

ФОНДОВАЯ ЛИТЕРАТУРА

5. Фурман В.Н. Отчет о результатах поисковых работ на золото, проведенных в южной части Костомукшской зеленокаменной структуры в 1988-2001 г.г. 2002, Фонды Кар ТФГИ.

6. Шеков В.А. и др. Отчет о результатах поисково-оценочных работ на месторождении талькового камня «Озерки» (Облицовочный камень), проведенных на территории административного подчинения города Костомукша Республики Карелия в 2005—2008 гг. 2010, Фонды Кар ТФГИ.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТАЛЬКОВОГО КАМНЯ УЧАСТКА ОЗЕРКИ-1 КОСТОМУКШСКОЙ ЗЕЛЕНОКАМЕННОЙ СТРУКТУРЫ КАК СЫРЬЯ ДЛЯ СТРОИТЕЛЬНОЙ КЕРАМИКИ

Ильина В.П., Лебедева Г.А., Климовская Е.Е., Инина И.С.

Учреждение Российской академии наук Институт геологии Карельского научного центра РАН, г. Петрозаводск

В пределах юго-западной части Костомукшской зеленокаменной структуры в результате поисково-оценочных работ сотрудниками Института геологии КарНЦ РАН совместно с коллегами из Геологической службы Финляндии было открыто месторождение талькового камня «Озерки», в пределах которого выделены участки: «Озерки-1» и «Зеленая горка». На этих участках по договору с фирмой-лицензиатом ЗАО «ИНКОД» сотрудники Института геологии в 2005-2008 провели оценочные работы, в 2010 г. утверждены запасы блочного камня (см ст.А.В. Гаранжи в наст. сборнике).

Костомукшская зеленокаменная структура сложена мезо-неоархейскими супракрустальными образованиями: преимущественно вулканитами в «западной» полосе и осадочными породами в восточной дугообразной ветви. Выявленные в данной структуре проявления талькового камня Озерки-1 и Зеленая горка приурочены к коматиитам рувинваарской свиты контоксской серии. По данным бурения тальковый камень сформировался по переслаивающимся маломощным дифференцированным лавовым потокам коматиитов со спинифекс структурой.

Залежи представляют собой дифференцированные крутопадающие пластообразные тела северо-восточного простирания размером 130×300 м и 350×450 м соответственно, согласно залегающие среди толеитовых метабазальтов.

Тела талькового камня участка Озерки-1 преимущественно сложены породами хлорит-карбонат-талькового и карбонат-тремолит-хлорит-талькового состава с подчиненным развитием тремолит-хлоритовых разностей. Тремолит-хлоритовые породы образуют небольшие по мощности (от 2 до 20 м) линзообразные и пластовые тела в толще талькосоудержащих пород и, вероятно, являются останцами, не затронутыми тальк-карбонатными изменениями. Карбонат-тремолит-хлорит-тальковые породы являются переходными разностями, в значительной степени оталькованными и карбонатизированными. Отмечается отчетливое замещение амфибола тальком и карбонатом. Карбонат-хлорит-тальковые породы являются наиболее измененными мелко- и тонкозернистыми разновидностями массивной и сланцеватой текстуры.

Широкие возможности применения талькового камня, в т.ч. карьерных отвалов, имеет промышленность строительных материалов и, в частности, производство строительной керамики. Керамическая промышленность России потребляет 20-30 млн. тонн минерального сырья в год [1]. По результатам патентных исследований добавки тальковых концентратов [2], тальковых сланцев [3] и отходов тальковых карьеров [4] в плиточные массы способствовали повышению механической прочности, термостойкости, увеличению интервала обжига и снижению усадки. Добавка талько-хлоритовых сланцев в кирпичные массы значительно повышает морозостойкость и снижает усадку кирпича [5]. Умеренные добавки талька в керамические массы для облицовочных плиток способствуют повышению термостойкости изделий и предупреждают образование трещин в глазурном слое, а также устраняют изменение объема черепка во влажной среде [6].

С целью исследования возможности применения в строительной керамике как основных разновидностей талькосоудержащих пород месторождения «Озерки», так и отходов (при добыче блоков не менее 50% горной массы будет скапливаться в отвалах) от добычи блочного камня нами были отобраны пробы разного минерального состава из керна скважин участка «Озерки – 1». Химические составы проб приведены в табл. 1.

Минеральный состав пород определен с использованием оптической микроскопии, рентгенофазового анализа (рис. 1), дериватографии (рис. 2), а также с помощью электронного микроскопа VEGA 2 LSH с приставкой для микроанализа при увеличении, главным образом, в пределах 150–1200 раз, реже до 2000–4000 раз (рис.4). Рентгенофазовый анализ проведен на автоматическом дифрактометре ДРОН – 3М, на медном излучении с никелевым фильтром, в области углов $2\theta = 6-70$. Дифференциально-термический анализ (ДТА) выполнен на дериватографе марки Q – 1500 D в области температур 20-900°C. Химические анализы пород выполнены в ИГ КарНЦ РАН (аналитики: Г.К. Пунка, Н.В. Питкя).

Таблица 1. Химические составы проб талькового камня участка Озерки

Оксиды	Пробы талькового камня (№ скважины, глубина отбора пробы)			
	1	2	3	4
	OZ-010, (гл. 6,95 м.)	OZ-005 (гл. 13,06-13,38 м.)	OZ-008 (гл. 11,25 м.)	OZ-010 (гл. 37,2-37,39 м.)
SiO ₂	44,76	40,04	39,43	39,06
TiO ₂	0,32	0,39	0,25	0,55
Al ₂ O ₃	4,77	7,00	4,37	8,29
Fe ₂ O ₃	1,82	2,51	2,45	5,25
FeO	6,32	7,18	5,63	9,34
MnO	0,108	0,137	0,132	0,142
MgO	28,16	27,04	26,40	24,50
CaO	3,38	4,60	6,37	4,39
Na ₂ O	0,04	0,05	0,02	0,18
K ₂ O	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
H ₂ O	0,32	0,24	0,02	0,49
P ₂ O ₅	0,08	0,09	0,12	0,14
CO ₂	4,47	4,56	9,7	-
П.п.п.	9,72	10,77	14,54	7,50

При определении количественного минерального состава исследованных пород традиционными методами подсчета под микроскопом возникают трудности, связанные с неоднородным распределением минералов в породах, а также тонкочешуйчатой структурой и сростками минералов. Поэтому данные минералогического анализа корректировались с помощью пересчета химических анализов проб на минеральный состав. Химические составы минералов, которые использовались при расчетах, определены по данным микроанализа как среднее нескольких определений. Количественный минеральный состав исследованных тальковых пород представлен в табл. 2.

Таблица 2. Количественный минеральный состав проб

№ проб	Содержание, %					
	Скважина, глубина	Карбонаты	Хлорит	Тремолит	Тальк	Рудные
1	OZ-010, (гл. 6,95 м)	9	34	7	47	3
2	OZ-005 (гл. 13,06-13,38 м)	10	53	15	18	4
3	OZ-008 (гл. 11,25 м)	21	33	-	42	4
4	OZ-010 (гл. 37,2-37,39 м)	< 1	55	33	5	7

Методом микроанализа установлено, что карбонатные минералы представлены, главным образом, доломитом, кроме того, в пробе 3 в незначительном количестве присутствуют кальцит и брейнерит. Рудные минералы состоят, главным образом, из магнетита и ильменита. Различия в минеральном составе пород четко отражаются на рентгенограммах (рис. 1).

Для определения влияния минерального состава пород на свойства и структуру керамики были исследованы двухкомпонентные керамические массы, содержащие в качестве наполнителя 30% породы, а в качестве пластифицирующего компонента 70% местной полиминеральной глины Ивинского месторождения (уч. Ладвинский). Химический состав глины: SiO₂ – 61,44; TiO₂ – 0,85; Al₂O₃ – 17,12; F₂O₃ – 4,25; FeO – 1,18; MnO – 0,093; MgO – 2,44; CaO – 1,23; Na₂O – 1,82; K₂O – 3,01; P₂O₅ – 0,23; П.п.п. – 66,01 (Аналитик Г.К. Пунка). Глины состоят в основном из гидрослюд, кварца, полевых шпатов (альбит – олигоклаз, калиевый полевой шпат), второстепенные минералы – хлорит и амфибол.

Количество наполнителя (30%) в керамической массе было установлено ранее как оптимальное для хорошего спекания масс на основе кембрийской глины Чекаловского месторождения и тальковых пород Сегозеро [7].

Исследование опытных масс осуществлялось по общепринятой технологии. Подготовка шихты включала: сушку, измельчение, просеивание, взвешивание и перемешивание компонентов в лабораторной шаровой мельнице до остатка на сите 0,063–1,5%. После суточного вылеживания рабочая влажность масс составляла 18–20%. Из масс формовались плитки размером 50 × 50 × 8 мм.

Плитки подвергались предварительной сушке при 105°C, а затем обжигались в лабораторной силитовой печи КО–14 при 950–1050°C, (в соответствие с температурой обжига при производстве керамического кирпича – 950 и облицовочной плитки – 1050°C в производстве). Средняя скорость подъема температуры составляла 2-3 град/мин., выдержка образцов в печи при достижении необходимой температуры – 40 мин. Образцы охлаждались вместе с печью. Физико-механические свойства образцов определялись в соответствии с ГОСТ 6141-91 «Плитки керамические облицовочные для внутренней облицовки стен» и ГОСТ 530-95 «Кирпич и камни керамические».

По данным ДТА в температурном интервале до 900⁰С во всех пробах отмечаются эндоэффекты (при 603⁰-620⁰ и 863⁰-869⁰С), обусловленные дегидратацией хлоритов и экзоэффекты (при 886⁰, 889⁰, 891⁰, 894⁰), связанные с его перекристаллизацией. В пробах 1-3 эндоэффекты (795⁰, 809⁰, 810⁰, 826⁰С), обусловлены разложением карбонатов с выделением CO₂ (рис. 2).

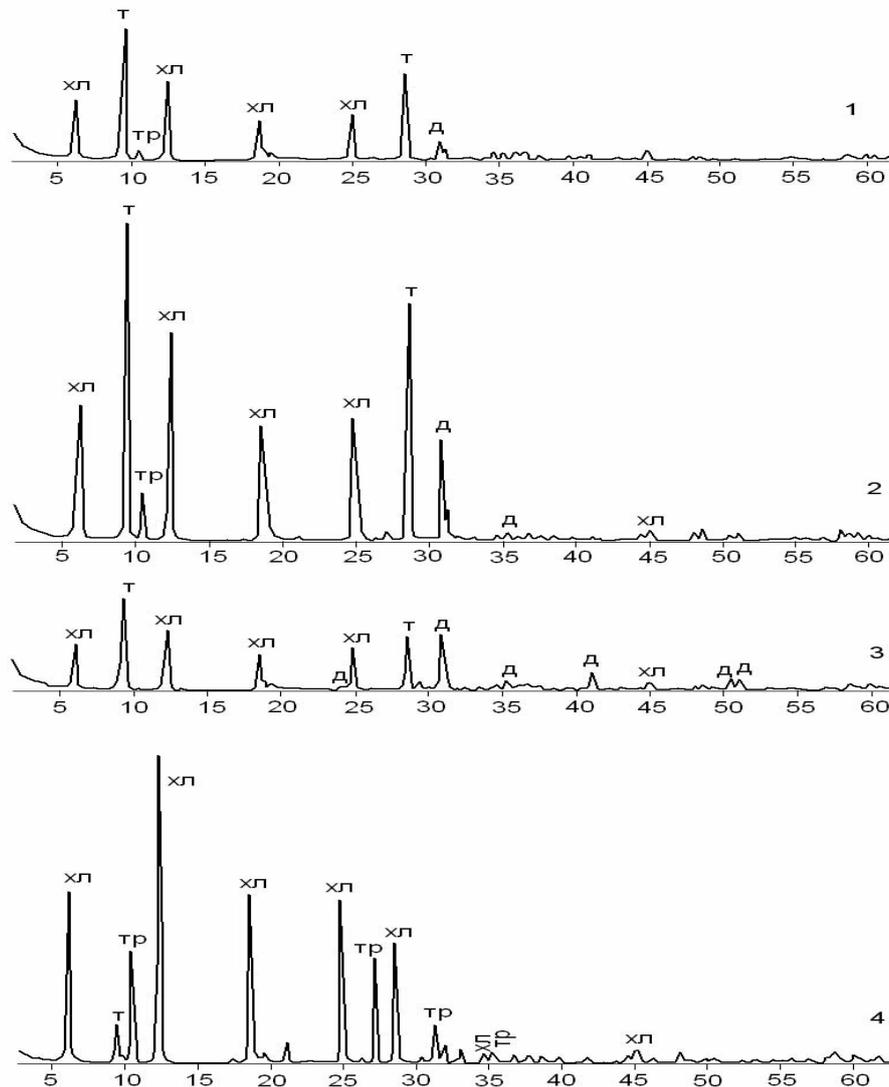


Рис.1. Дифрактограммы исходных проб (1-4) тальксодержащих пород участка «Озерки-1»

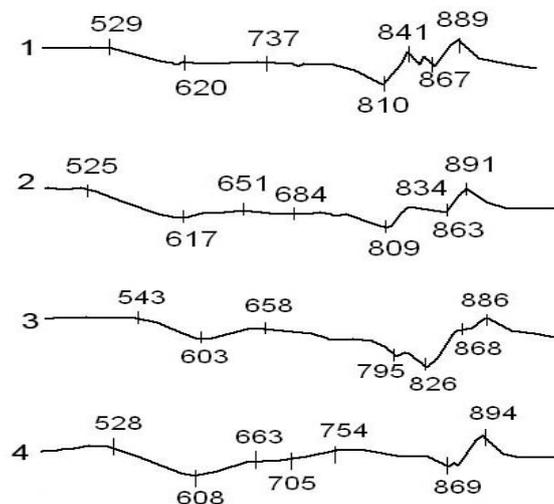


Рис.2. Дериватогаммы проб (1-4) тальксодержащих пород участка «Озерки-1»

Согласно данным А.И. Августиника [8] дегидратация талька с образованием энстатита и кристобалита происходит при 960°C; тремолит распадается в интервале температур 930–980°C с потерей воды и образованием субкальциевого авгита ряда диопсид-клиноэнстатит и кремнезема [9].

В соответствии с этими данными на рентгенограммах керамики, полученной при 950°C, отсутствуют линии хлорита и карбонатов; в образцах, содержащих пробы 1, 2, 4 (табл.2), отмечаются линии талька и тремолита в образце с пробой 3 – талька. Кроме того, во всех образцах присутствуют линии минералов, содержащихся в исходной глине: кварц, слюда, полевые шпаты. После обжига при 1050°C: в образцах с пробами 1-3 кроме кварца и полевых шпатов присутствует клиноэнстатит, образовавшийся за счет распада талька; в керамике с пробой 4 – авгит (рис. 3), образовавшийся при разложении тремолита. В образцах 1, 2, 4 отмечаются также линии гематита, который является продуктом окисления магнетита.

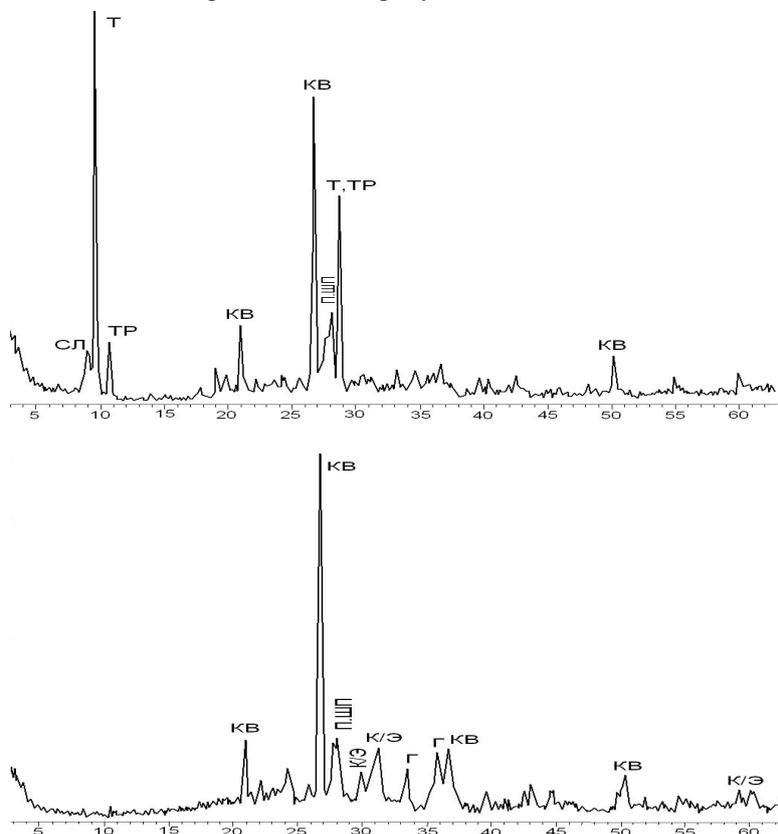
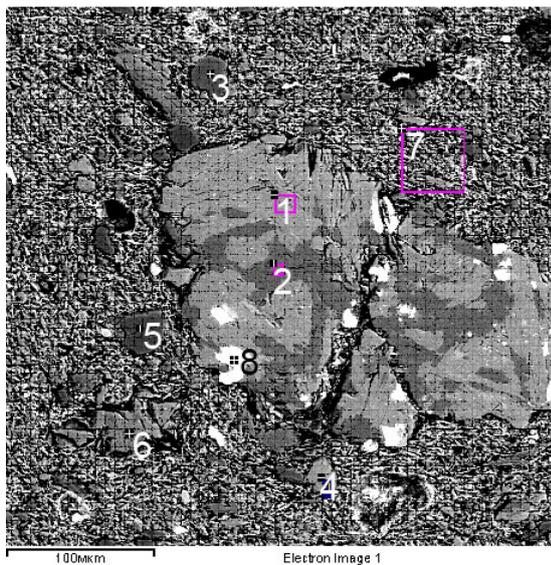


Рис. 3. Дифрактограммы керамики с пробой 4 после обжига при 950 и 1050°C

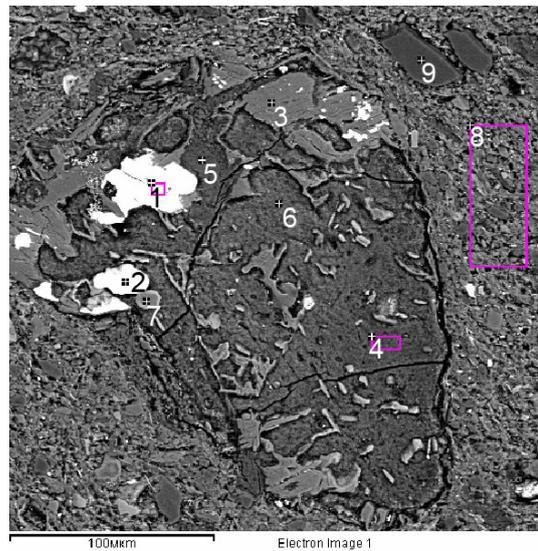
По данным электронной микроскопии с увеличением от 500 до 2000 раз образцы керамики имеют неравномернoзернистую структуру, состоят из тонкозернистой связующей массы с размером зерен <10 мкм и вкрапленных в нее более крупных зерен от 10 до 300 мкм. В образцах, обожженных при 1050°C тонкодисперсная масса остеклована. Присутствие стеклофазы в керамике (составы 1-4) при 1050°C подтверждает гало на дифрактограммах (рис. 5).

Крупные зерна, присутствующие в глинистом сырье и наполнителе у всех образцов состоят из кварца, полевых шпатов, талька, измененного хлорита, тремолита, рудных минералов (рис.4).

Очевидно в керамике после обжига при 1050°C процессы распада минералов (хлорита, талька, тремолита, магнетита), установленные по данным ДТА и РФА, относятся к тонкодисперсным (менее 0,005 мм) фракциям, а крупные зерна этих минералов остаются практически мало измененными.



1



2

Рис. 4. Микроструктура керамики с пробой 2: 1 – обжиг при 950 (1-тремолит, 2– тальк, 3,5 – альбит, 4– калиевый полевой шпат, 6– хлорит, 7– мелкозернистая связующая масса, 8 – магнетит), 2 – при 1050°C (1– магнетит, 2– титаномагнетит, 3– хлорит, 4,6 – доломит, 5– тальк, 7– измененный хлорит, 8– аморфная фаза, 9 – кварц)

Основная связующая масса в керамике, по данным электронной микроскопии, имеет сложный алюмосиликатный состав, включающий (масс.,%): SiO₂ 46,4-57,5; TiO₂ 0,5-1,36; Al₂O₃ 18,0-18,8; FeO+Fe₂O₃ 5,2-7,4; CaO 1,2-1,9; MgO 4,3-7,4; Na₂O 1,2-2,0; K₂O 2,3-3,5. По сравнению с составом исходной глины связующая масса содержит больше MgO и меньше SiO₂ вследствие присутствия в мелких фракциях магниезильных силикатов и продуктов их распада. Свойства образцов керамики с исследованными наполнителями представлены в табл. 3.

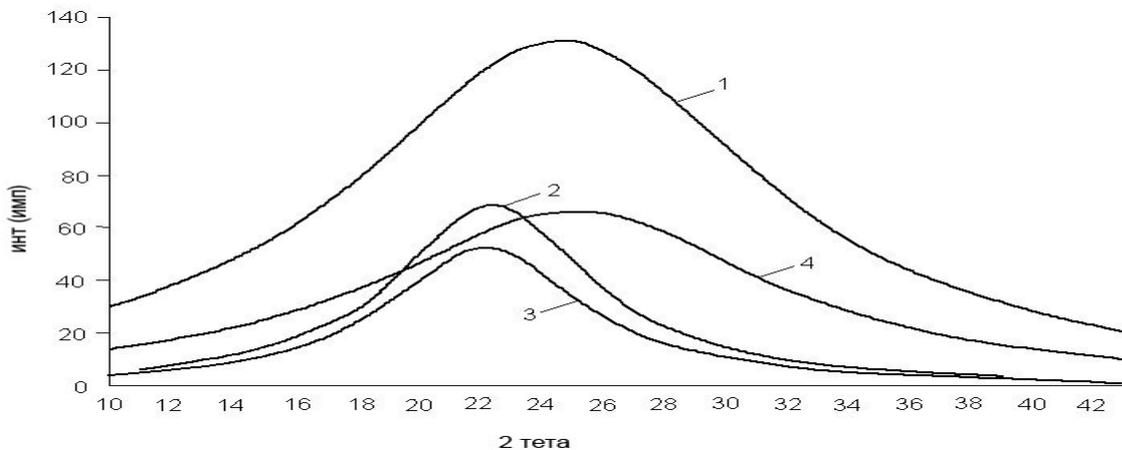


Рис. 5. Дифрактограммы стеклофазы керамики, с пробами талькового камня № 1-4 после обжига при 1050°C

Таблица 3. Свойства керамики с исследованными наполнителями месторождения «Озерки-1»

№ Образца	Обжиг при 950°C				Обжиг при 1050°C			
	Усадка, %	Объемный Вес, г/см ³	Прочность, МПа	Водопоглощение, %	Усадка, %	Объемный Вес, г/см ³	Прочность, МПа	Водопоглощение, %
1	8,31	2,71	21,89	16,85	12,28	2,73	40,08	13,62
2	9,34	2,72	21,36	16,16	11,70	2,74	33,91	12,72
3	9,89	2,71	23,69	16,70	11,64	2,73	37,25	13,26
4	10,13	2,72	26,89	15,81	11,03	2,74	39,68	13,79
5	11,80	2,68	18,44	13,81	12,99	2,73	30,37	9,91

При добавке наполнителя в глину водопоглощение керамики повышается на 2-3% (табл. 3), но при этом значительно увеличивается их механическая прочность. Повышение водопоглощения происходит за счет увеличения пористости черепка в результате разложения минералов, главным образом карбонатов и хлоритов, содержащих летучие компоненты CO_2 и H_2O . В результате термообработки при 950°C повышению прочности способствует образование аморфной фазы, за счет разложения хлорита, улучшающей спекание керамики, а также присутствие зерен тремолита не подвергшихся распаду при низких температурах. Как видно на рис. 6 наибольшую прочность имеет образец 4 с наиболее высоким содержанием хлорита и тремолита. Упрочнение черепка после обжига при 1050°C происходит за счет стеклофазы, образовавшейся в результате эвтектических реакций глинистой составляющей с мелкими фракциями магнезиальных минералов и продуктов их распада. Кроме того, увеличению прочности при 1050°C способствует присутствие в черепке мелких зерен пироксенов: клиноэнстатита (в пробах 1-3, табл. 3) и субкальциевого авгита (в пробе 4), образующихся при перекристаллизации талька и тремолита. Очевидно, клиноэнстатит и субкальциевый авгит, имеющие высокую твердость, армируют стеклофазу.

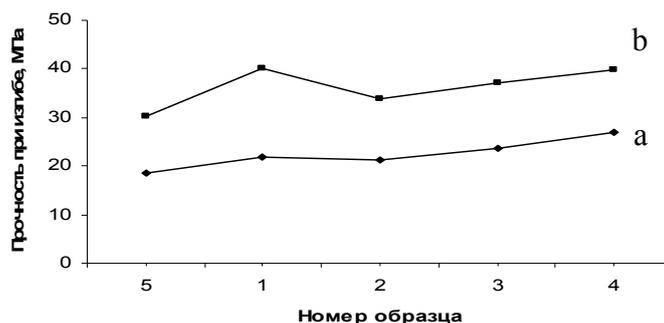


Рис. 6. Зависимость изменения прочности от состава наполнителя: а – 950°C , б – 1050°C , номера образцов соответствующи табл. 3

По основным эксплуатационным характеристикам (водопоглощению и прочности) керамика с талькосодержащими и тремолит хлоритовыми наполнителями, обожженная при 950°C соответствует ГОСТ 530-95 на рядовой кирпич, а обожженная при 1050°C соответствует ГОСТ 6141-91 на облицовочную плитку.

Выводы

В результате исследования фазовых изменений и свойств керамических материалов на основе Ивинской глины (Ладвинский участок, Карелия) с наполнителями из основных разновидностей талькового камня и сопутствующих им тремолит-хлоритовых пород Костомукшской зеленокаменной структуры (на примере участка Озерки-1) установлено:

1. Фазовые превращения в керамике с наполнителями характеризуются тем, что при обжиге в интервале температур $950 - 1050^\circ\text{C}$ происходит дегидратация (талька, тремолита, хлорита), декарбонатизация (доломита, кальцита, брейнерита) и образование новых кристаллических фаз (клиноэнстатита, субкальциевого авгита) вследствие распада талька и тремолита. Эти процессы затрагивают главным образом тонкодисперсные фракции шихты ($<0,005$ мм).

2. При взаимодействии дисперсных фракций железисто-магнезиальных минералов и продуктов их распада с минералами глины происходят низкотемпературные эвтектические реакции, способствующие процессам спекания и стеклообразования в керамике.

3. Изменения фазового состава при обжиге керамики с исследованными наполнителями обуславливают возрастание механической прочности по сравнению с керамикой без наполнителя. Упрочнению керамики при 1050°C способствует присутствие в черепке мелких зерен пироксенов: клиноэнстатита и субкальциевого авгита, армирующих стеклофазу. Все исследованные наполнители способствуют повышению прочности керамики. При этом наиболее высокую прочность имеет керамика с наполнителями, содержащими большое количество талька (масса 1), либо тремолита (масса 4) (рис. 6).

5. По основным свойствам (водопоглощению, прочности) керамика с наполнителями, как из талькосодержащих пород, так и из тремолит-хлоритовых пород соответствует требованиям ГОСТ на рядовой кирпич и облицовочную плитку.

Проведенные исследования, на примере участка Озерки-1, показали, что основные разновидности талькосодержащих пород и сопутствующие им тремолит-хлоритовые сланцы Костомукшской зеленокаменной структуры являются перспективными видами сырья для строительной керамики.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Буткевич Г.Р.* Возможности расширения минеральной базы и прогнозирование развития подотраслей промышленности строительных материалов. *Строительные материалы.* № 2. 2007. С.10-11.
2. А.с. 457680 СССР. МКИ. С04В 27/04. Керамическая масса / *И.Ф. Проскура, Н.П., Вакарчук* // *Открытия. Изобретения.* 1975. № 3. С.54.
3. А.с. 924010 СССР. МКИ. С04В 33/00; С04В 35/16. Шихта для изготовления химически стойких изделий. / *Т.В. Басалкевич, Л.П. Черняк* // *Открытия. Изобретения.* 1982. № 16. С. 106.
4. А.с.1211241. СССР. МКИ. С04В 33/00. Керамическая масса для изготовления облицовочных плиток / *Ф.М. Оруджев, М.А. Исмаилов, Э.В. Авалова, Т.М. Мамедов, М.Э. Эфендиев, Ф.М. Лисов* // *Открытия. Изобретения.* 1986. № 6. С. 116.
5. *Соколов В.И.* Талько-хлоритовые сланцы Карелии и пути их комплексного использования. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 1995. 126 с.
6. *Химическая технология керамики.* Под ред. Проф. И.Я. Гузмана. ООО РИФ «Стройматериалы», 2003. 496 с.
7. *Ильина В.П., Лебедева Г.А., Озерова Г.П., Инина И.С.* Использование техногенного минерального сырья Карелии для получения керамической плитки. *Строительные материалы.* 2006. С.47-49.
8. *Августиник А.И.* Керамика. Л.: Стройиздат, 1975. 590 с.
9. *Дир У.А., Хауи Р.А., Зусман Дж.* Породообразующие минералы. Т. 2. Цепочечные силикаты. М., «Мир», 1965. 406 с.

РЕШЕНИЕ ЗАДАЧ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ СРЕДСТВАМИ АВТОМАТИЗИРОВАННОГО ОПТИКО-ГЕОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Нурканов Е.Ю., Петров М.С., Козерчук А.Л., Кадушников Р.М.

УГТУ-УПИ, ООО "СИАМС", г. Екатеринбург

Оптико-геометрический анализ является одним из инструментов технологической минералогии и обычно реализуется двумя способами: ручным или автоматизированным с помощью аппаратных и программных средств.

При ручном способе минералог обычно использует микроскоп с окулярной сеткой и/или с окулярной линейкой (окуляр-микрометром). Соответственно применяется точечный метод Глаголева для подсчета доли минералов, и проводятся измерения линейных размеров зерен. При этом для получения статистически достоверных данных необходимо вручную выполнить измерение сотен и тысяч зерен и агрегатов с помощью окуляр-микрометра (рис. 1).

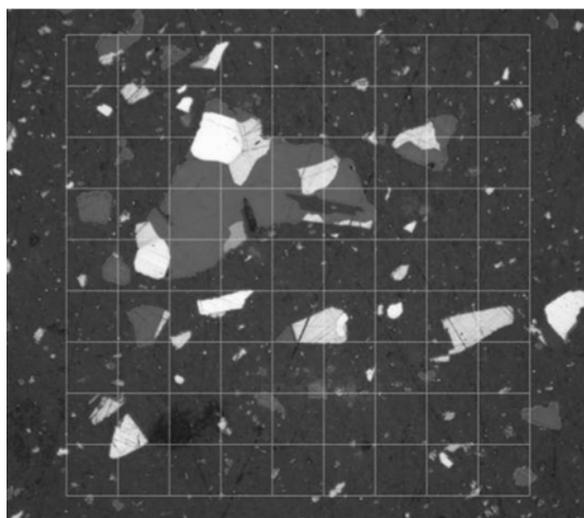


Рис. 1. Узлы сетки окуляр-микрометра.

Трудоемкость ручного метода оптико-геометрического анализа можно показать на следующем примере. Для окуляр-микрометра 10x10 количество узлов сетки составляет 100. При заполнении 10-25% поверхности аншлифа зернами минералов количество узлов сетки, пришедшихся на зерна, будет составлять от 10 до 25. При общем количестве измерений не менее 1000 для получения статистически достоверных результатов необходимо просмотреть от 40 (1000 измерений / 25 узлов сетки) до 100 (1000 измерений / 10 узлов сетки) полей зрения на одном аншлифе. Кроме того, на каждом поле зрения