски и обломки, состоящие в основном из кварца, кальцита, в котором в виде гнезд, линз, прожилков, моноагрегатов с размером зерен от  $6 \times 2,5$ ,  $5,0 \times 2,5$  см, редко зерна  $2 \times 1$  см и до микровключений присутствует антраксолит в сростании с максовитом. Антраксолит в образцах породы имеет черный цвет, блестящий, раковистый излом, параллелепипедальную отдельность, пелитоморфный. На рис. 1 видны микротрещинки, вдоль которых наблюдаются бурые пленки (железистые), но в основном ожелезнение развито по кварцу, карбонату, слюдке. Учитывая, что характер разрушения горных пород и минеральных зерен в значительной мере определяется их текстурно-структурными особенностями, по геометрическим признакам в нашем случае можно выделить следующие типы минеральных ассоциаций зерен и границ их сростания: 1 – простые, параллелепипедальные выделения антраксолита с кварцем, имеющие прямолинейные границы сростания; 2 – комбинированные сростки – агрегаты из двух или более простых сростков минералов (антраксолит-кварц-карбонат, антраксолит-кварц-слюда-пирит), имеющие также прямолинейные границы, визуально кажущиеся порой несколько более рыхлыми и ослабленными; 3 – включения антраксолита от 1,0–0,5 мм и до микровключений в кварц-кальцитовой матрице, нередко с прямолинейными границами. Для всех типов сростков границы сростания прямолинейные, редко округленные, их прочность определяется вторичными процессами изменения пород. По свойствам, минералы в сростках первого, второго и третьего типов существенно отличаются по твердости: антраксолит – 2–3,5 и до 4; кварц – 7; кальцит – 3; пирит – 6–6,5. Для сложных форм сростаний минеральных зерен (имеющих гетерофазные границы сростаний) напряженное состояние при измельчении может быть крайне неоднородным и каждое зерно под дейст-

вием нагрузок будет подвергаться различным деформациям. С этих позиций следует выделить и два класса границ сростания, определяющих раскрытие минералов при рудоподготовке: гомофазные – разделяющие два зерна одного минерала или параллелепипедальные отдельности в минеральном выделении или зерне и гетерофазные – разделяющие два или несколько разных минералов. Для гетерофазных границ прочность связи зерен минералов в значительной мере определяется величинами диэлектрических проницаемостей минералов [7], так как энергия электростатического поля заряженных частиц, а следовательно, и энергия их связи обратно пропорциональна эффективной диэлектрической проницаемости вещества. Низкая диэлектрическая проницаемость кварца ( $\epsilon = 4,2-5,0$ ) и высокая – антраксолита ( $>81$ ) приводит к ослаблению связей между минералами и является благоприятным фактором для их раскрытия.

Микроскопическое и визуальное изучение штупфных образцов, шлифов и аншлифов, приготовленных из пробы (рис. 1), определило выбор начальной крупности дробления в опытах по обоснованию схемы дробления и измельчения. Испытание по дроблению проб осуществлялось на лабораторной щековой дробилке ДГЩ 100 X 60. Режим измельчения предусматривал стадийное дробление в замкнутом цикле до 10 мм с последующим измельчением соответственно до 5 и 2 мм. Результаты опытов представлены на рис. 2–4.

#### Содержание антраксолита в классах крупности после дробления проб, %

Классы крупности, мм	Проба № 2	Проба № 3	Проба № 4
–5 + 2	5,76	–	–
–2 + 0,5	14,14	1,29	20,7
–0,5 + 0,2	–	1,99	4,1
–0,2 + 0,16	6,12	0,28	0,17
–0,16 + 0,05	–	0,5	1,95
–0,05	4,63	0,47	0,35
Исходная проба	30,65	4,53	27,27

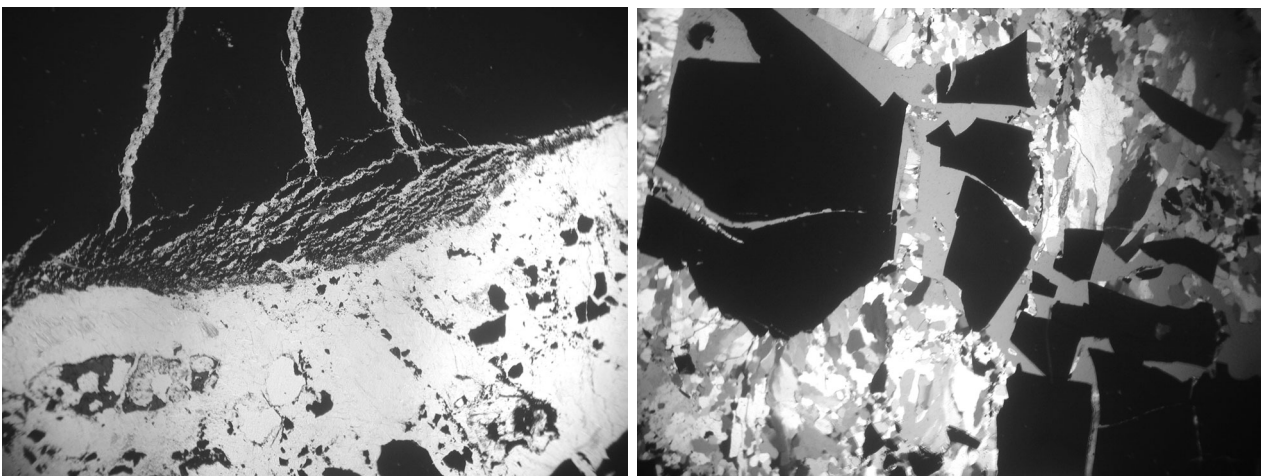


Рис. 1. Кварцевая жила с антраксолитом (темное). Прозрачные шлифы. Ширина поля зрения 8 мм

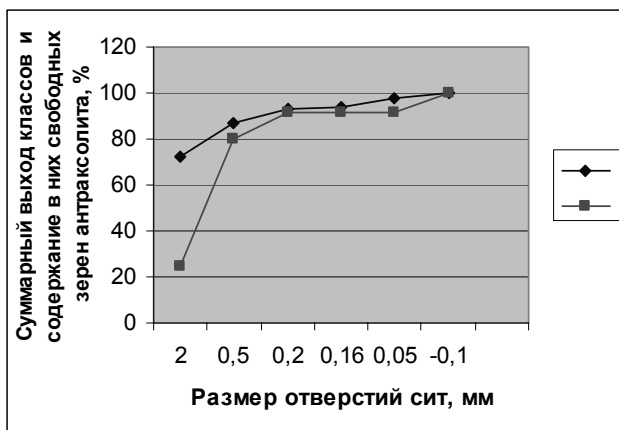


Рис. 2. Характеристика крупности дробления (ромб) пробы № 2 и раскрытия (квадрат) антракосолита

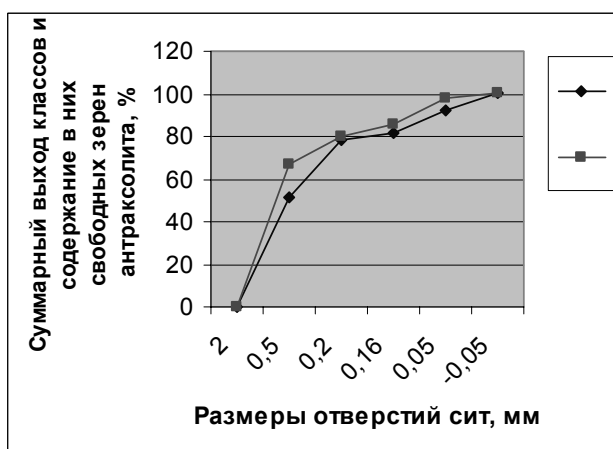


Рис. 3. Характеристика крупности дробления (ромб) пробы № 3 и раскрытия (квадрат) антракосолита

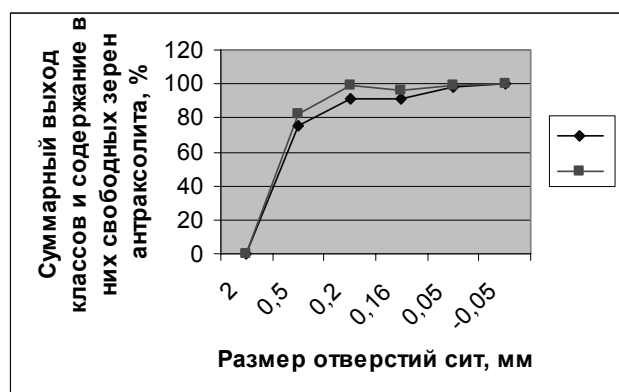


Рис. 4. Характеристика крупности дробления (ромб) пробы № 4 и раскрытия (квадрат) антракосолита

Сравнительный анализ гранулометрических характеристик измельченного материала до 5 мм, 2 мм и 0,5 мм и микроскопическое изучение продуктов свидетельствуют о том, что при дроблении проб соответственно до минус –5 мм, 2 мм и 0,5 мм существенно увеличивается выход раскрытых зерен антракосолита от 82% в классе –2 + 0,5 мм и до 99,1% в классе +0,05 мм и мелких классов. При этом показано, что раскрытие антракосолита происходит в классах –2 + 0,2 мм, т. е. именно в основных технологических классах, где раскрытых зерен – 98,7%, и, следовательно, в этом режиме происходит механическое разделение минерального и шунгитового вещества. В таблице приведены данные содержания и распределения антракосолита во фракциях. Согласно анализу этих данных, повышенное содержание антракосолита приходится на классы крупности –2 + 0,5 мм и 0,5 + 0,2 мм, т. е. на основные технологические классы. Изучение раскрытия и содержания во фракциях свободных зерен антракосолита, сростков и выхода классов (рис. 2–4) позволяет в соответствии с ранее установленными типами сростаний выделить преимущественное раскрытие первого и второго типа сростаний и неблагоприятное для раскрытия третьего типа, что связано с их размером (точечные включения), структурными особенностями минеральных агрегатов, содержание которых незначительно и составляет не более 4–5% в богатых пробах № 2 и 4, и раскрытие их нецелесообразно, что обусловлено весьма значительными энергетическими затратами. Анализ кривых рис. 2–4 свидетельствует о наиболее полном раскрытии сростков в классах –2 + 0,2 мм, где сростков всего 1–2%, а содержание антракосолита (табл.) – об обогащении классов крупности полезным минералом.

Таким образом, выполненная работа по изучению текстурно-структурных особенностей (размеры, характер сростаний, границы зерен) и дробления битумолитовых пород позволила выделить типы сростаний, установить необходимую крупность дробления, определить степень раскрытия и содержание антракосолита в классах крупности дробленных продуктов и показать, что механическое разделение минерального и шунгитового вещества возможно и обусловлено генезисом битумолитовых пород. Полученные данные для разработки рациональной схемы дробления проб битумолитовых пород доказывают, что одна из разновидностей битумолитовых пород (кварц-антракосолитовые жилы в максовитах) может рассматриваться как источник получения концентратов шунгитового вещества с зольностью не более 1–2%.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 05-05-97513.*

1. Яшин П. И. Отчет об испытании обогатимости карельского шунгита // Фонды КарНЦ РАН. Ф. 1, оп. 24, ед. хр. 387.
2. Оршанский Д. Л. Разработка технологии изготовления угольных порошков для микрофонов из шунгита // Фонды КарНЦ РАН. Ф. 1, оп. 24, ед. хр. 529. Л. 11–64.

3. Рождественский Б. А. Хлорирование шунгита // Фонды КарНЦ РАН. Ф. 1, оп. 24, ед. хр. 387.
4. Дюкжиев Е. Ф., Кондратьева Л. В., Калинин Ю. К. Обогащение шунгитовых пород // Шунгиты – новое углеродистое сырье. Петрозаводск, 1984. С. 99–104.
5. Скамницкая Л. С., Галдобина Л. П., Бархатов А. В. Вещественный состав и обогатимость шунгитовых пород

Толвуйской структуры // Углеродсодержащие формации в геологической истории: Тр. междунар. симпоз. (2–7 июня 1998 г., Петрозаводск). Петрозаводск, 2000. С. 149–156.

6. Филиппов М. М., Кевлич В. И., Медведев П. В. Биту-молитовые породы Онежской структуры – перспективное сырье для получения концентратов шунгитового вещества // Материалы 2-й междунар. науч. конф. «Про-

блемы рационального использования природного и техногенного сырья Баренцева региона в технологии строительных и технических материалов». Петрозаводск, 2005. С. 183–185.

7. Остапенко П. Е. (ред.). Технологическая оценка минерального сырья. Опробование месторождений. Характеристика сырья. М., 1990. 268 с.

## ШУНГИТОВЫЕ ПОРОДЫ – КРИСТАЛЛОГЕНЕЗ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

*В. В. Ковалевский*

Институт геологии Карельского НЦ РАН, Петрозаводск; [kovalevs@krc.karelia.ru](mailto:kovalevs@krc.karelia.ru)

Шунгитовые породы являются природными композиционными материалами, состав которых весьма разнообразен как по содержанию углерода и минеральных компонент, так и по их структурному состоянию. Как правило, в каждой шунгитовой породе содержится многокомпонентный по своей структуре углерод (шунгит), что связано с совокупностью внешних (локальных геологических) и внутренних (углерод-минеральный кристаллогенез) факторов. Несмотря на это разнообразие, для углерода характерно наличие глобул – фуллереноподобных образований, содержащих пакеты плавно изогнутых углеродных слоев, охватывающих нанопоры [1, 2].

Шунгитовые породы включают в свой состав помимо углерода большой спектр макро- и микроэлементов. Ранее было выявлено, что макроэлементы (Si, Fe, Ti, Al, Ca, Mg, Mn, K, Na) входят, в основном, в породообразующие минералы, такие как кварц, слюда, хлорит, альбит, кальцит и доломит, а микроэлементы (Cu, Zn, Co, Ni, Cr, V, Mo, Pb, S, As, Se и пр.) связаны с акцессорными, преимущественно сульфидными минералами. Среди них пирит, виоларит, халькопирит, сфалерит, миллерит и другие, а также слоистые силикаты – роскоэлит и парагонит [3].

Акцессорные микрокристаллы с определенным элементным составом имеют характерную для них форму и строение. Микрокристаллы с преобладающим содержанием Fe, Ti, Ni и V распределены довольно равномерно в углеродной матрице, часто в ассоциации со сложными алюмосиликатами, и, как правило, являются монокристаллическими, часто окатанными или со слабыми следами огранки. Напротив, As, Nb, Sb и Ba, содержащие включения, представлены в виде поликристаллических агрегатов различной формы. Между включениями и матрицей неупорядоченного углерода выявлено наличие двух типов переходных областей. Первые состоят из слоев более упорядоченного углерода с межплоскостным расстоянием 0,34 нм на поверхности микрокристаллов, а вторые – из слоев слож-

ного строения с межплоскостным расстоянием, изменяющимся от 0,2 до 0,5 нм. В ряде случаев выявлена определенная корреляция во взаимной ориентации слоев в кристаллах и переходных областях. Вместе с тем в шунгитовом углероде обнаружены нанокристаллы не только без переходных областей, но даже без четких границ раздела, что свидетельствует о возможности их роста непосредственно из исходного шунгитового протовещества. Неуглеродные включения в виде атомарных монослоев, интеркалирующих углерод, имеют длину до 100 нм и повторяют глобулярную конфигурацию изогнутых графеновых слоев. При этом межслоевые расстояния (002) увеличиваются от 0,34 до 0,6 нм. Наноразмерные кластеры неуглеродных элементов выявляются по повышенному контрасту в плоскости углеродного слоя и имеют размеры порядка нанометра.

Таким образом, можно выделить следующие особенности природного кристаллогенеза шунгитовых пород:

- Шунгитовый углерод представляет собой фуллереноподобный метастабильный углерод;
- Минеральные компоненты характеризуются мелкодисперсным распределением в виде кристаллов, слоев внедрений и нанокластеров в шунгитовом углероде;
- Шунгитовая порода является результатом сложного углерод-минерального структурообразования, что непосредственно отражается в наличии переходных областей на границах раздела углерод – минералы.

К настоящему времени не вызывает сомнения, что именно суммарный эффект присутствия углерода и минеральных компонент обуславливает уникальное сочетание физико-химических свойств пород в целом, что определяет перспективы их практического использования в металлургии в качестве кокса, в химии – как катализатора, при очистке воды – как эффективного сорбента, а также как активного наполнителя композиционных материалов [4, 5]. В целом данные направления базиру-