

В тонкодисперсной фракции ЦСКП полупрозрачные, ватообразные агрегаты размером до 5-6 мкм принадлежат ОКТ - минеральной фазе. Темные псевдоизометричные образования характерны для глинистой составляющей породы, темные, слегка расщепленные «бруски» размерами 1,2x5 и 1,2x12 мкм - для цеолита. Присутствуют отдельные прозрачные пластинки слюды размером 2-4 мкм. Чешуйки раковин (кальцита) образуют своеобразный узор. Самые мелкие угловатые частички отнесены к кристаллам кварца обломочного вида.

Таким образом, при обработке в ЭМК происходит измельчение, пофракционное перераспределение минеральных составляющих и избирательная активация минералов. Применение той или иной фракции активированного цеолитсодержащего сырья позволяет получать продукцию (например, керамические строительные материалы) с заданными свойствами. Причем, данное сырье может быть использовано в качестве основного сырья и как технологическая добавка в керамическую шихту. Прогнозировать свойства готовой продукции можно на стадии обработки сырья, используя зависимости физико-механических характеристик керамических материалов от значений показателей различных процессов, протекающих в породе при электромассклассификации. Таким показателем, например, для цеолитсодержащих глин, может быть количество трехвалентного железа. Для пород более сложного минерального состава, по-видимому, следует учитывать комплекс показателей (содержание Fe^{3+} , Mn^{2+} и др.). Дополнительные сведения могут быть получены при применении ПЭМ, что повысит вероятность прогноза качества керамической продукции.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Корнилов А.В.* Нетрадиционные виды нерудного сырья для производства строительной керамики // Строительные материалы. 2005. № 2. С.50-51.
2. *Хатькова А.Н.* Комплекс минералого-аналитических исследований для оценки качества цеолитсодержащих пород и разработки технологий их обогащения // Матер. Первой Всерос. конф. по промышленным минералам: «Неметаллические полезные ископаемые России: современное состояние сырьевой базы и актуальные проблемы научных исследований». М., 2004. С. 147 – 160.
3. *Юсупов Т.С., Кириллова Е.А., Пантюкова Л.П. и др.* Расширение сырьевой базы промышленных минералов на основе обогащения нерудного сырья // Матер. Первой Всерос. конф. по промышленным минералам: «Неметаллические полезные ископаемые России: современное состояние сырьевой базы и актуальные проблемы научных исследований». М., 2004. С. 161 – 167.

ПОЛУЧЕНИЕ КОНЦЕНТРАТОВ И МОНОМИНЕРАЛЬНЫХ ФРАКЦИЙ АНТРАКСОЛИТА ИЗ БИТУМОЛИТОВЫХ ПОРОД КАРЕЛИИ

Кевлич В.И., Филиппов М.М.

ИГ КарНЦ РАН, г. Петрозаводск

Введение

В Онежском синклинии на территории Республики Карелия среди вулканогенных, вулканогенно-осадочных и хемогенных пород широко распространены углеродсодержащие (шунгитоносные) породы. По генетическому типу органического вещества (ОВ) среди них выделены четыре группы: сапропелиты, сапробитумолиты, битумолиты и породы с переотложенным ОВ [11]. Благодаря уникальным свойствам, эти породы находят широкое применение в промышленности. Известны месторождения пород с высоким содержанием ОВ (шунгиты и максовиты): Максовское - 30,2 млн.т, Зажогинское – 4 млн.т, Калейское – 20 млн.т, Шуньгское – 2 млн.т. [7]. Разработаны технологии их применения в металлургии, строительстве, коммунальном хозяйстве, приборостроении, резинотехнической и лакокрасочной промышленности, они пригодны и как поделочный камень. К настоящему времени наименее исследованы битумолитовые породы, в которых шунгитовое вещество представлено высшими антраксолитами.

Высшие антраксолиты палеопротерозоя Карелии являются традиционным объектом исследования природных битумов, находящихся на предграфитовой стадии углефикации. Активно изучается их молекулярная и надмолекулярная структура (степень упорядоченности, дефекты, вакансии, другие структурные особенности), изотопный состав углерода, эволюция состава и свойств битумов при их углефикации. Антраксолиты привлекают исследователей своей «чистотой» (содержание углерода 94,92 - 98,35%), что существенно при изучении свойств шунгитового вещества (ШВ) пород; с другой стороны, они интересны сами по себе, поскольку форма их проявлений, соотношение с вмещающей средой позволяет выявить специфику миграции углеводородов и накопления природных битумов в палеопротерозойских отложениях.

По нашему мнению, современные тенденции развития практического применения шунгитоносных пород не в крупнотоннажном производстве, например, как заменителя кокса (не лучшего качества), а будут успешно реализовываться в новых технологиях получения конструкционных материалов,

нанокластеров углерода, специальных покрытий, медицинских препаратов и др. [1, 8, 9,], если будет решена проблема получения концентратов ШВ с низкой зольностью, выдержанных по составу и физико-химическим свойствам. Ранее [4] было высказано мнение о том, что для ее решения необходимо использовать не шунгиты и максовиты, а битумолитовые породы, в которых ОВ представлено антраксолитом. Среди битумолитовых пород выявлены: типичные коллекторы древних углеводородов, в которых антраксолит занимает поровое пространство (песчаники, туфопесчаники петрозаводской свиты калевийского надгоризонта), и не типичные - в которых антраксолит является, например, цементом брекчий (доломитов и лидитов заонежской свиты людиковийского надгоризонта), или жильным минералом (мономинеральные жилы, субпластовые или секущие на Шунгском месторождении) и полиминеральные жилы (кварц-кальцитовые Зажогинского и Максовского месторождений), наконец, седиментационные послойные включения антраксолитов Нигозерского месторождения, являющиеся следствием переотложения углеводородов в вулканогенно-осадочных породах, калевийского надгоризонта. Важно, что в битумолитовых в отличие от сапробитумолитовых пород антраксолит химически не связан с минеральным веществом, поэтому их разделение возможно уже в процессе механического дробления [3].

В статье обоснована принципиальная возможность обогащения двух типов битумолитовых пород: кварц-антраксолитовых жил Зажогинского месторождения и брекчий участка Тетюгино.

Общие сведения о кварц-антраксолитовых жилах Зажогинского месторождения и о брекчиях участка Тетюгино

Минералогический состав проб из кварц-антраксолитовых жил Зажогинского месторождения следующий: кварц, максовит, антраксолит, биотит и акцессорные минералы (пирит, халькопирит, сфалерит, циркон). Следует отметить, что исходные пробы могут существенно отличаться по содержанию антраксолита и максовита, а также породообразующими минералами. Вариации содержания антраксолита от 3,37 до 13,6%, максовита от 27,2 до 55,82%). Детальная минералогическая характеристика антраксолита и петрографическое описание максовита Зажогинского месторождения приведены в работе [4].

Брекчии известняков, доломитов и лидитов Тетюгинского участка впервые были выявлены при картировании в 1967 г., они также были встречены при бурении разведочных скважин в 1974 г. и 2007 г. (скв. № 12 международного проекта FAR-DEEP). Брекчии развиты в перекрывающих купольную залежь максовитов горизонтов.

Брекчированный известняк представляет собой остроугольные обломки с размерами от нескольких мм до 5 мм. Минеральный состав надкупольных брекчий - антраксолит, максовит, карбонат, кварц, пирит, гранат, амфибол, биотит, редко мусковит. В относительно крупных трещинах присутствуют обломки, смещенные от своего первоначального положения на некоторое расстояние и развернутые вокруг своей оси, что указывает на движения флюида под давлением. Антраксолитовый цемент брекчий, как правило, разбит трещинами синерезиса, которые заполнены кварцем. В керне скважины 12А обнаружен антраксолит двух генераций (рис. 1А): первая фаза представлена остроугольными черными, матовыми обломками; вторая фаза цементирует их и отличается золотисто-бурым цветом. Существенно, что и на макро-, и на микроуровне на краях обломков известняка видны области пропитки породы битумом, что подтверждает предположение о повышенном давлении флюида (рис. 1Б).

Антраксолит в брекчиях различается формой зерен, блеском и состоянием поверхности. На этом основании выделено три типа антраксолитов. Антраксолит А (рис. 2А, табл. 1.) присутствует в виде остроугольных пелитоморфных зерен и обломков матово-черного цвета, в которых визуальное и под микроскопом наблюдаются точечные включения и примазки карбонатов, силикатов, слюд, отмечены также включения сульфидов. В целом, антраксолит визуальное по сравнению с другими типами более рыхлый и пористый.

К антраксолитам группы Б (рис. 2-Б, табл. 1) отнесены обломки с раковистым и ступенчатым изломами, с черным цветом, металлическим блеском. На поверхности зерен видны следы последовательной конденсации углеводородов. В зернах антраксолита группы Б иногда присутствуют антраксолиты группы А и В, карбонаты и силикаты в виде тонкой вкрапленности, распределенные по зерну. Содержание углерода в антраксолите находится в пределах 99,67%.

К антраксолитам группы В (рис. 2-В, табл. 1) отнесены пелитоморфные, сферолитовые образования черного цвета с металлическим блеском. Они встречаются, в основном, в ассоциации с антраксолитом группы Б в виде мономинеральных сростков, которые также цементирует их. Обычно сферолиты мономинеральные, но в некоторых случаях они пустотелые, либо заполнены карбонатным веществом. На поверхности сферолитов иногда наблюдаются карбонатные примазки. В некоторых сферолитах (рис. 2-В) отмечается направленность включений от центра к периферии сферы. Содержание углерода в сферолитах 95,62% (табл. 1). В целом, в пробах надкупольных брекчий преобладает антраксолит группы Б.

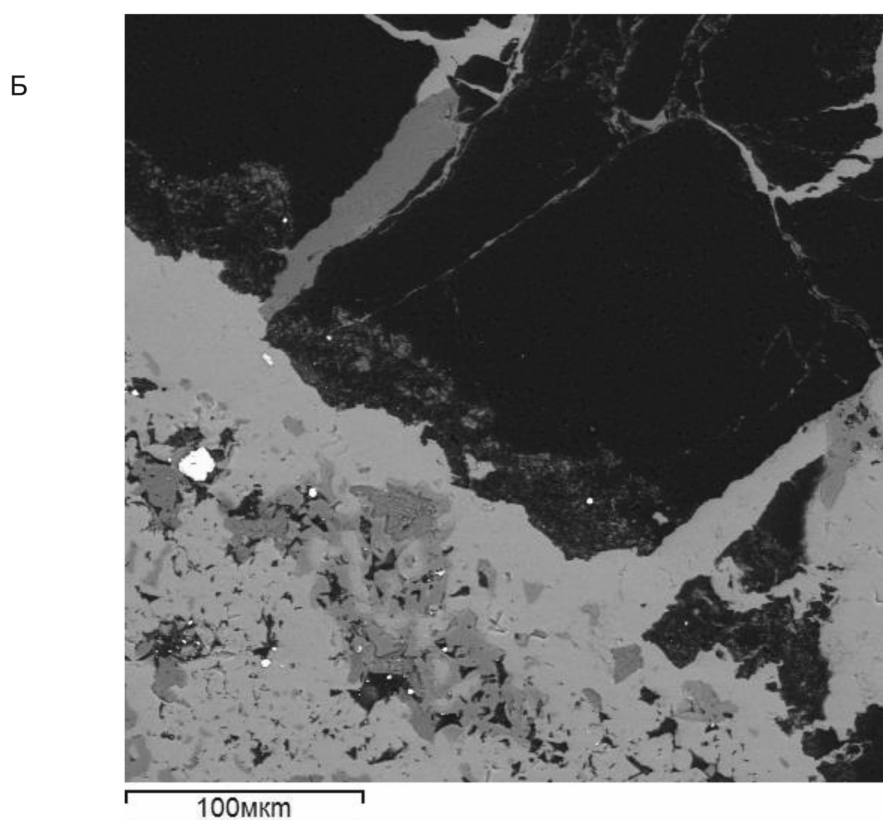
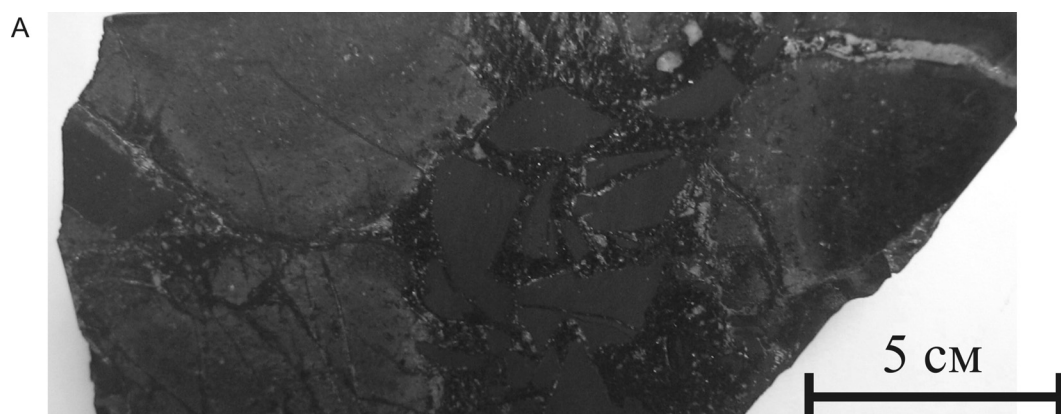


Рис. 1. А - брекчированный известняк. Цемент антраксолитовый, антраксолит двух генераций: первая фаза - остроугольные черные, матовые обломки; вторая - цвет золотисто-бурый, играет роль цемента. Керн скв. 12А. Б - на микроуровне по краям обломков известняка выявлены пограничные области пропитки породы битумом

Результаты рентгеноспектрального анализа антракосолита и максовита из битумолитовых пород Карелии

Элемент	Кварц-антракосолитовые жилы, м-е Зажогоино						Надкупольные брекчии известняков, участок Тетюгино					
	Антракосолит		Максовит из концентрата		Вмещающие жилы максовит		Антракосолит А		Антракосолит Б		Антракосолит В	
	Весовой, %	Атомный, %	Весовой, %	Атомный, %	Весовой, %	Атомный, %	Весовой, %	Атомный, %	Весовой, %	Атомный, %	Весовой, %	Атомный, %
C	94,09	95,59	61,8	71,63	45,42	56,51	86,73	90,84	99,67	99,88	95,62	96,83
O	5,64	4,3	25,25	21,97	35,94	33,57	9,44	7,42	нд	нд	3,96	3,01
Al	нд	нд	0,7	0,36	0,21	0,11	0,39	0,18	нд	нд	нд	нд
Mg	нд	нд	0,15	0,09	нд	нд	1,22	0,63	нд	нд	нд	нд
Si	нд	нд	11,73	5,81	18,44	9,81	1,67	0,75				
S	0,27	0,1					0,32	0,12	0,33	0,12	0,42	0,16
Fe							0,23	0,05				
K			0,37	0,13								
Итого	100		100		100		100		100		100	

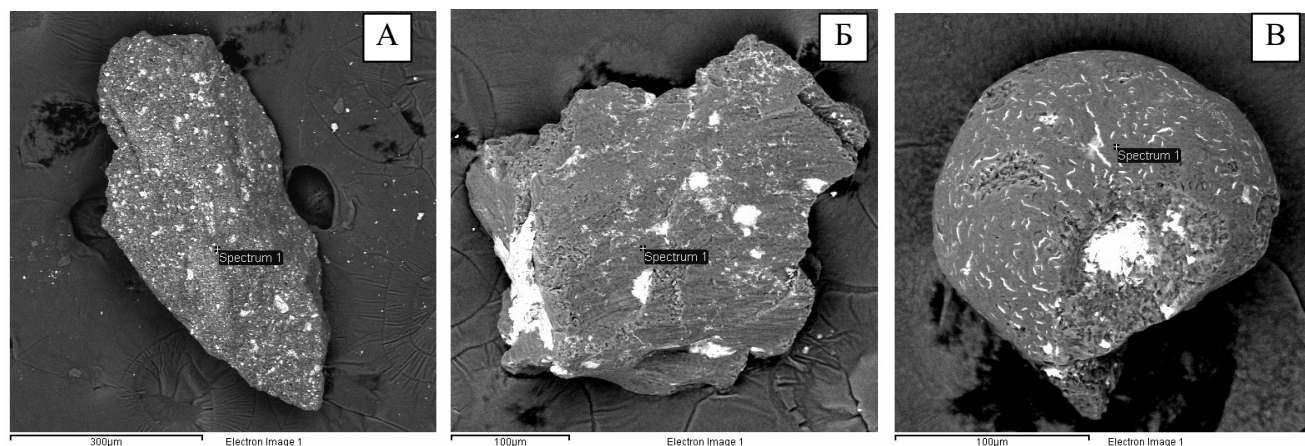


Рис. 2. Антракосолиты надкупольных брекчий типа А, Б, В

Таким образом, антракосолиты брекчий участка Тетюгино существенно отличается по морфологическим параметрам, составу, включениям и их распределению от антракосолита жил месторождения Зажогоино и в этой связи требует подробного изучения на предмет разработки технологии разделения минеральных составляющих и использования в промышленности.

Разделение минеральных комплексов битумолитовых пород

По данным работ [2, 6, 10], свойства природных минералов определяются составом, формой вхождения компонентов, структурой и типом химической связи, в т.ч. и для антракосолита, и отражают состояние объекта в настоящий момент и, вместе с тем, являются величиной интегральной и формируются на протяжении всей «жизни» минерала. Поэтому для обогащения существенны не только соотношения 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 и качества преобразований, изменением характера действующих сил, появлением новых форм и связей, отношений минеральной системы. Так, свойства вещества на атомно-молекулярном уровне в ряде случаев явно проявляются в свойствах монокристаллов, которые в свою очередь оказывают влияние на свойства минеральных агрегатов [5].

Исследования по обогащению кварц-антракосолитовых жил и надкупольных брекчий проводились в лабораторных условиях. Путем рудоразборки из образцов размером 150x200 мм и до 20x10 мм, отобранных из кварц-антракосолитовых жил месторождения Зажогоино, были составлены лабораторные минералого-технологические пробы. Магнитная восприимчивость кварц-антракосолитовых пород, измеренная на приборе ПИМВ-М, составляет от 1×10^{-5} до $2,3 - 3 \times 10^{-5}$, проводилось, в среднем, по 10 измерениям для каждой пробы размером кусков от 10 до 200

мм. Плотность кварц-антраксолитовых пород определялась методом гидростатического взвешивания в лаборатории, и она составляет $2,30 \text{ г/см}^3$ - $2,32 \text{ г/см}^3$. Содержание полезных компонентов по данным минералогического изучения в пробах существенно различается.

Микроскопическое и визуальное изучение штучных образцов, шлифов и аншлифов, и данные испытаний дробления проб свидетельствуют, что раскрытие основного ценного минерала происходит уже при крупности дробления – 2 мм. При крупности дробления до 0,5 мм содержание свободных зерен антраксолита составляет 82% и, до 99,1% в классе 0,05 мм и меньше, а повышенное содержание антраксолита приходится на классы крупности - 2+0,5 мм и 0,5+0,2 мм, то есть на основные технологические классы. Анализ раскрытия и содержания во фракциях свободных зерен антраксолита, сростков и выхода классов позволяет выделить преимущественное раскрытие выделенных сростаний первого и второго типа, и предсказать недораскрытие сростаний третьего типа. Это обусловлено их размером (точечные включения), структурными особенностями минеральных агрегатов, содержание которых незначительно и составляет не более 4-5% в богатых пробах, и раскрытие их нецелесообразно в связи с весьма значительными энергетическими затратами. Для битумолитовых пород установлено механическое разделение минеральных фаз [3], что является предпосылкой для обогащения их традиционными методами.

Испытания по обогащению проб предусматривали рудоподготовительный этап, гравитационное обогащение проб в тяжелых жидкостях, электрическую сепарацию и флотацию. Рудоподготовительный этап включал операции дробления, измельчения, усреднения и квартования проб. Дробление проб осуществлялись в лабораторной щековой дробилке ДГЩ 100х60 стадийно, в замкнутом цикле, с выводом готового класса – 0,5 мм в под ситовой продукт.

Наиболее четко осуществляется гравитационное разделение минеральных комплексов в тяжелых жидкостях, плотность которых имеет промежуточное значение между плотностями сепарируемых минералов. В этой связи с помощью метода тяжелых жидкостей проводилось измерение величин плотностей: антраксолита - $1,98$ - $2,08 \text{ г/см}^3$ в кварц-антраксолитовой породе, а у отдельных зерен до $2,28 \text{ г/см}^3$, в надкупольных брекчиях плотность антраксолита $1,91$ - $2,05 \text{ г/см}^3$, максовита $2,39$ – $2,4 \text{ г/см}^3$, а у отдельных зерен $2,21 \text{ г/см}^3$. Анализ и статистика поведения зерен антраксолита и максовита в процессе измерения позволили для основной и перечистных операций гравитационного обогащения выбрать плотность тяжелой жидкости $2,2$ - $2,25 \text{ г/см}^3$. Попыты по гравитационному обогащению проб предусматривали удаление тонких шламов (фракция менее 0,05 мм), выход которых по данным минералогического анализа находится в пределах 9-10%. При этом содержание антраксолита в пробах пород: в кварц антраксолитовой от 0,35 до 4,6%, в брекчиях 8-10%, существенно колеблется. Разделение проб осуществлялось в бромформе, путем отстаивания в воронках. Микроскопическое изучение полученного концентрата антраксолита (легкий продукт) выявило присутствие зерен максовита, характерной особенностью которых является не только повышенное содержание углерода, но и морфологическая схожесть с антраксолитом, и близость свойств, плотности. Поэтому для перечистных операций была выбрана плотность $2,2 \text{ г/см}^3$, которая позволяет удалить из концентрата зерна максовита (табл. 1) и повысить извлечение антраксолита для богатых проб до 90-95% и 75-80% для бедных проб. Необходимо отметить присутствие в концентрате зерен не только максовита, но и микровключений (рис. 2 - А, Б, В), что влияет на зольность и содержание углерода. Изменение плотности разделительной среды и количества перечисток в процессе обогащения приводит к улучшению концентрата, но одновременно и к потерям полезного компонента.

Известно, что антраксолит является хорошим проводником [10], поэтому испытания по обогащению предусматривали электрическую сепарацию для получения коллективного проводящего продукта (антраксолит + максовит + сульфиды). Перед сепарацией пробы, измельченные до крупности – 0,5 мм, проходили обесшламливание по зерну (50 мкм), высушивались и подвергались электрической сепарации на сепараторе ПС-1. Использовался следующий режим сепарации: расстояние между коронирующим и осадительным электродами 15-20 мм, между отклоняющим и осадительным – 15 мм, угол короны 550, угол осадительного электрода 450, напряжение между электродами 15 кВ, число оборотов барабана 80 об/мин, положение отсекаелей, первого - 200 и второго – 50 соответственно.

При этом в проводящий продукт переходит антраксолит, максовит, сульфиды, сростки и зерна с проводящими примазками и пленками. В полупроводящий - максовит, сростки кварца с максовитом, и частично зерна антраксолита. В непроводящий продукт переходит кварц и зерна кварца с примазками, точечными включениями и микросростками максовита и редко антраксолита. Пять перечистных операций промпродукта и одна проводящей фракции позволяют получить проводящий продукт, который состоит из антраксолита с содержанием 33,3-34,5% и извлечением 66,4 – 74,5%, максовита, сульфидов (пирит + сфалерит) сростков, и отдельных зерен кварца. Последующая стадия обогащения включает разделение проводящего продукта в тяжелых жидкостях с плотностью $2,2$ - $2,25 \text{ г/см}^3$, что позволяет получить в легкой фракции концентрат с содержанием антраксолита 90%, максовита 7% и сростков максовита и антраксолита 3%. Следует отметить, что максовит (табл. 1) в антраксолитовом концентрате имеет повышенное содержание углерода.

Таким образом, опыты по обогащению электрической сепарацией проб битумолитовых пород свидетельствуют о возможности получения концентрата антраксолита, что позволяет существенно сократить количество материала в последующей доводке гравитационными методами.

Флотационное обогащение антраксолита осуществлялось только для кварц-антраксолитовых жил Зажогинского месторождения по причине отсутствия достаточного количества материала брекчий. В соответствии с установленной степенью раскрытия антраксолита пробы для опытов измельчались до -0,16 мм,

проходили стадию обесшламливания по крупности 0,05мм и поступали на флотацию. Учитывая, что в пробах присутствует антракосолит, содержание углерода в котором от 94,01% и до 99,67%, и максовит, в углеродной матрице которого тонко вкраплен кварц, а также их природную гидрофобность, минеральный состав пород, флотационный режим предусматривает выбор флотационной крупности минеральных частиц, реагентов (собирателя, регулятора среды, подавителя, пенообразователя) и разработку флотационного режима. В качестве депрессора для подавления минералов, не содержащих углерод, испытывались жидкое стекло, карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ), фтористоводородная кислота, едкий натр и регулятор среды - кальцинированная сода. Для флотации максовита и антракосолита применялись собиратели и пенообразователи - омыленное таловое, машинное и сосновое масла, керосин. Коллективная флотация шунгитового вещества (ШВ = антракосолит + максовит) осуществлялась на крупности измельчения проб до - 0,16+ 0,05 мм. Флотация проводилась в щелочной среде, создаваемой едким натром (рН ~ 11-12) с депрессорами - жидким стеклом и КМЦ, и собирателем - флотомаслом (сосновое масло) с двумя перемешиваниями в той же среде и протекает наиболее успешно. Камерный продукт состоит, в основном, из кварца на 97-98%, пенный продукт представлен коллективным продуктом, состоящим из максовита и антракосолита. Опыты по флотации битумолитовых пород позволяют селективно выделить коллективный антракосолит-максовитовый концентрат и удалить из породы кварц, карбонаты, сульфиды, акцессорные минералы. При этом следует отметить флотоактивность антракосолита относительно максовита, который на этой крупности представляет собой агрегат, состоящий из углеродистой матрицы с тонкозернистыми вкраплениями кварца.

Существенное сокращение материала и уровень извлечения ШВ из проб для последующего гравитационного обогащения с целью получения антракосолитового концентрата представляется перспективным, что предопределяет необходимость дальнейших работ в области флотации.

Итак, собранные к настоящему времени данные технолого-минералогического изучения свидетельствуют, что механическое разделение антракосолита и основных породообразующих минералов битумолитовых пород возможно на крупности дробления, позволяющей использовать традиционные методы обогащения. При этом антракосолиты из битумолитовых пород Зажогинского месторождения и участка Тетюгино отличаются морфологией, составом, содержанием включений, технологическими свойствами. Брекчии являются более сложным объектом для получения концентратов с низкой зольностью (рис. 1 и 2). Показана принципиальная возможность их обогащения с применением комплекса гравитационных, электрических методов и флотации. По содержанию углерода, примесей и по молекулярной структуре концентраты антракосолита могут рассматриваться в качестве исходного сырья для использования в различных технологиях получения конструкционных материалов и фуллеренов [1].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Алешина В.И., Подгорный В.И., Стефанович Г.Б., Фофанов А.Д.* Исследование распыления шунгитов с помощью дугового разряда // Ж ТФ. Петрозаводск: ПетрГУ. Т. 174. Вып. 9., 2004.
2. *Барский Л.А.* Основы минералургии. Теория и технология разделения минералов. М., 1985. 384 с.
3. *Кевлич В.И., Филиппов М.М., Медведев П.В.* Особенности рудоподготовки подготовки битумолитовых пород месторождения Зажогино // Минералогия, петрология и минерагения докембрийских комплексов Карелии: Материалы юбилейной сессии, посвященной 45 летию ИГ КарНЦ РАН и 35 летию Карельского отделения РМО. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2007. С.32-35
4. *Кевлич В.И., Филиппов М.М.* Высшие антракосолиты битумолитовых пород Зажогинского месторождения. // Значение исследований технологической минералогии в решении задач комплексного освоения минерального сырья: Матер. 2 Рос. семинара по технологической минералогии. Петрозаводск, 2007. С.145-150
5. *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. 1 Рос. семинара по технологической минералогии. Петрозаводск, 2006. С.7-17
6. *Современные проблемы обогащения минерального сырья в России // Вестник ОГГГН РАН. Москва, 1998. №4(6). С. 39-61.*
7. *Филиппов М.М.* Шунгитоносные породы Онежской структуры. Петрозаводск, 2002. 280 с.
8. *Филиппов М.М., Кевлич В.И., Медведев П.В.* Генетические типы шунгитоносных пород и проблема их обогащения // Органическая минералогия. Матер. 2 Российского совещания по органической минералогии. Петрозаводск, 2005. С.264-263.
9. *Щитцов В.В.* Роль технологической минералогии при оценке многоцелевого использования промышленных минералов Республики Карелия // Матер. 2 Рос. семинара по технологической минералогии. «Значение исследований технологической минералогии в решении задач комплексного освоения минерального сырья». Петрозаводск, 2007. С.16-27
10. *Горлов В.И., Калинин Ю.К., Иванова И.Е.* Разработка технологии и геологическое изучение шунгитовых пород как комплексного сырья. Петрозаводск. 1967. Фонды КарНЦ РАН. Отчет по теме № 30. 243 с.
11. *Успенский В.А., Радченко О.А., Глебовская Е.А.* Основы генетической классификации битумов. Л. 1964. 266 с.