

На правах рукописи

САДОВНИЧИЙ Роман Васильевич



**МИНЕРАЛОГО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ
ШУНГИТОВЫХ ПОРОД МАКСОВСКОГО
МЕСТОРОЖДЕНИЯ (ЗАЖОГИНСКОЕ РУДНОЕ ПОЛЕ)**

Специальность 25.00.05 – Минералогия, кристаллография

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Санкт-Петербург – 2017

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте геологии Карельского научного центра Российской академии наук (ИГ КарНЦ РАН).

Научный руководитель:

доктор геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник

Щипцов Владимир Владимирович

Официальные оппоненты:

Ожогова Елена Германовна

доктор геолого-минералогических наук, доцент, ФГБУ «Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М. Федоровского», заведующая минералогическим отделом

Голубев Евгений Александрович

доктор геолого-минералогических наук, ФГБУН Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, лаборатория структурной и морфологической кристаллографии, ведущий научный сотрудник

Ведущая организация – ФГУП «Центральный научно-исследовательский институт геологии нерудных полезных ископаемых»

Защита диссертации состоится 7 апреля 2017 года в 14 час. 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.224.04 при Санкт-Петербургском горном университете по адресу: 199106, Санкт-Петербург, 21-я линия, д. 2, ауд. 1163.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Санкт-Петербургского горного университета и на сайте www.spmi.ru.

Автореферат разослан 7 февраля 2017 года.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ
диссертационного совета



ГУЛЬБИН
Юрий Леонидович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Шунгитовые породы Онежской палеопротерозойской структуры (Фенноскандинавский щит, Карельский кратон) представляют собой докембрийские углеродсодержащие образования, различающиеся по генезису, минеральному составу и содержанию углерода. По своим запасам и ресурсами они не имеют аналогов в мире в данном типе проявлений (Melezhik et al., 2004; Craig et al., 2013). Углерод шунгитовых пород обладает специфической графеноподобной структурой (Рожкова, 2011) и рассматривается как особая природная аллотропная модификация углерода – шунгит или шунгитовый углерод (ШУ).

Высокоуглеродистые кремнистые шунгитовые породы характеризуются наличием целого ряда промышленно полезных свойств (электропроводность, высокая каталитическая и биологическая активность, химическая стойкость, адсорбционные, восстановительные, радиоэкранирующие и другие свойства), что позволяет рассматривать их как ценное многоцелевое минеральное сырье (Шунгиты..., 1984; Калинин и др., 2008). Выделенное в пределах северной части Онежской структуры Зажогинское рудное поле площадью более 600 км² объединяет несколько десятков месторождений и проявлений высокоуглеродистых шунгитовых пород, в том числе два крупных разрабатываемых месторождения – Максовское и Зажогинское (Kovalevsky et al., 2016).

Факторами, негативно влияющими на промышленное использование высокоуглеродистого шунгитового сырья, являются широкая изменчивость его химического состава и структурная неоднородность ШУ и главных минералов шунгитовых пород даже в пределах одного месторождения (Ковалевский и др., 2015). Данная проблема усугубляется отсутствием эффективной технологии переработки шунгитового сырья. Для ее решения необходимо проведение детальных геолого-минералогических и геохимических исследований, которые позволят выделить основные факторы, влияющие на изменение указанных параметров, а также определить связанные с данными факторами технологические свойства шунгитовых пород, которые в дальнейшем могут быть

использованы при разработке эффективной технологии обогащения шунгитового сырья. В работе данная задача решается на примере шунгитовых пород Максовского месторождения.

Цель работы: определение основных геолого-минералогических факторов, влияющих на изменчивость качественных показателей высокоуглеродистого шунгитового сырья, и обоснование эффективной технологии его переработки.

Основные задачи исследования:

- изучение особенностей геологического строения Онежской палеопротерозойской структуры и Максовского месторождения высокоуглеродистых шунгитовых пород;
- исследование химического и минерального состава, текстурно-структурных особенностей шунгитовых пород, минералого-технологическое картирование месторождения;
- выделение основных морфологических разновидностей и оценка степени структурной однородности кварца и углерода шунгитовых пород;
- исследование закономерностей распределения редких и редкоземельных элементов в шунгитовых породах;
- определение наиболее значимых технологических свойств шунгитовых пород с учетом выявленных геолого-минералогических факторов изменчивости качественных показателей шунгитового сырья и обоснование эффективной технологии его переработки.

Фактический материал и методы исследования. Каменный материал для аналитических исследований (90 образцов) был отобран автором во время полевых работ на Максовском месторождении (2012–2014 гг.) в составе полевого отряда лаборатории физико-химических исследований наноуглеродных материалов ИГ КарНЦ РАН. Работа с фондовым материалом проводилась в Карельской комплексной геологоразведочной экспедиции (ККГРЭ) и Карельском филиале ФБУ «Территориальный фонд геологической информации по Северо-Западному территориальному округу».

Изучение микроструктуры шунгитовых пород и точечное определение химического состава выполнялось на сканирующем электронном микроскопе VEGA II LSH с энергодисперсионным

микроанализатором INCA Energy 350. Определение валового химического состава шунгитовых пород осуществлялось методом рентгенофлуоресцентного анализа (спектрометр ARL ADVAT'X). Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы использовались для изучения общего минерального состава образцов и определения структурных параметров кварца шунгитовых пород (дифрактометр Arl X'tra X-ray Diffractometer с CuK α излучением). Изучение фазового состава ШУ проводилось с использованием методов синхронного термического анализа (термоанализатор NETZSCH STA 449F1) и спектроскопии комбинационного рассеяния света (спектрометр Nicolet Almega XR). Методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) осуществлялось определение содержания в пробах элементов-примесей (квадрупольный масс-спектрометр X-SERIES-2). Все исследования были выполнены на базе аналитического центра ИГ КарНЦ РАН.

Эксперименты по изучению возможности оптической сепарации шунгитовых пород проводились на экспериментальной установке для цветового анализа статичных объектов кафедры оптико-электронных приборов и систем Университета ИТМО, Санкт-Петербург (инженер к.т.н. А.А. Алёхин).

Научная новизна:

- показано, что мало-, средне и высокоуглеродистые шунгитовые породы Максовского месторождения являются продуктами дифференциации единого органо-минерального протовещества и характеризуются идентичными минерально-структурными и геохимическими особенностями;
- рассчитаны параметры кристаллического строения главных морфологических разновидностей терригенно-хемогенного и пневматолитово-гидротермального кварца шунгитовых пород;
- установлены вариации степени упорядоченности молекулярной структуры различных генераций углерода шунгитовых пород брекчиевой текстуры;
- определена природа образования редкоземельной и редкометалльной минерализации шунгитовых пород;
- впервые показана возможность и целесообразность использования шунгитовых пород как многокомпонентного

полезного ископаемого, которое может одновременно являться источником высокоуглеродистого шунгитового и кварцевого сырья.

Практическая значимость. Выявленные закономерности изменчивости химического состава и структурных параметров ШУ и кварца шунгитовых пород Максовского месторождения позволяют осуществлять контроль качества сырья при его добыче и переработке. Рассчитанные параметры кристаллического строения жильного и цементного кварца шунгитовых пород могут быть использованы при оценке его как нового типа минерального сырья. Полученные положительные результаты изучения возможности сепарации шунгитовых пород оптическим методом позволяют рекомендовать его применение в процессе обогащения шунгитового сырья. Результаты исследований могут быть использованы в общей переоценке минерально-сырьевого потенциала известных месторождений (Максовское, Зажогинское) и проявлений (Мельничное, Калейское, Мироновское) высокоуглеродистых шунгитовых пород в составе Зажогинского рудного поля.

Защищаемые положения:

1. Вариации химического состава шунгитовых пород Максовского месторождения связаны с неоднородностью их строения, выраженной в дифференцированном характере распределения криптокристаллического кварца и ШУ и неравномерном развитии наложенной прожилково-цементной сульфидно-кварцевой минерализации.

2. Существенные вариации степени совершенства кристаллической структуры кварца шунгитовых пород и неоднородность фазового состава ШУ обусловлены стадийностью процессов минералообразования и наличием нескольких морфологических разновидностей кварца и ШУ.

3. Одним из возможных способов повышения качества высокоуглеродистого шунгитового сырья является дезинтеграция и последующая сортировка шунгитовых пород на минеральные составляющие методом оптической сепарации.

Апробация работы. Основные положения диссертации опубликованы в 15 печатных работах, включая 3 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки России.

Результаты исследований докладывались на различных совещаниях и конференциях: 21 научной конференции “Структура, вещество, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента” (Сыктывкар, 2012 г.); 65, 66, 67, 68 научных школах-конференциях молодых ученых «Науки о земле: задачи молодых» (Петрозаводск, 2012–2015 гг.); XXIV, XXV и XXVI молодежных научных конференциях, посвященных памяти чл.-корр. АН СССР К.О. Кратца и академика РАН Ф.П. Митрофанова (с 2015 г.) “Актуальные проблемы геологии, геофизики и геоэкологии северо-запада России” (Апатиты, 2013 г., Санкт-Петербург, 2014 г., Петрозаводск, 2015 г.); IV Российском совещании по Органической минералогии (Черноголовка, 2013 г.); X Российском семинаре по технологической минералогии «Роль технологической минералогии в получении конечных продуктов передела минерального сырья» (Белгород, 2015 г.); XII Всероссийском Петрографическом совещании «Петрография магматических и метаморфических горных пород» (Петрозаводск, 2015 г.); международном семинаре-симпозиуме «Нанозифика и наноматериалы» (Санкт-Петербург, 2015).

Благодарности. Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю д.г.-м.н. В.В. Щипцову и д.х.н. Н.Н. Рожковой за помощь и поддержку, оказанные при проведении исследований и написании диссертационной работы.

Автор искренне признателен сотрудникам ИГ КарНЦ РАН: д.г.-м.н. С.А. Светову, к.г.-м.н. Л.В. Кулешевич и Д.В. Рычанчику за полезную критику и консультации по вопросам геологии, минералогии и геохимии шунгитовых пород; коллективу лаборатории физико-химических исследований наноуглеродных материалов – Т.П. Михайловой, Л.И. Пронькиной и А.А. Ковальчук; сотрудникам аналитической центра – А.Н. Терновому, Г.С. Терновой, А.Н. Сафронову, С.В. Бурдюху, И.С. Ининой, В.Л. Утициной, А.С. Парамонову; работникам лаборатории технологической минералогии и обработки камня – к.т.н. В.И. Кевличу, В.А. Михайловой и Э.М. Дьяковой; руководству и сотрудникам НПК «Карбон-Шунгит» и лично д.т.н. Ю.К. Калинин.

Автор также выражает искреннюю благодарность сотрудникам кафедры оптико-электронных приборов и систем

Университета ИТМО (Санкт-Петербург) к.т.н. А.Н. Чертову, к.т.н. Е.В. Горбуновой и к.т.н. А.А. Алёхину.

Работа выполнена в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 годы, раздел VIII «Науки о Земле» и планом НИР № 205 «Геология и минералогия шунгитовых пород, технология их использования» (ГР № 01201357015), а также при частичной финансовой поддержке ФГБУ «Фонд содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере» (соглашение № 251 ГУ1/2013) и гранта ОНЗ РАН-5.

Личный вклад. Автором проработан большой объем опубликованных и фондовых материалов по теме исследования. Во время полевых работ проведено детальное изучение геологического строения Максовского месторождения, осуществлены отбор, описание и систематизация каменного материала. Выполнено макро- и микроскопическое изучение образцов (аншлифы, неполированные срезы и сколы породы); выделены монофракции минеральных компонентов шунгитовых пород. Проведена обработка и интерпретация результатов аналитических исследований, осуществлены статистические расчеты.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 145 страницах машинописного текста и состоит из введения, пяти глав и заключения; включает 46 иллюстраций, 17 таблиц и список литературы из 174 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе приведены общие сведения о геологическом строении Онежской палеопротерозойской структуры; дана информация о стратиграфическом положении, классификации, основных особенностях строения и состава шунгитовых пород, структуре и изотопном составе ШУ.

Во второй главе дана характеристика геологического строения Зажогинского рудного поля и входящих в его состав Максовского и Зажогинского месторождений. Рассмотрены основные

представления о генезисе шунгитовых пород; предложена обобщенная модель формирования Максовского месторождения.

В третьей главе представлены результаты петрографического изучения шунгитовых пород Максовского месторождения; выполнен анализ закономерностей изменения их химического и минерального состава в зависимости от текстурно-структурных особенностей. Приведены результаты минералого-технологического картирования Максовского месторождения. Рассчитаны параметры кристаллического строения кварца шунгитовых пород и показано их закономерное изменение в зависимости от особенностей генезиса кварца. В заключительной части главы приведена характеристика фазового состава ШУ и описаны закономерности его изменения в зависимости от текстурных особенностей шунгитовых пород.

Четвертая глава посвящена изучению геохимии шунгитовых пород, особенностей образования и характера распределения в них редкометалльной и редкоземельной минерализации.

В пятой главе приведены результаты исследования возможности переработки шунгитовых пород Максовского месторождения методом оптической сепарации.

В заключении представлены главные результаты проведенного диссертационного исследования.

ЗАЩИЩАЕМЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ И ИХ ОБОСНОВАНИЕ

1. Вариации химического состава шунгитовых пород Максовского месторождения связаны с неоднородностью их строения, выраженной в дифференцированном характере распределения криптокристаллического кварца и ШУ и неравномерном развитии наложенной прожилково-цементной сульфидно-кварцевой минерализации.

Максовское месторождение является наиболее крупным объектом в составе Зажогинского рудного поля, суммарные запасы высокоуглеродистых шунгитовых пород которого на начало разработки (2001 г.) составляли 33,4 млн т (Михайлов, Леонтьев, 2006). Месторождение сложено шунгитовыми породами заонежской свиты людиковийской системы, сформированными в возрастном

интервале 2070–1975 млн лет (Melezhik et al., 2013). Форма тела пластово-куполообразная с максимальной мощностью 120 м; в плане форма месторождения эллипсоидальная, размером 700×500 м (рисунки 1а, 2а). Согласно общепринятым представлениям, образование Максовского месторождения происходило в несколько стадий: 1) накопление, уплотнение и дегидратация органо-минерального протовещества; 2) дислокационный метаморфизм и брекчирование шунгитовых пород; 3) внедрение силлов долеритов, контактовый метаморфизм и пневматолитово-гидротермальные процессы; 4) региональный метаморфизм зеленосланцевой фации; 5) калиевый метасоматоз (образование карбонатно-биотитовых метасоматитов). На завершающей стадии развития верхняя часть месторождения была в значительной степени эродирована.

Полихронность геологических процессов отразилась на многообразии текстурных разновидностей шунгитовых пород Максовского месторождения; преобладающими являются породы массивной, прожилковой и брекчиевой текстуры (рисунок 3). По соотношению обломков и цемента брекчированные шунгитовые породы разделяются на сильно-, средне- и слабобрекчированные.

Химический состав шунгитовых пород Максовского месторождения характеризуется широкими вариациями содержания петрогенных компонентов, в частности, углерода и кремнезема (рисунок 4), суммарное содержание которых в породах различной текстуры составляет 85–90 мас. %. По концентрации углерода шунгитовые породы Максовского месторождения делятся на высокоуглеродистые (более 25 мас. % С), среднеуглеродистые (5–25 мас. % С) и малоуглеродистые разновидности (менее 5 мас. % С). Минеральный состав различных по текстуре шунгитовых пород в качественном отношении остается практически неизменным: главным минералом является кварц (более 75 об. %), второстепенными – серицит и пирит, акцессорными – биотит, хлорит, кальцит, альбит, сфалерит, монацит, апатит, рутил и др.

Важным минералогическим признаком различия шунгитовых пород является развитие и неравномерное распределение в породах прожилковой и брекчиевой текстуры эпигенетических выделений кварца и сульфидов, входящих в состав различных по мощности и

морфологии включений, прожилков, жил и цемента брекчий. Значительное развитие эпигенетической сульфидно-кварцевой прожилково-цементной минерализации приводит к повышению содержания кварца в шунгитовых породах на 20–30 мас. %. Одновременно с увеличением доли кварца происходит повышение содержания кремнезема в шунгитовых породах прожилковой и брекчиевой текстуры по сравнению с массивными разновидностями. Вследствие этого, текстурная неоднородность шунгитовых пород в значительной степени определяет непостоянство химического состава производимого на их основе минерального сырья.

Обломочная составляющая шунгитовых пород прожилковой и брекчиевой текстуры идентична массивным шунгитовым породам и представляет собой темно-серое однородное вещество афанитовой структуры; минеральные зерна визуальнo не определяются. Микроструктура данного вещества характеризуется равномерным распределением минеральной составляющей (преимущественно криптокристаллического кварца, в меньшей степени мелкоалевритовых зерен серицита, а также пирита и акцессорных минералов) в составе шунгитовой матрицы (рисунки 5а–е).

Детальное изучение высоко-, средне- и малоуглеродистых массивных шунгитовых пород и обломочной составляющей пород прожилковой и брекчиевой текстуры методом СЭМ позволило установить, что уменьшение содержания в породах углерода сопровождается изменениями их микроструктуры (рисунки 5а–е). На снимках виден постепенный переход от высокоуглеродистых разновидностей к породам со средним и низким содержанием углерода. В высокоуглеродистых шунгитовых породах ШУ играет роль матрикса, в который погружены зерна кварца, серицита и других минералов (рисунки 5а, б). Визуально ШУ заполняет более половины поверхности образца. При уменьшении концентрации углерода ШУ постепенно теряет функцию матрикса и занимает интерстиции между зернами минералов (рисунки 5в, г). В малоуглеродистых шунгитовых породах ШУ имеет резко подчиненное значение, тонким слоем окружая зерна минералов (рисунок 5д) или заполняя незначительные промежутки между ними с образованием изолированных линзовидных сгустков (рисунок 5е).

Микроструктурная неоднородность шунгитовых пород различной текстуры слабо отражается на их внешнем облике и в то же время значительно сказывается на вариациях химического состава.

Редкоземельная и редкометалльная минерализация шунгитовых пород незначительна и не представляет самостоятельного практического интереса. Большая часть элементов-примесей (REE, Li, Be, Ga, Rb, Zr и др.) входит в состав минералов акцессорной фазы (монацит, апатит, циркон и др.), образованной в результате поступления терригенного алевроитоглинистого материала на стадии формирования органо-минерального протовещества шунгитовых пород. С проявлением эпигенетических пневматолитово-гидротермальных процессов в значительной степени связан привнос ряда халько- и сидерофильных элементов (Cu, Zn, Pb, Cd, Fe, Mn, Cr и др.).

Результаты проведенного минералого-технологического картирования на современном срезе Максовского месторождения показали, что породы с минимальным содержанием углерода локализованы в его северо-западной части и по направлению к центру месторождения постепенно сменяются на средне- и высокоуглеродистые разновидности (рисунок 1б). Переход между разновидностями сопряжен с изменением соотношения доли кварца и ШУ на уровне микроструктуры шунгитовых пород (рисунки 5а–е). Изменение содержания углерода в породах по мере увеличения глубины их залегания не обнаруживает строгой закономерности. В то же время наблюдается прямая связь между увеличением степени брекчированности пород на ряде участков месторождения и уменьшением концентрации в них углерода (рисунки 2б, в).

2. Существенные вариации степени совершенства кристаллической структуры кварца шунгитовых пород и неоднородность фазового состава ШУ обусловлены стадийностью процессов минералообразования и наличием нескольких морфологических разновидностей кварца и ШУ.

Кварц и ШУ являются главными составляющими всех шунгитовых пород Максовского месторождения. Выделяется несколько морфологических разновидностей данных фаз, различающихся по относительному содержанию в породах, времени

и характеру образования, а также по степени совершенства кристаллической (кварц) и молекулярной (ШУ) структуры.

Кварц и ШУ, входящие в состав массивных шунгитовых пород и обломочной составляющей пород прожилковой и брекчиевой текстуры (рисунки 5а–е, 6а), являются первичными по времени образования по отношению к другим морфологическим разновидностям. Кварц преимущественно хемогенный, образованный в результате перекристаллизации первичного кремнистого осадка; меньшая часть его зерен поступила в бассейн в составе терригенной примеси. Природа ШУ является предметом дискуссии и рассматривается в основном с позиций биогенной и абиогенной гипотез. Зерна кварца различаются по размерам и степени идиоморфизма: на фоне субколломорфных криптокристаллических зерен хемогенного кварца выделяются относительно крупные мелкоалевритовые зерна терригенного кварца с более четко выраженными кристаллографическими очертаниями. В малоуглеродистых шунгитовых породах часто наблюдаются сростания нескольких кварцевых индивидов.

Кварц и ШУ более поздней генерации входят в состав различных по морфологии, мощности и времени образования жил и прожилков, секущих шунгитовые породы (рисунок 6б). Кварц мелко- и среднезернистый, дымчатый, молочно-белый; ШУ образует высококонцентрированные выделения, приуроченные к зальбандам, реже к центральным частям прожилков – шунгит I (Борисов, 1956). Генезис кварца пневматолитово-гидротермальный; ШУ мог быть захвачен горячими водными растворами из вмещающих шунгитовых пород или привнесен из магматического очага.

Кварц и ШУ также являются главными составляющими цемента шунгитовых пород брекчиевой текстуры (рисунок 6в). В цементной составляющей брекчий кварц тонко- и мелкозернистый; размер зерен минерала растет по мере удаления от обломков породы больших размеров. ШУ в составе цемента брекчий в виде пленок окаймляет зерна кварца, и в зависимости от его концентрации цвет цементной составляющей брекчий меняется от белого до черного. Образование шунгит-кварцевого цемента также было связано с активной пневматолитово-гидротермальной деятельностью;

характер соотношения цементной составляющей брекчий и кварцевых прожилков позволяет предположить, что последние образовались преимущественно на более ранних стадиях.

В качестве параметров, позволяющих оценить степень структурной однородности трех морфологических разновидностей кварца шунгитовых пород, были использованы значения параметров элементарной ячейки, ИК (индекс кристалличности) и степень СКС (степень совершенства кристаллического строения). Значения ИК и степени СКС часто применяются для определения степени дефектности кристаллической решетки минералов, фиксации изменения термодинамических условий кристаллизации и оценки влияния метаморфических процессов (Murata, Norman, 1976; Юргенсон, Тумаров, 1980). Для сопоставления значений ИК и степени СКС кварца шунгитовых пород была построена диаграмма в координатах СКС – ИК. С целью сравнения полученных параметров дополнительно были определены значения ИК и СКС образцов кварца различного генезиса: горного хрусталя (месторождение Желанное, Приполярный Урал) и пегматитового кварца (Чупинская группа, Беломорский подвижный пояс) – рисунок 7.

Сравнение рассчитанных значений степени СКС и ИК для образцов кварца шунгитовых пород наглядно показывает его высокую структурную неоднородность. Терригенно-хемогенный кварц массивных шунгитовых пород характеризуется достаточно низкой степенью упорядоченности кристаллической структуры в сравнении с более поздним по генезису пневматолитово-гидротермальным кварцем в составе жил, прожилков и цемента брекчий. В меньшей степени указанная закономерность проявляется в изменении параметров элементарной ячейки кварца (минимальные значения характерны для пневматолитово-гидротермального кварца, максимальные – для терригенно-хемогенного).

Вариации рассчитанных параметров кристаллического строения кварца массивных пород не коррелируют с изменением концентрации в них углерода, вследствие чего можно высказать предположение, что кварц мало-, средне- и высокоуглеродистых шунгитовых пород кристаллизовался в близких термодинамических условиях. Образование наиболее упорядоченной структуры кварца

цементной составляющей образца шунгитовой брекчии, отобранного возле выхода подводящего канала силла долеритов, по-видимому, было связано с тепловым воздействием интрузии.

Углерод шунгитовых пород (ШУ) обладает многоуровневой фрактальной структурой, образовавшейся при последовательной агрегации графеновых фрагментов (~ 1 нм). Турбостратные стопки листов ~ 2,5 нм шириной и ~ 1,5 нм толщиной и глобулярная композиция стопок со средним линейным размером ~ 6 нм формируют вторичные и третичные уровни структуры. Агрегаты глобул размером десятки нанометров завершают структуру ШУ – рисунок 8 (Razbirin et al, 2014; Sheka, Rozhkova, 2014).

На степень структурной упорядоченности ШУ оказывает влияние ряд таких факторов, как: тепловое воздействие секущих и согласно залегающих интрузий долеритов (Chazhengina, Kovalevski, 2013), минеральная (кварцевая и алюмосиликатная) составляющая шунгитовых пород, выполняющая в ряде случаев функцию подложки для графеновых слоев (van Zuilen et al., 2012), и литостатическое давление вышележащих толщ (Ковалевский, 1994).

Степень структурной однородности ШУ оценивалась по результатам синхронного термического анализа. В соответствии с ранее проведенными исследованиями (Zaidenberg et al., 1998), температура максимума экзоэффекта процесса выгорания (окисления) углерода шунгитовых пород (T_{max}) прямо пропорциональна степени упорядоченности его молекулярной структуры. В связи с этим, на термограмме шунгитовой породы каждый узкий пик кривой ДСК (дифференциальная сканирующая калориметрия) с ярко выраженной точкой перегиба соответствует выгоранию ШУ с определенной степенью упорядоченности молекулярной структуры (фазы), а вся термограмма отражает фазовый состав углерода шунгитовых пород.

Сопоставление большего числа термограмм шунгитовых пород различной текстуры позволило выделить следующую закономерность: для шунгитовых пород массивной и прожилковой текстуры, а также для обломочной составляющей брекчий характерен один экзотермический пик, соответствующий процессу выгорания ШУ (рисунок 9), что свидетельствует о его однородном

фазовом составе. Шунгитовые породы брекчиевой текстуры характеризуются более сложным фазовым составом ШУ, что связано с присутствием в породе его нескольких морфологических разновидностей, различающихся по степени упорядоченности молекулярной структуры, – главным образом, ШУ обломочной и цементной составляющих. Многофазный состав углерода шунгитовых пород брекчиевой текстуры отражается в присутствии двух и более экзотермических пиков на термограммах большинства изученных образцов (рисунок 9). Гетерогенность фазового состава углерода шунгитовых брекчий также может быть обусловлена тем, что в их составе часто присутствуют разнородные микрообломки шунгитовой породы, ШУ которых характеризуется различной степенью упорядоченности молекулярной структуры.

На неоднородность структуры трех морфологических разновидностей углерода шунгитовых пород указывает и различие параметров, определенных методом спектроскопии КРС: положение основных характеристических линий ШУ (D1, G, S2, S3), отношение интенсивностей IG/ID1 и ширина линий G и D1 (рисунок 10).

3. Одним из возможных способов повышения качества высокоуглеродистого шунгитового сырья является дезинтеграция и последующая сортировка шунгитовых пород на минеральные составляющие методом оптической сепарации.

На основании приведенных выше результатов исследований можно сделать вывод, что наиболее ценным шунгитовым сырьем, для которого характерны минимальные вариации содержания углерода и кремнезема, структурно идентичный кварц, а также однородный фазовый состав ШУ, являются массивные шунгитовые породы и обломочная составляющая пород прожилковой и брекчиевой текстуры. Согласно результатам ранее проведенных исследований (Михайлов, Купряков, 1985), шунгитовые породы прожилковой и брекчиевой текстуры занимают более половины (59 %) объема Максовского месторождения и сосредоточены в основном в его приповерхностной части (рисунок 2б). Вследствие этого, обработка месторождения на ближайшие 10–15 лет будет связана преимущественно с добычей и переработкой шунгитовых пород прожилковой и брекчиевой текстуры.

В связи с этим возникает необходимость в сепарации извлекаемой горной массы, главной задачей которой является выделение массивных шунгитовых пород, и обломочной составляющей пород прожилковой и брекчиевой текстуры, что позволит не только свести к минимуму вариации химического состава и свойств конечного шунгитового продукта, но и повысить содержание в нем углерода. Это подтверждается результатами эксперимента по селективному изучению обломочной составляющей шунгитовых брекчий, согласно которым химический состав большинства образцов выделенной под биноклем монофракции характеризуется более высоким содержанием углерода и меньшей концентрацией оксида железа в сравнении с исходными брекчированными породами (рисунки 11а, б).

Полученные в процессе сепарации раздробленной шунгитовой породы хвосты обогащения, представленные жильным кварцем и цементной составляющей брекчий, могут рассматриваться как новый источник кварцевого сырья. Важным элементом сепарации шунгитовых пород также является выделение материала с минимальным количеством сульфидов, широко развитых в породах различной текстуры, что особенно актуально при использовании шунгитовых пород в качестве сорбентов (Рафиенко, Юшина, 2013).

Контрастные оптические свойства всех основных минеральных компонентов шунгитовых пород различной текстуры (темно-серая обломочная составляющая; цемент брекчий белого или насыщенно-черного цвета; включения, жилы и прожилки молочно-белого и дымчатого кварца; сульфиды различных оттенков желтого цвета) позволяют предложить для их эффективного разделения метод оптической (фотометрической) сепарации. Данный метод основан на анализе оптических характеристик (цвета, блеска, отражательной способности) сепарируемого материала с помощью оптико-электронных систем машинного зрения. Преимуществом метода является возможность работы с материалом различной крупности, высокая производительность и соответствие нормам экологической безопасности (Седельникова, Романчук, 2011).

Для оценки эффективности использования метода оптической сепарации в обогащении шунгитового сырья было проведено

изучение возможности выделения на поверхности различных по крупности образцов шунгитовых пород прожилковой и брекчиевой текстуры областей, принадлежащих обломочной и цементной составляющим, а также отдельным включениям и прожилкам кварца и сульфидов. Исследования проводилось посредством получения, обработки и анализа изображений образцов.

Наиболее эффективно на изображениях образцов шунгитовых пород любой крупности при помощи простого фильтра выделяются относительно мощные прожилки и единичные включения молочно-белого и дымчатого кварца; они выражаются в появлении на изображении ярких и значительных по площади светлых областей (рисунки 12а, б). Определенные сложности возникают при анализе относительно крупных объектов (более 20 мм) при наличии в их составе тонких кварцевых прожилков, что связано с весьма незначительным увеличением процента светлых областей. Участки поверхности, содержащие мелкие скопления сульфидов, отличаются более светлым оттенком, чем «чистые» области обломочной составляющей, и хорошо выделяются простым фильтром. Однако на объектах крупностью более 20 мм резкие грани породы могут выделяться как области, содержащие сульфиды.

Основным отличительным оптическим признаком, позволяющим проводить отделение черного шунгит-кварцевого цемента от темно-серой матовой обломочной составляющей брекчий, является его стеклянный блеск и более темный (насыщенно-черный) цвет, что подтверждается результатами анализа канала светлоты изображений (рисунок 13). Черный шунгит-кварцевый цемент брекчий характеризуется значениями светлоты 0–8 %; темно-серая обломочная составляющая – 8–20 %; светлые области сульфидов и кварца – более 20 %. Черный шунгит-кварцевый цемент можно выделить на снимке объекта как при помощи фильтра, так и методом структурного анализа изображения (в данном случае время обработки возрастает в 3–5 раз). Обработка изображений черноцементной шунгитовой брекчии (рисунок 14а) позволяет произвести выделение на них светлых областей кварца и сульфидов (б), а также черного шунгит-кварцевого цемента (в), и рассчитать их относительную площадь на поверхности образца.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании полученных результатов детальных геолого-минералогических исследований шунгитовых пород Максовского месторождения можно сделать следующие выводы о причинах изменчивости качественных показателей шунгитового сырья.

Существенные вариации содержания углерода в шунгитовых породах различной текстуры тесно связаны с неоднородностью их строения, проявленной на макро- и микроуровне. Неравномерное развитие в шунгитовых породах прожилково-цементной сульфидно-кварцевой минерализации и дифференцированный характер распределения кварца и ШУ в массивных шунгитовых породах и обломочной составляющей пород прожилковой и брекчиевой текстуры, являются основными причинами вариаций химического состава минерального сырья, получаемого при переработке шунгитовых пород Максовского месторождения.

Структурная неоднородность кварца и углерода шунгитовых пород отражает существование их нескольких морфологических разновидностей, образованных на разных стадиях формирования Максовского месторождения. Первичный по генезису терригенно-хемогенный кварц массивных шунгитовых пород характеризуется минимальными значениями степени совершенства кристаллической структуры. Пневматолитово-гидротермальный кварц прожилков и цемента брекчий, обладает более совершенным кристаллическим строением и может рассматриваться как новый тип минерального сырья. Однородность фазового состава углерода шунгитовых пород закономерно нарушается при переходе от пород массивной и прожилковой текстуры к брекчированным разновидностям.

Одним из возможных способов повышения качества шунгитового сырья может являться дезинтеграция и выделение из общей массы пород наиболее однородного материала, представленного массивными шунгитовыми породами и обломочной составляющей пород прожилковой и брекчиевой текстуры. Контрастные оптические свойства основных минеральных компонентов шунгитовых пород дают возможность использовать для их эффективного разделения метод оптической сепарации.

Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах:

в изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ:

Садовничий, Р.В. Минеральные ассоциации высокоуглеродистых шунгитовых пород Максовской залежи (Онежская структура) / Р.В. Садовничий, Н.Н. Рожкова // Труды Карельского научного центра РАН. Серия Геология докембрия. – 2014. – №1. – С. 148–158.

Садовничий, Р.В. Исследование возможностей оптической сепарации шунгитовых пород Максовской залежи (Забогинское месторождение) / Р.В. Садовничий, Н.Н. Рожкова, Е.В. Горбунова, А.Н. Чертов // Обогащение руд. – 2016. – № 1. – С. 10–15.

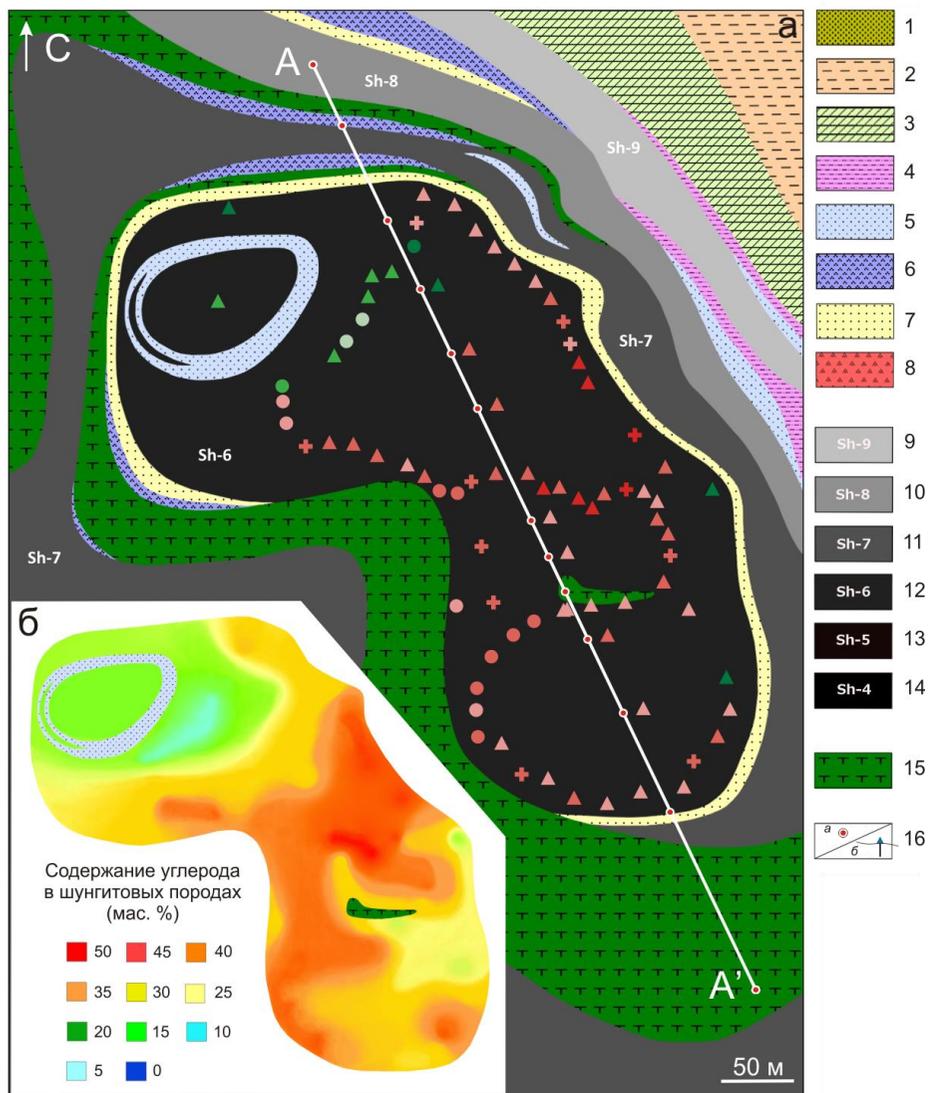
Садовничий, Р.В. Морфологические и структурные особенности кварца шунгитовых пород Максовской залежи / Р.В. Садовничий, А.А. Михайлина, Н.Н. Рожкова, И.С. Инина // Труды Карельского научного центра РАН. Серия Геология докембрия. – 2016. – № 2. – С. 73–89.

в прочих изданиях:

Садовничий Р.В. Вариации минерального состава высокоуглеродистых шунгитовых пород Максовской залежи Забогинского месторождения / Р.В. Садовничий // Органическая минералогия. Материалы IV Российского совещания с международным участием. – Черноголовка, 2013. – С. 136–139.

Садовничий, Р.В. О фазовом составе углерода шунгитовых пород Максовской залежи / Р.В. Садовничий // Актуальные проблемы геологии докембрия, геофизики и геоэкологии северо-запада России. Материалы XXV молодежной научной конференции, посвященной памяти члена-корреспондента АН СССР К.О. Кратца. – СПб, 2014. – С. 219–223.

Садовничий, Р.В. Геолого-минералогические факторы изменчивости химического состава шунгитовых пород Максовского месторождения (Забогинское рудное поле) / Р.В. Садовничий // Роль технологической минералогии в получении конечных продуктов передела минерального сырья. Сборник статей по материалам докладов X Российского семинара по технологической минералогии. – Петрозаводск, 2016. – С. 113–119.



Текстура шунгитовых пород	Содержание углерода в породе, мас. %	
● массивная	▲ более 45 %	▲ 15 – 25 %
⊕ прожилковая	▲ 35 – 45 %	▲ 5 – 15 %
▲ брекчиевая	▲ 25 – 35 %	▲ менее 5 %

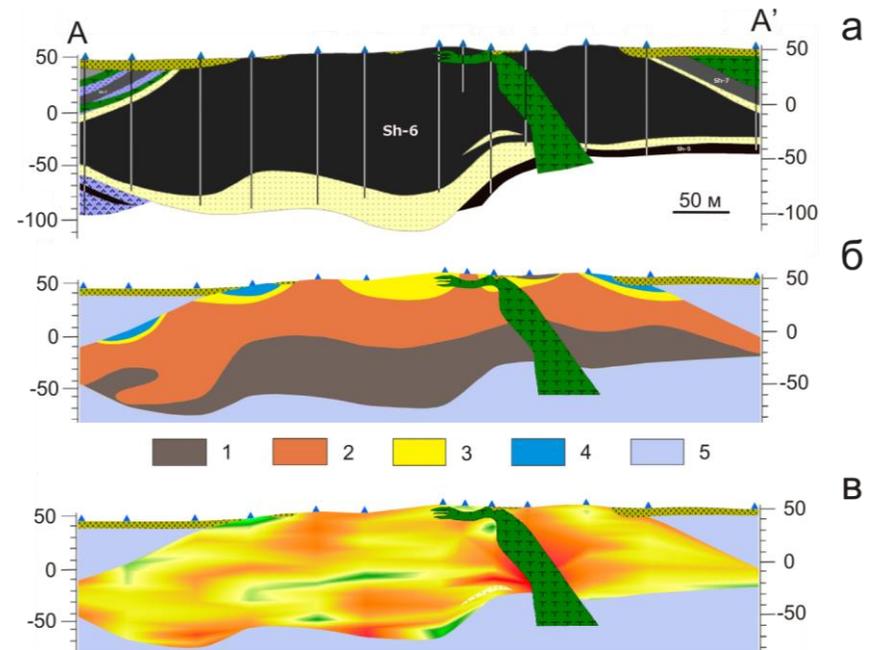


Рисунок 2. Геологический разрез Максовского месторождения по линии AA' (а) и схемы распределения по разрезу шунгитовых пород, различающихся по текстуре (б) и содержанию углерода (в) (составлены по материалам: Михайлов, Купряков, 1985).
Условные обозначения: 1–4 – шунгитовые породы массивной (1) и брекчиевой текстуры (2 – слабая, 3 – средняя, 4 – сильная степень брекчированности), 5 – вмещающие породы

Рисунок 1. План геологического строения Максовского месторождения со схемой отбора проб (а) (Михайлов, Купряков, 1985; с технической редакцией автора) и минералого-технологическая карта (б):
Условные обозначения: 1 – четвертичные отложения; 2 – алевролиты; 3 – доломиты; 4 – туфы алевролитовые; 5 – туфы альбито-кремнистые, аполитиды; 6 – переслаивание туфов разного состава; 7 – карбонатные туфы; 8 – карбонатно-биотитовые метасоматиты; 9–14 – горизонты шунгитовых пород, соответственно девятым, восьмым, седьмым, шестым, пятым, четвертым; 15 – долериты; 16 – буровые скважины

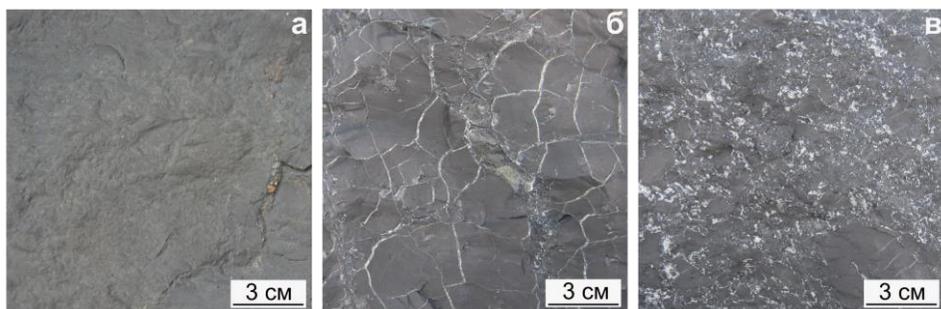


Рисунок 3. Основные текстурные разновидности шунгитовых пород Максовского месторождения: а – породы массивной текстуры, б – прожилковой, в – брекчиевой

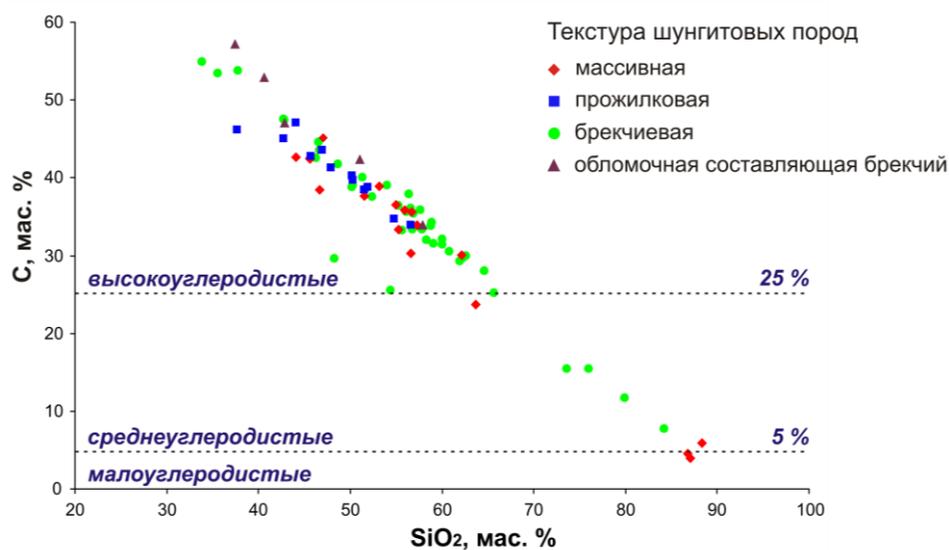


Рисунок 4. Вариации содержания углерода и кремнезема в шунгитовых породах различной текстуры

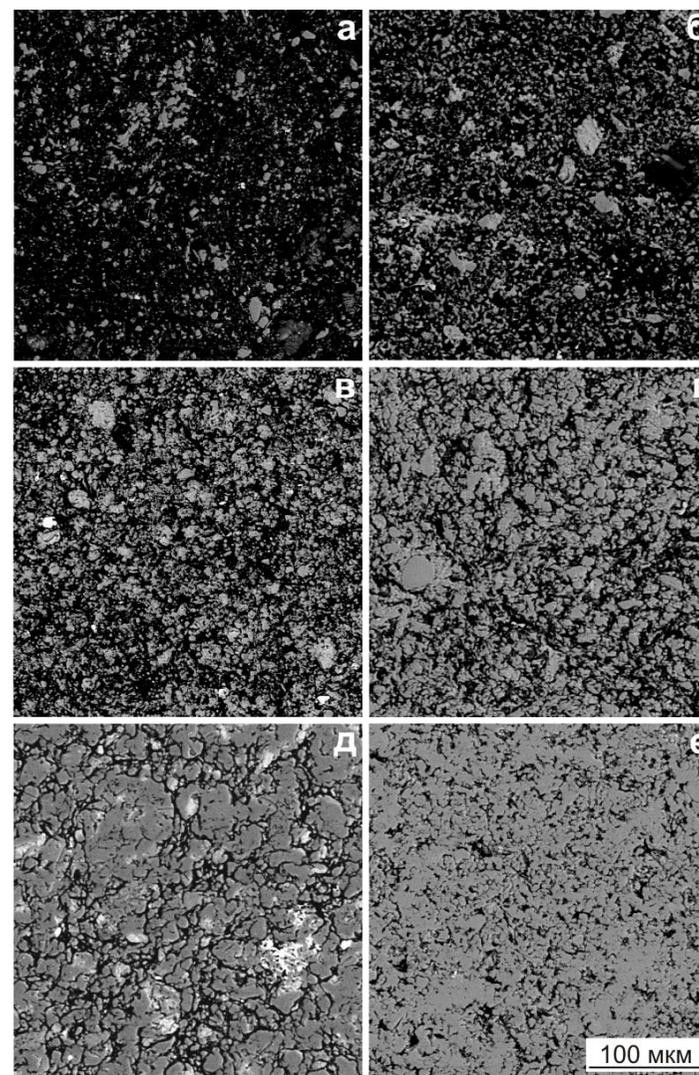


Рисунок 5. Микроструктура массивных шунгитовых пород и обломочной составляющей пород прожилковой и брекчиевой текстуры (а, б – высокоуглеродистые, в, г – среднеуглеродистые, д, е – малоуглеродистые шунгитовые породы). Черное – шунгитовый углерод; серое – кварц, серицит; белое – пирит, рутил, апатит. (СЭМ, BSE-детектор)

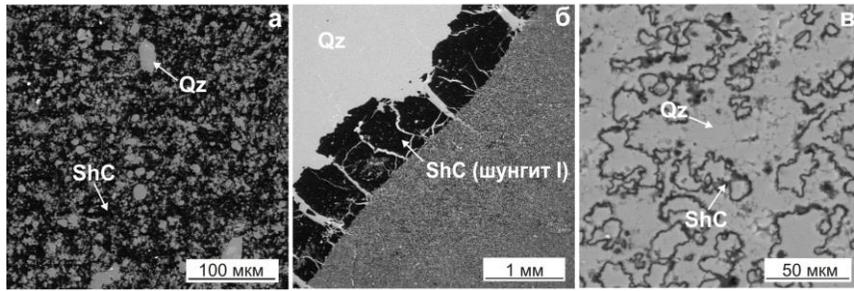


Рисунок 6. Морфологические разновидности кварца и шунгитового углерода: а – кварц и шунгитовый углерод в составе массивных пород и обломочной составляющей пород прожилковой и брекчиевой текстуры, б – жил и прожилков, в – цемента брекчий. (СЭМ, BSE-детектор)

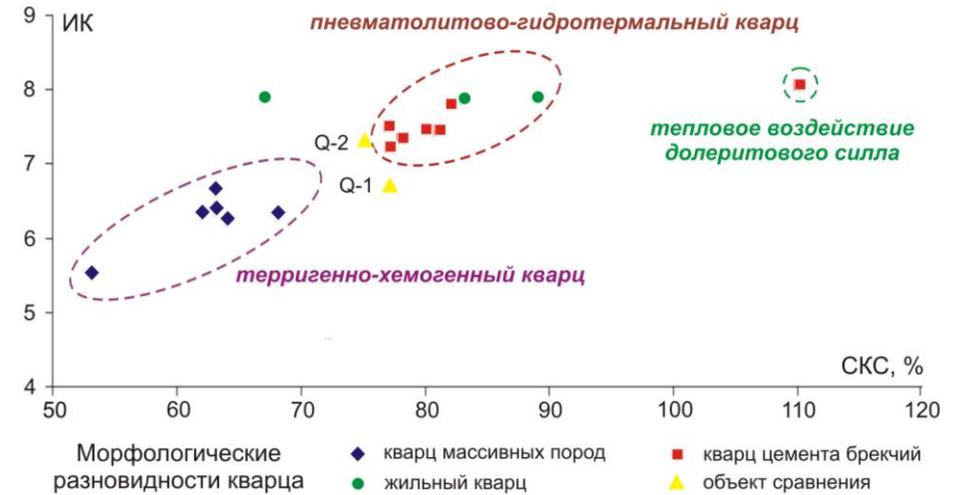


Рисунок 7. Соотношение значений СКС и ИК кварца шунгитовых пород. Объекты сравнения: Q-1 – горный хрусталь, Q-2 – пегматитовый кварц

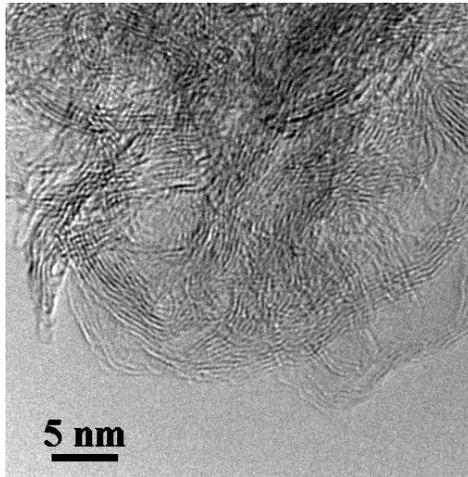


Рисунок 8. ПЭМ снимок шунгитового углерода (получен Тренихиным М.В.)

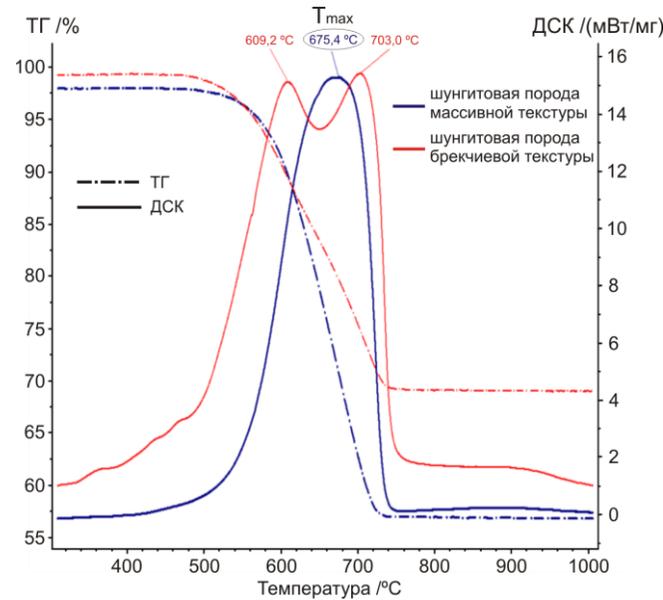


Рисунок 9. Термограммы образцов шунгитовой породы массивной и брекчиевой текстуры

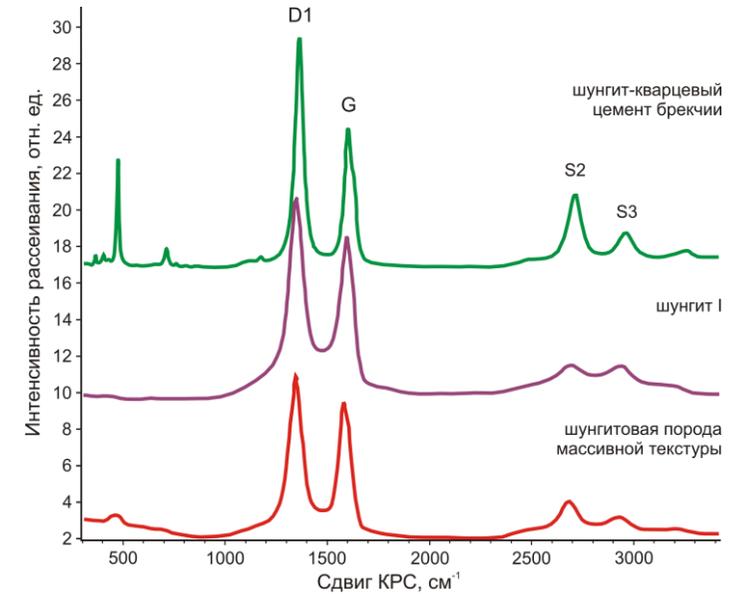


Рисунок 10. Спектры КРС для образцов шунгитовой породы массивной текстуры, шунгита I и шунгит-кварцевый цемент брекчий

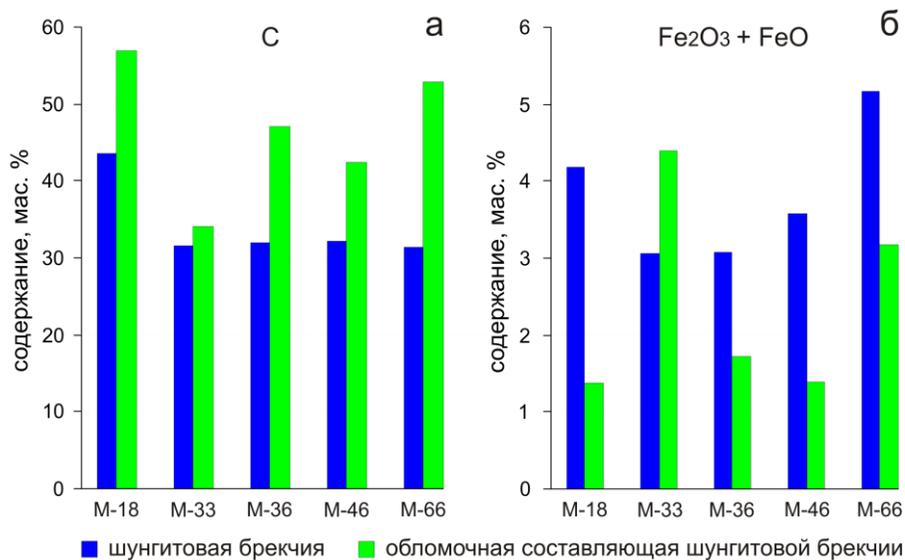


Рисунок 11. Диаграммы, отражающие содержание углерода (а) и оксида железа (б) в шунгитовых брекчиях и их обломочной составляющей

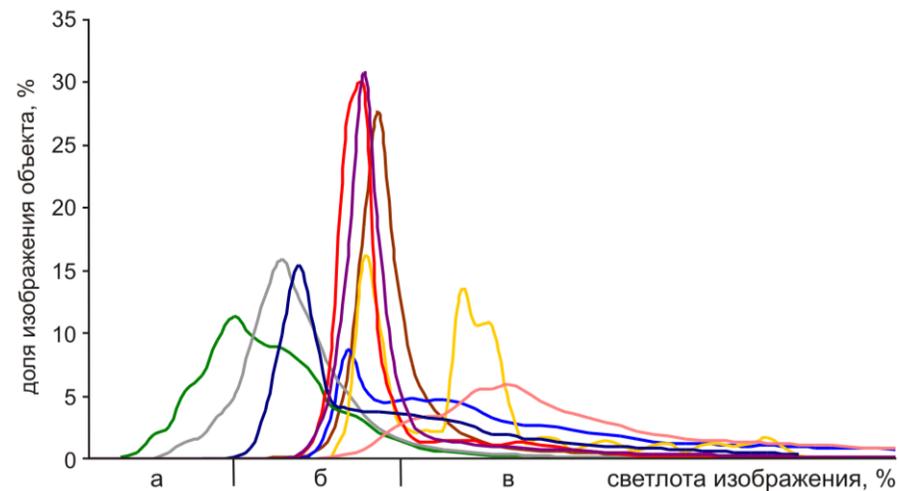


Рисунок 13. Гистограммы светлоты ряда образцов шунгитовых пород: а – интервал значения светлоты, соответствующий шунгит-кварцевому цементу брекчий, б – обломочной составляющей, в – кварцу и сульфидам

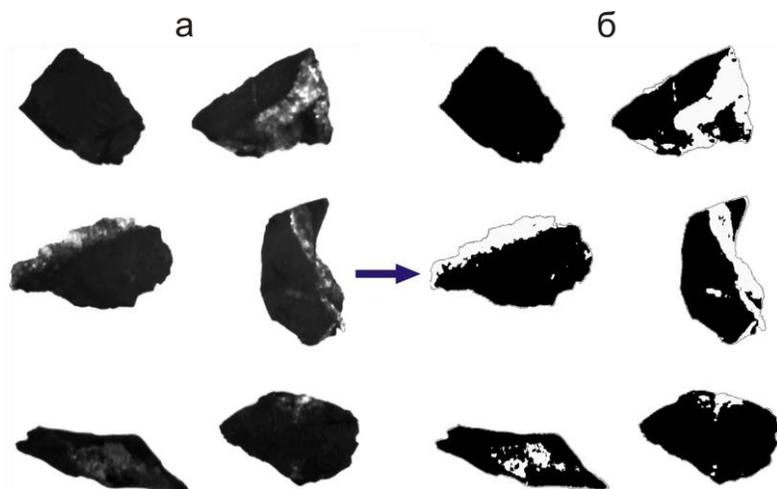


Рисунок 12. Результаты выделения на изображениях образцов шунгитовой породы прожилковой текстуры (а) светлых областей кварца и сульфидов (б)



Рисунок 14. Результаты выделения на изображении образца черноцементной шунгитовой брекчии (а) светлых областей кварца и сульфидов (б) и черного шунгит-кварцевого цемента (в)