

Регенерация минеральных кислот из отработанных растворов и возврат их в производственный процесс позволяет не только снизить потери и сократить расход дорогостоящих кислот, но и предотвратить вредные выбросы их в гидросферу и снизить экологическую нагрузку на природную среду.

BITUMOLITE ROCKS OF ONEZSHSKAYA STRUCTURE – PERSPECTIVE RAW MATERIAL FOR MANUFACTURE OF SHUNGITE CONCENTRATE

M.M. Filippov, V.I. Kevlich, P.V. Medvedev

Institute of Geology, KarRS RAS

New spheres of application of Karelian shungite-containing rocks, creation of construction materials and technologies of manufacture of carbon nano-clusters can be realized if the problem of making of shungite matter with ash content below 1% is solved. Investigation of genesis of shungite rocks in Karelia allows us to suggest to use bitumolite rocks as material for manufacture of shungite concentrate. The preference is given to pyronaphthtoids, in which the mineral matter is not chemically tied with the shungite component and can be separated at the stage of crushing. So far these rocks were not regarded as useful mineral material. Nevertheless, the content of antraxolite in them can be as high as 15% and the accessible reserves are estimated in hundred million tons.

БИТУМОЛИТОВЫЕ ПОРОДЫ ОНЕЖСКОЙ СТРУКТУРЫ – ПЕРСПЕКТИВНОЕ СЫРЬЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОНЦЕНТРАТОВ ШУНГИТОВОГО ВЕЩЕСТВА

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

Институт геологии, Карельский научный центр РАН

Новые направления практического применения шунгитоносных пород Карелии - создание конструкционных материалов и технологий производства нанокластеров углерода, могут быть реализованы при решении проблемы получения концентратов шунгитового вещества (ШВ)¹ с зольностью, не превышающей 1%.

Впервые проблема обогащения шунгита² Шуньгского месторождения была поставлена в 1931 г. (табл. 1). В институте «МЕХАНОБР» при обогащении использовали операцию дробления, измельчения и комплекс методов: ручную разборку, разделение в тяжелых жидкостях, на концентрационных столах, отсадку, флотацию (Яшин, 1931); были получены концентраты ШВ с зольностью более 15%. В институте Прикладной химии проводились исследования по обогащению разогретого шунгита путем воздействия на него газообразного хлора (Рождественский, 1932). Наиболее эффективно процесс протекает при температуре 1000⁰С, а продукты обогащения содержали 11,06% золы. В том же институте проводились опыты по хлорированию антраксолита³ с исходной зольностью около 3%; получены продукты, содержащие 0,66% золы. В 1984 г. (Дюккиев и др., 1984) в опытах по обогащению максовитов⁴ Зажогинского месторождения использовали автоклавирование в

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

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

² **Максовиты** - породы, содержащие от 10 до 45 % ШВ, плотные, пелитоморфные; относятся к экструзивным сапробитумолитовым породам.

³ **Антраксолиты** - природные битумы, содержит С - 96-99%, Н - до 1,5%, N, S, O; V, Ni, Mo.

⁴ **Максовиты** - породы, содержащие от 10 до 45 % ШВ, плотные, пелитоморфные; относятся к сапробитумолитовым породам

щелочной среде, а также термообработку с целью дегидратации слюд и перевода других минералов в аморфное состояние, выдерживание в автоклаве, избирательное химическое растворение в кислотах и повторное автоклавирование. В 2000 г. исследована возможность применения МГС-сепарации и индукционного радиорезонансного метода (Скамницкая и др., 2000) с целью получения концентратов с повышенной электропроводностью; электропроводность продуктов обогащения существенно повышается, однако их зольность остается высокой.

Итак, при использовании шунгитов и максовитов, которые генетически относятся к сапробитумолитовым породам (со смешанным ОВ - первично-осадочным, и миграционным), проблема получения концентратов шунгитового вещества не была решена. В том и другом случае основная доля ШВ приходится на органоминеральные соединения, сформированные на коллоидной стадии развития как органического (протошунгитового), так и минерального вещества. В шунгитах и максовитах первичные органо-кремнистые и органо-глинистые гели представлены криптокристаллическим серицитом и кварцем, с которыми ШВ сохраняет химическую связь. Это пленки и глобулы на поверхности колломорфных агрегатов и отдельных кристаллов; в сериците оно также находится в межслоевом пространстве. При дроблении пород связь ШВ и минерального вещества не разрушается, поэтому экспериментальные работы по обогащению шунгитов и максовитов, с использованием весьма тонкого измельчения и флотации, оказались мало эффективными. Более сложные схемы: термоудар, обработка кислотами и автоклавирование в присутствии щелочей, экономически невыгодны, с позиций экологии небезопасны. Кроме того, глубокая химическая обработка влияет на структуру и свойства ШВ.

Таблица 1

Эффективность методов обогащения шунгитов и максовитов

Организация, год исследования	Порода, месторождение, исходная зольность, %	Методы обогащения	Показатели обогащения	
			Выход, %	Выход, %
«Механобр», 1932 г.	Шунгит, Шуньгское, 50 - 66	1. Ручная разборка: фракция >100 мм, 100-50 мм, 50-25 мм.	53 72 20,9	45 45 35
		2. Разделение в тяжелых жидкостях ZnCl и СНВг ₃ классов 50-25 мм, 25-10 мм, 5-0,5 мм а) с плотностью: 1,80-2,0 г/см ³ б) 2,2-2,4 г/см ³ в) измельчение до 200меш.	6 (кл. 50 – 25) 25 (кл. 5 – 0,5)	29,5 - 38,7 80 – 84 25
ГИПХ, 1932 г.	Шунгит, Шуньгское 33,82	3. Флотация (0074 мм): а) основная + 4 перечистки б) обжиг перед флотацией при T = 600 ⁰ C (15 мин)	5,3% менее 5	25,7% 25
		Прокаливание и обработка газообразным хлором 1. T = 600 – 800 ⁰ C 2. T = 1000 ⁰ C	нет данных. нет данных	16,13 11,06
Институт геологии КарНЦ РАН, 1984 г.	Максовит, Зажогинское 66,4	1. Щелочная обработка в автоклаве (кл. 10 – 15 мм, NaOH 150 г/л, T/Ж 1/8, 2 МПа, T = 200 ⁰ C, 20 час.)	нет данных	13,1
		2. То же + кипячение в H ₂ SO ₄ (3 часа)	нет данных	12,8
		3. Термообработка при 1100-1400 ⁰ C (30 мин), затем автоклавирование (10 ч.), кипячение в минеральных кислотах (3 ч.) и повторное автоклавирование(5 ч.)	нет данных	2,5
Институт геологии КарНЦ РАН, 2002 г	Максовит, Зажогинское, Максовское, Подсосонье, Карнаволок	1. Индукционный радиорезонансный метод	17,2 – 8,8	Уменьшается в два раза
		2. МГС-сепарация	около 13	Не меняется

Таблица 2

Химический состав антраксолитов

Тип антраксолита, место отбора образцов (количество)	Влажность, %	Зольность, %	C ^{daf} , %	H ^{daf} , %	N ^{daf} , %	S ^{daf} , %	O ^{daf} , %
Пиронафтоид, Суйсарь (1)	7,7	0,45	98,77	0,25	0,15	0,83 (O+S)	
Тектонафтоид, Шуньга (3)	4,5	1,2	97,53	0,64	0,79	0,33	0,70

Примечание: daf – в расчете на сухое вещество

Предполагается, что проблема получения концентратов ШВ может быть решена путем перехода на битумолитовые породы (песчаники, туфопесчаники, алевролиты, брекчированные доломиты и лидиты), в которых ШВ представлено антраксолитом, т. е. является миграционным и занимает в них либо поровое пространство, либо присутствует в виде цемента брекчий. В этих породах минеральное вещество химически не связано с ШВ, т. е. их разделение возможно уже в процессе дробления. При этом предпочтение следует отдать породам-коллекторам пиронафтоидов. В Карелии подобные породы до настоящего времени вообще не рассматривались как полезное ископаемое, однако их прогнозные ресурсы оцениваются в сотни млн тонн, а содержание в них антраксолита может достигать 15%.

Литература

- Дюккиев Е. Ф., Кондратьева Л. В., Калинин Ю. К. Обогащение шунгитовых пород // Шунгиты – новое углеродистое сырье. Петрозаводск. 1984. С. 99 – 104.
- Оршанский Д. Л.. Разработка технологии изготовления угольных порошков для микрофонов из шунгита // Фонды КарНЦ РАН 1, опись 24,ед.хр. 529. Л. 11 – 64.
- Рождественский Б. А. Хлорирование шунгита // Фонды КарНЦ РАН. Ф. 1, оп. 24, ед. хр. 387.
- 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.
- Яшин П. И. Отчет об испытании обогатимости карельского шунгита // Фонды КарНЦ РАН. Ф. 1, оп. 24, ед. хр. 387.

REGIONAL EXPLORATIONS OF NATURAL STONE IN FINLAND

P. Härmä¹, H. Luodes², O. Selonen²

¹ Geological Survey of Finland (Espoo)

² Geological Survey of Finland (Kuopio)

At the Geological Survey of Finland (GTK), regional explorations of natural stone have been in progress since 1988. The aim has been to explore bedrock outcrops on a certain region to find prospects suitable for natural stone production. Furthermore environmental aspects have been noticed. The work has been carried out jointly with the regional authorities and generally financed by European regional development funding.

Until now the regional explorations of natural stone cover a total of approx. 12 000 bedrock outcrops, covering roughly 30% of Finland's land area. The explorations began from eastern Finland. The aim is to explore the whole Finland by the same methods.

The main method in the regional natural stone exploration is based on a conventional geological mapping. The colour and texture of rock type is very carefully noticed during the exploration. The spacing of fractures are measured or estimated carefully. Different kinds of samples are taken, and also GPR (ground penetrating radar) is used in selected areas.

The exploration has shown that less than 4 % of the bedrock outcrops studied could be suitable for natural stone production. The amount and type of these prospect areas varies in different regions and depends the bedrock geology of the regions. In these areas detailed explorations and more sampling should be done in prospect scale that means detailed mapping along traverses, sampling, GPR, and core drilling.