

ЛИТЕРАТУРА

1. Филиппов М.М., Голубев А.И., Медведев П.В. и др. Органическое вещество шунгитоносных пород Карелии (генезис, эволюция, методы изучения). Петрозаводск: изд. КарНЦ РАН, 1994. 208 с.
2. Шунгиты – новое углеродистое сырье // Под ред. Соколова В.А., Калинина Ю.К., Дюккиева Е.Ф. Петрозаводск: изд. Карелия, 1984. 182 с.
3. Шунгиты Карелии и пути их комплексного использования // Под ред. Соколова В.А. Петрозаводск, Карелия, 1975. 239 с.
4. Термографическая методика определения качества и количества рассеянного углеродистого вещества. Кристаллохимические методы. Методические указания № 12. Т. М.: ВИМС, 1982.

ВЫСШИЕ АНТРАКСОЛИТЫ БИТУМОЛИТОВЫХ ПОРОД ЗАЖОГИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Кевлич В.И., Филиппов М.М.

Институт геологии Карельского НЦ РАН, г. Петрозаводск

Высшие антраксолиты нижнего протерозоя Карелии являются традиционным объектом исследования природных битумов, находящихся на предграфитовой стадии углефикации. Активно изучают их молекулярную и надмолекулярную структуру (степень упорядоченности, дефекты, вакансии и др. структурные особенности), изотопный состав углерода, эволюцию состава и свойств битумов при их углефикации [6]. Антраксолиты привлекают исследователей своей «чистотой» (содержание углерода 94,92–98,35%), что существенно при изучении свойств шунгитового вещества (ШВ) пород, с другой стороны, они сами по себе интересны, поскольку форма их проявлений, взаимоотношение с вмещающей средой позволяют выявить специфику миграции углеводородов и накопления природных битумов в палеопротерозойских отложениях. Современные, пусть и робкие, тенденции развития практического применения шунгитоносных пород проявляются в создании новых технологий получения, например, нанокластеров углерода, специальных покрытий, медицинских препаратов. Они могут быть успешно реализовываемы, если удастся решить проблему получения концентратов ШВ с низкой зольностью. В статье обосновывается положение о том, что это возможно лишь при использовании битумолитовых пород, в которых ШВ представлено только антраксолитом.

Впервые проблема обогащения шунгита¹ Шуньгского месторождения была поставлена в 1931 г. В институте «Механобр» при обогащении использовали операции дробления, измельчения в комплексе метода: ручная разборка, разделение в тяжелых жидкостях, на концентрационных столах, отсадка, флотация [2, 7]. Были получены концентраты ШВ с зольностью более 15%. В институте Прикладной химии проводились исследования по обогащению разогретого шунгита путем воздействия на него газообразного хлора [4]. Наиболее эффективно процесс протекает при температуре 1000°C, продукты обогащения содержали 11,06% золы. В этом же институте проводились опыты по хлорированию шуньгского антраксолита с исходной зольностью около 3%; получены продукты, содержащие 0,66% золы. В 1984 г. Дюккиев Е.Ф., Кондратьева Л.В. и Калинин Ю.К. в опытах по обогащению максовитов 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 [1]. Получены концентраты с зольностью 12,8% и 2,5%. В 2000 г. исследована возможность применения МГС-сепарации и индукционного радиорезонансного метода [5] с целью получения концентратов с повышенной электропроводностью. Электропроводность продуктов обогащения действительно существенно повышается, однако их зольность остается высокой. Итак, при использовании шунгитов и максовитов, которые генетически относятся к сапробитумолитовым породам (со смешанным органическим веществом – первично-осадочным, и миграционным), проблема получения концентратов шунгитового вещества с применением традиционных методов обогащения не была решена. В том и другом случае основная доля шунгитового вещества приходится на органо-минеральные соединения, сформированные на коллоидной стадии развития как органического (протошунгитового), так и минерального вещества. В шунгитах и максовитах первичные органо-кремнистые и органо-глинистые гели на зеленосланцевой стадии метаморфизма представлены криптокристаллическим серицитом и кварцем, с

¹ Шунгиты – породы, содержащие от 45 до 80% ШВ; имеют параллелепипедальную отдельность, пелитоморфные, относятся к сапробитумолитовым породам, слагают субпластовые тела или локальные участки среди максовитов.

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

которыми ШВ сохраняет химические связи. Это пленки и глобулы на поверхности коллоидных агрегатов и отдельных кристаллов кварца. При дроблении пород связь шунгитового и минерального вещества не разрушается, именно поэтому экспериментальные работы по обогащению шунгитов и максовитов, с использованием весьма тонкого измельчения и гравитационных методов, флотации, оказались мало эффективными. Более сложные операции такие, как: термоудар, обработка кислотами и автоклавирование в присутствии щелочей, относятся к экономически затратным, экологически небезопасным. Кроме того, глубокая химическая обработка влияет на структуру и свойства ШВ.

Среди битумолитовых пород выявлены типичные бывшие коллекторы углеводородов, в которых антраксолит занимает поровое пространство (песчаники, туфопесчаники петрозаводской свиты калевия; породы, в которых антраксолит присутствует в виде цемента брекчий (доломитов и лидитов заонежской свиты людиковия); собственно жилы битумов (субпластовые или секущие) на месторождениях шунгитового² и максовитового типа; наконец, линзообразные включения антраксолита в вулканогенно-осадочных породах – переотложенные битумы, образованные за счет высачивания углеводородов из коллекторов, переноса их в осадочный бассейн и захоронения в прибрежной зоне вместе с терригенным материалом (кондопожская свита калевия). В битумолитовых породах минеральное вещество химически не связано с антраксолитом, поэтому предполагается, что их разделение возможно уже в процессе механического дробления.

Необходимость технолого-минералогического изучения битумолитовых пород (песчаников, туфопесчаников, алевролитов, брекчированных доломитов и лидитов), содержащих высшие антраксолиты, обусловлена известной неоднородностью пород и самих антраксолитов разных проявлений [6], причины которой объясняются геолого-генетическими факторами: составом исходного вещества, его метаморфизмом, дальностью миграции углеводородов, составом флюидов, транспортирующих углеводороды и др.

Свойства природных минералов определяются составом, формой вхождения компонентов, структурой и типом химической связи, в том числе и для антраксолита, и отражают состояние объекта в настоящий момент и вместе с тем являются величиной интегральной и формируются на протяжении всей жизни минерала [9, 10, 11]. Существенно не только соотношение рудных и нерудных минералов в битумолитовых породах, характер их сростаний, морфология, особенности границ, состояние поверхности с учетом реальных структур, но и их свойства на различных уровнях организации вещества – агрегатном, монокристаллическом, макро- и микрокристаллическом. Это связано с тем, что переход от одного уровня к другому сопровождается усложнением состава, изменением характера действующих сил, появлением новых форм и связей, отношений минеральной системы. Свойства вещества на атомно-молекулярном уровне в ряде случаев проявляются в свойствах монокристаллов, которые в свою очередь оказывают влияние на свойства минеральных агрегатов.

Объектом настоящего исследования являются кварц-кальцит-антраксолитовые жилы Забогинского месторождения максовитов на агрегатном, макро- и микроминеральном уровнях.

Агрегатный уровень

Путем рудоразборки образцов были составлены лабораторные минералого-технологические пробы с различным содержанием антраксолита. Антраксолит имеет черный цвет, металлический блеск, раковистый излом, параллелепипедальную отдельность (рис. 1). В микротрещинах присутствуют бурые пленки (железистые), кварц, карбонат, слюда. Характер разрушения горных пород и минеральных зерен в значительной мере определяется текстурно-структурными особенностями. По геометрическим признакам выделены следующие типы ассоциаций зерен и границ их сростания: 1 – простые, параллелепипедальные выделения антраксолита с кварцем, имеющие прямолинейные границы сростания; 2 – комбинированные сростки – агрегаты из нескольких, двух или более, простых минеральных сростков (антраксолит-кварц-карбонат-слюда-пирит), имеющих также прямолинейные границы, визуалью порой несколько более рыхлые и ослабленные; 3 – микровключения антраксолита от 1–0,5 мм с прямолинейными границами и до 0,05 мм и менее в виде точечных включений в кварце.

² В 1932–1933 г. месторождение Шунгит разведывалось и параллельно разрабатывалось; добывали шунгит и антраксолит, причем последний извлекали из горной массы путем ручной разборки. За 1932 и 1933 гг. было добыто антраксолита соответственно 53,07 т. и 11,03 т. Антраксолит добывали для производства микрофонного порошка, однако большая часть его так и не была реализована. Антраксолитсодержащие жилы месторождения практически мономинеральные. Более крупные проявления битумов жильного типа, чем шунгитские, и пригодные для разработки, до настоящего времени не выявлены.

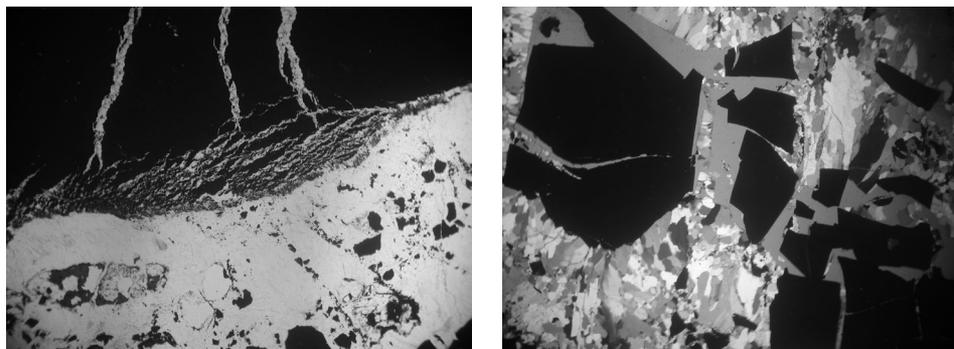


Рис. 1. Прозрачные шлифы кварц-антраксолитовой породы месторождения Зажино: черное – антраксолин; серое – кварц, кальцит

Для всех типов сростков границы минеральных зерен прямолинейные, редко округленные, их прочность определяется вторичными процессами изменения пород. Минеральные выделения, составляющие сростки всех трех типов, в разных пробах существенно отличаются по твердости: антраксолин 2–3,5 (по шкале Мооса) и до 4; кварц – 7; кальцит – 3; пирит – 6–6,5. Это свидетельствует о том, что для сложных форм срастаний минеральных зерен, имеющих гетерофазные границы, напряженное состояние при измельчении может быть крайне неоднородным, и каждое зерно под действием нагрузок подвергается различным деформациям. С этих позиций следует выделить два класса границ срастания, определяющих раскрытие минералов при рудоподготовке: а) гомофазную, разделяющую два зерна одного минерала или параллелепипедальные отдельности в минеральном выделении или зерне, и б) гетерофазную для двух или более минералов. Для гетерофазных границ прочность связи зерен минералов в значительной мере коррелируется с величинами диэлектрической проницаемости минералов. В нашем случае диэлектрическая проницаемость кварца ($E = 4.2-5.0$) и антраксолинита >81 является благоприятным фактором для их раскрытия.

Макрокристаллический уровень

В соответствии со степенью раскрытия минеральных агрегатов в кварц-антраксолитовой породе, как показано в работе [8], измельчение проб для минералогического изучения проводилось до крупности $-0,5$ мм, с выводом готового класса. Фракционирование проб для минералогического анализа предусматривало мокрый рассев проб на сите (в спирте) на классы $-0,5 + 0,05$ мм и класса $-0,05 + 0$ мм, разделение в тяжелых жидкостях (бромформ с плотностью $2,89 \text{ г/см}^3$) зернистой части $-0,5 + 0,05$ мм проб. Магнитная сепарация с выделением магнитной, двух электромагнитных и немагнитной фракции. Минералогический анализ выделенных фракций свидетельствует о том, что исходные пробы существенно отличаются по содержанию антраксолинита и максовита (табл. 1).

Таблица 1

Минералогический состав экспериментальных проб

Номер пробы	Содержание, вес. %						
	Антраксолинит	Максовит	Кварц	Мусковит + биотит	Пирит + халькопирит	Сфалерит	Циркон
1	13,6	27,2	57,02	2,34	0,28	Ед. зерна	Ед. зерна
2	3,37	55,82	39,92	0,02	0,84	0,03	–

Антраксолинит в измельченном материале находится в виде обломков с размерами $0,1 \times 0,05$ и до $0,016$ мм, имеет раковистый излом, черный цвет, металлический блеск, на поверхности зерен нередко видны ямчатые отпечатки округлой и остроугольной формы, радиально лучистые орнаменты, отражающие особенности его отложения и углефикации. В зернах антраксолинита встречаются микроскопически диагностируемые включения кварца величиной от $0,1 \times 0,1$ до $0,25 \times 0,3$ мм и более.

Максовит в исходных пробах присутствует в виде остроугольных, пелитоморфных зерен и обломков матово-черного цвета, в которых иногда визуальнo и под микроскопом наблюдаются включения кварца, слюд, сульфидов и др. В концентратах антраксолинита редкие зерна максовита содержат перечисленные выше минералы, а также тонко и грубозернистые включения антраксолинита.

Для исходных проб и измельченного до $0,5$ мм материала характерны как массивный жильный кварц, так и его выделения с шестовато-волокнистым строением (на границах с антраксолинитом и в трещинках, где волокна расположены перпендикулярно стенкам). Визуальнo и под микроскопом зерна кварца бесцветны, прозрачны иногда с черными в виде точек включениями ШВ (антраксолинита?).

Среди слюд встречаются чешуйки биотита и мусковита с размером 0,4x0,3мм до 0,1x 0,1мм и менее, в межплоскостных пространствах которых присутствуют точечные включения ШВ с размером 0,02 мм до 0,01 мм и менее.

Микроминеральный уровень

Анализ антраксолита и максовита с применением сканирующего электронного микроскопа TESCAN в сочетании с энергодисперсионным рентгеновским анализатором предусматривал изготовление аншлифа из кварц–антраксолитовой жильной породы, отбор под микроскопом частиц антраксолита и максовита из продуктов обогащения (концентраты, промежуточные продукты и хвосты обогащения), фиксацию их на стекле в эпоксидной смоле. После чего препарат шлифовался и полировался по поверхности зерен антраксолита и максовита, очищался спиртом.

Анализ зерен антраксолита в концентрате свидетельствует, прежде всего, о высоком содержании углерода (94–96% и выше), о равномерном его распределении по всему объему, о наличии весьма редких включений кварца, пирита, слюды и, возможно, полевого шпата с размером от 5 до 10 мкм. Спорадически встречающиеся минеральные включения, приуроченные к микротрещинам и контактам антраксолита с алюмосиликатами и кварцем, распределены достаточно равномерно. Это подтверждается и данными сканирования зерен антраксолита (анализ содержания Al, O, Si, S, Mg, K, Fe), приведенными на рис. 1, 2.

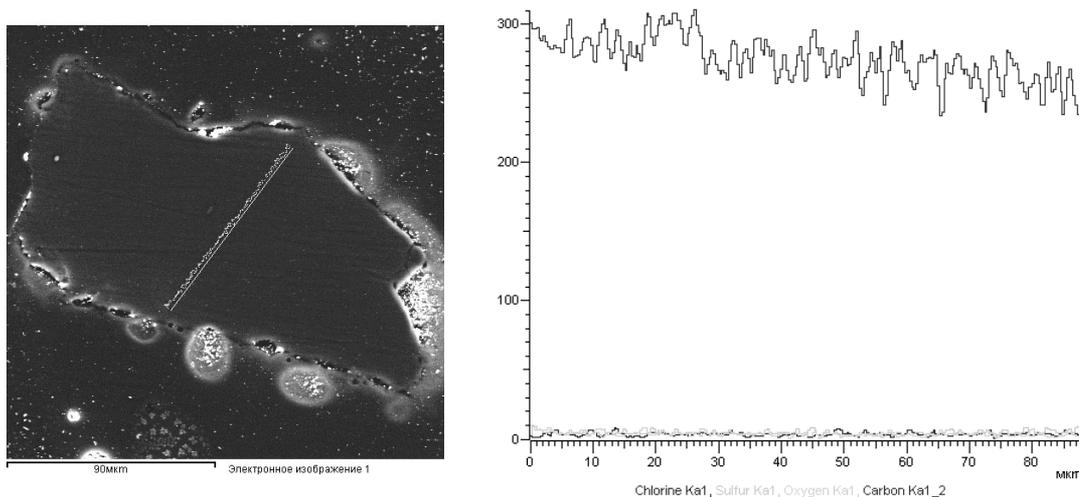


Рис. 2. Микрозональные снимки зерен антраксолита и характер распределение в них углерода

Анализ зерен антраксолита в промпродуктах и хвостах свидетельствует о том, что он присутствует в виде зерен с присыпками и примазками кремнезема, слюды, пленок гидроокислов железа на зернах, а также вместе с тонкими останцами пограничных слоев максовита и микровключениями, или как тонкие его прожилки в максовите. Следует отметить присутствие зерен, у которых поверхность не гладкая, как у типичных антраксолитов, а с видимыми элементами зернистости, при этом их блеск сохраняется.

Таблица 2

Результаты рентгеноспектрального анализа антраксолита

Элемент	Линия	Весовой, %	Атомный, %
C	K α SERIES	94,09	95,59
O	K α SERIES	5,64	4,3
S	K α SERIES	0,27	0,1
Итого		100	

Максовит, который попадает в концентраты антраксолита в количестве 5–10%, отличается от максовита породы плотностью, блеском (матово-блестящий), содержанием углерода и приближается к антраксолиту характером поверхности (рис. 3). При этом визуальное и микроскопическое, наряду с кремнеземом и алюмосиликатами в основной матрице зерен максовита, отчетливо видны обособленные в виде моноагрегатов зернистых включений антраксолита, микротрещины, заполненные антраксолитом, и тонкие примазки на сколах зерен.

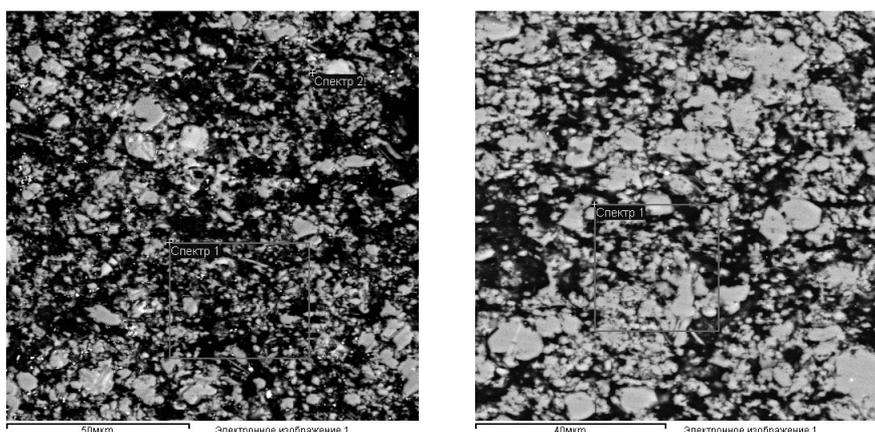


Рис. 3. Максовит из антраксолитового концентрата (слева) из породы (справа). TESKAN: шунгитовое вещество – черное, кварц, серицит – светлое)

Данные, полученные на сканирующем микроскопе TESKAN, свидетельствуют о более высоком содержании углерода (60–62%) в максовите концентратов по сравнению саксовитами месторождения (27–30%). Это обусловлено генезисом породы (смешанный тип вещества) и закономерной неоднородностью ее обогащения миграционным веществом.

Таблица 3

Результаты рентгеноспектрального анализа максовита из концентрата антраксолита

Элемент	Линия	Весовой, %
C	K α SERIES	45,42
O	K α SERIES	35,94
Al	K α SERIES	0,21
Si	K α SERIES	18,44
Итого		100

Для определения генетического типа загогинского антраксолита проведен его сравнительный анализ с широко известными проявлениями пос. Шуньги и о. Суйсарь. На получение фуллеренов из шуньгского антраксолита, относящегося к тектонафтоидам, указано в работе [3].

Таблица 4

Результаты рентгеноспектрального анализа максовита из породы

Элемент	Линия	Весовой, %	Атомный, %
C	K α SERIES	45,42	56,51
O	K α SERIES	35,94	33,57
Al	K α SERIES	0,21	0,11
Si	K α SERIES	18,44	9,81
Итого		100	

Данные рентгенографии антраксолитов Загогинского месторождения указывают на то, что находящиеся в нем микровключения кварца, слюды, сульфидов следует относить к минералам транспортной (жильной) системы, а не к продуктам, определяемым составом первичных гетеросоединений органического вещества.

Приведенное в табл. 5. содержание биофильных элементов в антраксолитах, свидетельствует о том, что изучаемый антраксолит можно считать пиронафтоидом со слабой дифференциацией исходного углеводородного состава, то есть β -нафтоидом (по В. А. Успенскому).

Таблица 5

Содержание основных биофильных элементов в антраксолитах разной степени дифференцирования исходного органического вещества, г/т

Тип, C _{орг} , %	V	Ni	Mo	Co	Zn	U	As	Se
Пиронафтоид, п-ов Суйсарь, 98,7%	19	21	1,7	0,9	4,4	0,2	4,0	0,2
Тектонафтоид, Шуньга, 96,5%	561	980	240	20	260	2,6	220	2,9
Загогино, 96,5%	354	115	нд	6	нд	нд	нд	нд

Примечание: нд – нет данных.

Дифрактограммы антраксолита месторождения Зажогоино и высших атраксолитов иных месторождений достаточно схожи между собой. Полученные значения межплоскостных расстояний для антраксолита месторождения Зажогоино $d_{0,02} = 0,354$ нм. На рентгенограмме положение наиболее интенсивных пиков близко к максимуму рассеяния графита (001) и (hkl), но существенно отличается от последних формой, полушириной пиков. Размер блоков в направлении нормали к графеновым плоскостям около 4,5 нм. Величина случайных флуктуаций межплоскостных расстояний $E_{cp} = 0,06$ объясняется дифракционными эффектами, возникающими из-за малых размеров областей когерентного рассеяния, искажениями в решетке и дефектами структуры,³ обусловленными присутствием в исходном веществе гетероатомов и металлоорганических соединений, например порфиринов V, Ni и др. Большое значение $d_{0,02}$ и его вариаций свидетельствуют о «рыхлой» молекулярной структуре антраксолита и о присутствии дефектов, включающих, изогнутые графеновые слои. Эти особенности, вероятно, можно отнести к благоприятным факторам, если рассматривать зажогинские антраксолиты в качестве исходного материала для производства нанокластеров углерода.

Итак, собранные к настоящему времени данные технолого-минералогического изучения свидетельствуют о том, что:

1. Антраксолиты Зажогинского месторождения по комплексу признаков следует отнести к слабо дифференцированным пиронафтоидам.

2. По содержанию углерода, примесей и по молекулярной структуре они могут рассматриваться в качестве исходного сырья для использования в различных технологиях получения конструкционных материалов и фуллеренов.

3. Механическое разделение антраксолита и основных породообразующих минералов битумолитовых пород возможно на крупности дробления, позволяющей использовать традиционные и недорогие методы обогащения.

4. Содержание антраксолита в изученных пробах существенно отличается; в зернах антраксолита от макро до микроразмеров фиксируются включения кварца, слюды, сульфидов и полевого шпата, а также маковита.

5. В углеродной матрице маковита отмечается присутствие макро- и микровключений кварца, сульфидов, слюд, антраксолита. При этом кварц и другие минералы в шунгитовой матрице имеют размерность от 20–10 мкм и до 1 мкм, которые находятся в химической связи с углеродистым веществом матрицы, что не позволяет надеяться на возможность их раскрытия с помощью механических методов измельчения и извлечения углерода заданной степени чистоты.

В целом выполненные минералого-технологические исследования битумолитовых пород и антраксолита Зажогинского месторождения позволяют представить кварц-кальцит-антраксолитовую жильную породу, как объект обогащения и предсказать вариативность поведения антраксолита и маковита в технологических процессах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дюккиев Е.Ф., Кондратьева Л.В., Калинин Ю.К. Обогащение шунгитовых пород // Шунгиты – новое углеродистое сырье. Петрозаводск, 1984. С. 99–104.
2. Оршанский Д. Л. Разработка технологии изготовления угольных порошков для микрофонов из шунгита // Фонды КарНЦ РАН 1. 1932. Опись 24, ед.хр. 529. Л. 11–64.
3. Алешина В.И., Подгорный В.И., Стефанович Г.Б., Фофанов А.Д. Исследование распыления шунгитов с помощью дугового разряда // Журнал технической физики (Петрозаводский государственный университет). 2004. Т. 74. Вып. 9.
4. Рождественский Б.А. Хлорирование шунгита // Фонды КарНЦ РАН. Ф. 1. 1932. Оп. 24, ед. хр. 387.
5. Скамницкая Л.С., Галдобина Л.П., Бархатов А.В. Вещественный состав и обогатимость шунгитовых пород Толвуйской структуры // Углеродсодержащие формации в геологической истории. Петрозаводск, 2000. С. 149.
6. Филиппов М. М. Шунгитоносные породы Онежской структуры. – Петрозаводск, 2002. 280 с.
7. Яшин П.И. Отчет об испытании обогатимости карельского шунгита // Фонды КарНЦ РАН. Ф. 1. 1932. Оп. 24. Ед. хр. 387.
8. Кевлич В.И., Филиппов М.М., Медведев П.В. Особенности рудоподготовки битумолитовых пород месторождения Зажогоино // Минералогия, Петрология и минерагения докембрийских комплексов Карелии. Петрозаводск, 2007. С. 32–35.
9. Барский Л.А. Основы минераллургии. Теория и технология разделения минералов. М., 1985. 384 с.
10. Современные проблемы обогащения минерального сырья в России // Вестник ОГГГН РАН. 1998. № 4(6). С. 39–61.
11. Пирогов Б.И. Методология технологической минералогии и природа технологических свойств минералов // Результаты фундаментальных и прикладных исследований по разработке методик технологической оценки руд металлов и промышленных минералов на ранних стадиях геологоразведочных работ: матер. Всерос. семинара. Петрозаводск, 2006. С. 7–17.

³ Надмолекулярная структурная организация антраксолита – это глобулы с размерами около 2–10 нм, которые собраны в блоки с размером 100–1000 нм, в агрегаты или слои длиной около 1 мкм.