

DOI: 10.17076/tm13\_11

**УЛЬТРАОСНОВНЫЕ ПОРОДЫ АГАНОЗЕРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ  
ХРОМОВЫХ РУД (ЮЖНАЯ КАРЕЛИЯ) КАК НЕТРАДИЦИОННОЕ  
МАГНИЙСИЛИКАТНОЕ СЫРЬЕ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА НОВЫХ  
КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ**

***Ильина В. П., Фролов П. В.***

*Институт геологии КарНЦ РАН, Петрозаводск*

В аспекте комплексного освоения месторождения полезных ископаемых перспективным считается использование вскрышных пород, имеющих низкую себестоимость. Потенциальными полезными ископаемыми на Аганозерском месторождении, помимо основного – хромовых руд, могут быть магнезиальные ультрамафиты – оливиниты, дуниты, серпентиниты (кемиститы) и пироксениты, объемы которых значительны. Главной отраслью, использующей отходы горнодобывающих предприятий, являются строительная, огнеупорная и керамическая индустрии. Но магнийсиликатные породы в данных отраслях практически не используются, являясь для них

нетрадиционным сырьем. Вместе с тем в настоящее время известны теоретические разработки и возможные области применения магнийсиликатных пород, опубликованные в литературных материалах и патентах. В них отмечается, что магнезиальные силикаты могут быть нетрадиционным сырьем для изготовления различных строительных материалов, в том числе строительной облицовочной керамики, тепло- и звукоизоляционных материалов, пигментов, и способны заменить традиционные виды сырья в изделиях из малокомпонентных шихт.

В работе рассматриваются результаты минералого-технологических исследований дунитов,

серпентинитов, пироксенитов Аганозерского месторождения, выполненных с целью оценки влияния вещественного состава на технологические свойства материалов, что позволит дать предварительную оценку возможного использования их в качестве минерального сырья для керамических и строительных материалов.

#### Методы исследования

О минеральном составе ультрамафитов и об изменении их структуры при термической обработке судили на основании данных полученных с использованием электронного микроскопа VEGA 2 LSH с энергодисперсионным анализатором INCA Energy 350 (Oxford instruments) и рентгенофазового анализа, выполненного на дифрактометре Thermo Scientific ARL X'TRA Powder X-ray Diffraction System на медном излучении ( $\text{Cu K}\alpha = 1.54 \text{ \AA}$ ) в геометрии Брегга-Брентано. Анализ химического состава пород выполнен методом рентгеноспектрального флюоресцентного анализа на приборе ARL Advant X. Термические эффекты изучены методом термографического анализа на синхронном термическом анализаторе STA 449 F1 Jupiter. Определение коэффициента теплопроводности выполнено на измерителе теплопроводности марки ИТЭМ-1М в соответствии с ГОСТ 25499-82 «Породы горные. Метод определения коэффициента теплопроводности». Для анализа гранулометрического состава веществ использован лазерный анализатор частиц марки LS-13320. Все аналитические и лабораторные исследования выполнены в Институте геологии КарНЦ РАН.

#### Обсуждение результатов

**Дуниты.** В Аганозерском блоке Бураковского расслоенного мафит-ультрамафитового массива фиксируются значительные скопления дунитов и оливинитов. Дунитовая подзона ультраосновной зоны (УЗ) серпентинитов центральной части Аганозерского блока по всему разрезу однородна и характеризуется высоким содержанием оливина (88–98%). Содержание  $\text{MgO}$  варьирует в пределах 36.97–46.77 масс. %. Дуниты УЗ на 95–98% состоят из оливина, 0.5–2% хромита и 0–5% интеркумулятивных пироксенов, плагиоклаза и флогопита. Химический состав дунитов приведен в таблице 1 по данным работы [1].

Используемое огнеупорной промышленностью оливиновое сырье не должно интенсивно подвергаться вторичным изменениям и содер-

жание  $\text{MgO}$  должно быть не менее 37%. Дуниты Аганозера обладают высоким содержанием магния, превосходными термоаккумулирующими свойствами, высокой относительной плотностью, стабильным химическим составом, высокой твердостью (6.5–7.0 по шкале Мооса), высокой точкой плавления – 1760 °С. К настоящему времени дуниты не достаточно изучены как высокомагнезиальное сырье.

Таблица 1

#### Химический состав дунитов по разрезу скв. 20, Аганозерский блок, масс. % [1]

Оксиды	919 м	1006 м	1098 м	1180 м	1300 м
$\text{SiO}_2$	40.22	39.48	39.76	38.70	38.20
$\text{TiO}_2$	0.03	0.06	0.11	0.08	0.08
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0.51	0.53	0.53	0.48	0.53
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	1.32	1.45	0.86	2.34	1.59
$\text{FeO}$	7.90	8.05	10.92	11.21	10.54
$\text{MnO}$	0.135	0.094	0.106	0.138	0.173
$\text{MgO}$	46.77	45.40	44.44	43.10	44.25
$\text{CaO}$	0.21	0.50	0.57	0.42	0.48
$\text{Na}_2\text{O}$	0.07	0.05	0.11	0.04	0.04
$\text{K}_2\text{O}$	0.07	0.01	0.02	0.02	0.02
$\text{H}_2\text{O}$	0.31	0.40	0.14	0.24	0.44
ппп	2.09	3.08	1.44	2.33	3.26

Согласно литературным данным и патентам, дуниты широко применяются в огнеупорной и керамической промышленности [2]. Добавление дунита и талька в глину позволяет получить особый кордиерит, стойкий к высоким температурам за счет низкого расширения структуры полученного изделия. На его основе также производятся различные аппараты для химической промышленности, которые имеют высокую термостойкость и менее восприимчивые к перепадам температуры, в отличие от фарфоровых изделий [3, 4]. Дуниты используются как в обожженном, так и сыром виде, в процессе производства огнеупорных материалов вводится обожженный магнезит. Имеются широкие перспективы использования дунита в составе строительных смесей, за счет его активных гидратационных и вяжущих свойств. В частности, оправдывается его применение в производстве цемента, что к тому же значительно снижает затраты на себестоимость смеси [5]. Дуниты нашли применение в металлургической промышленности, для получения огнеупорной составляющей плавильных печей, выдерживая высокие температуры до 1700 °С.

**Серпентиниты.** Верхний горизонт серпентинитов (20–70 м) представлен массивными породами, более глубокие горизонты – рыхлыми разностями (кемиститами). По минеральному и химическому составу массивные разности и кемиститы близки (табл. 2). Кемиститы состоят в основном из серпентина (преимущественно лизардит) – 78 %, кроме того, содержат гидрокарбонаты магния, хлорит, тальк, карбонаты (кальцит, магнезит, сидерит), биотит, магнетит, хромит, сульфиды, гидрогематит.

Кемиститы представляют собой пелитодресвяную массу, образующуюся на завершающей стадии серпентинизации ультраосновных пород. Кемистит представлен алевритами от 0.01 до 0.1 мм, а также обломочными зернами песчаных, дресвяных и щебнистых разновидностей. Установлено, что кемиститы имеют высокое содержание геохимически подвижных форм Mg и являются ценным сырьем для получения высокочистого MgO для металлургии, а также сульфата никеля.

Таблица 2

**Химический состав серпентинитов, мас. %**

Оксиды	Кемистит*	Серпентинит**	Перидотит (пр. А-307)	Массивный серпентинит (пр. А-323)
SiO <sub>2</sub>	32.59–32.91	34.06	40	33.39
TiO <sub>2</sub>	0.02–0.04	0.01	0.14	0.20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1–0.43	0.51	1.42	0.22
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.21–9.8	10.02	10.70	6.31
FeO	2.09–3.78	2.03	3.90	3.51
MnO	0.12–0.14	0.12	0.22	0.13
MgO	37.16–37.83	35.69	28.60	40.42
CaO	0.24–0.47	0.5	4.19	<0.01
Na <sub>2</sub> O	0.03–0.33	0.03	0.27	0.02
K <sub>2</sub> O	0.02–0.03	0.02	0.15	<0.01
H <sub>2</sub> O	–	–	–	1.18
ппп	15.03–17.75	17	9.77	15.69

Примечание: \* вариации концентрации по 60 пробам, \*\* среднее значение по 16 пробам.

В серпентините присутствуют макро- и микроскопически тонкораспыленные включения магнетита, хромита, а по ослабленным зонам, границам срастания в серпентините встреча-

ются карбонаты, реликты оливина, сульфиды. Магнетит находится в виде обломков, уплощенных зерен, микровключений с размерами от 0.5–0.16 мм до 0.05 мм и менее (рис. 1).

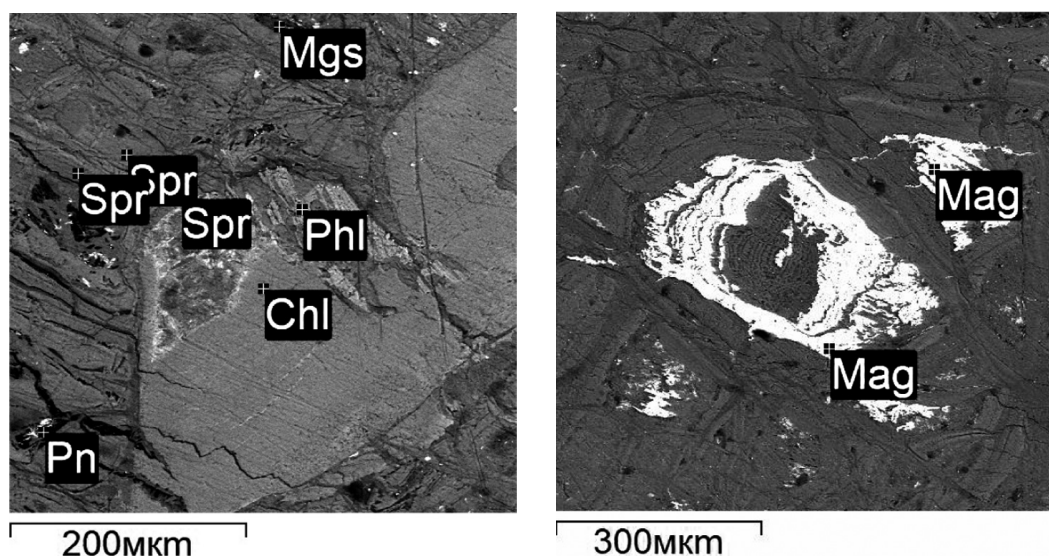


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения микроструктуры серпентинитов Аганозера (проба № 323): Spr – серпентин, Chl – хлорит, Phl – флогопит, Mgs – магнезит, Pn – пентландит, Mag – магнетит

Серпентиниты Карелии как тип промышленной породы изучены недостаточно, но современные геологические данные позволяют прогнозировать широкое распространение этих пород, а тремолит и диопсид, присутствующие в минеральном составе серпентинитов, – это новые промышленные минералы для Карелии. На Аганозерском месторождении хромовых руд выявлены серпентиниты по высокожелезистым и высокомагнезиальным дунитам. Мощность по разрезу 540 и 410 м, соответственно. Серпентиниты и кемиститы (разновидность серпентинизированных ультраосновных пород с Ni и Mg) богаты магнием (36–38 %) и содержат незначительное количество примесей  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0,1–0,5 %) и CaO (0,24–0,5 %).

Исследование поведения кемистита и серпентинита при нагревании до 1000 °С, выполненное на синхронном термическом анализаторе STA 449 F1 Jupiter, показало, что разрушение кристаллической решетки серпентина (лизардита) с одновременным удалением конституционной воды происходит в интервале 600–650 °С. В интервале температур 800–830 °С кристаллизуется форстерит, образующийся при разложении серпентина. Количество форстерита составляет 95 %, присутствует периклаз (5 %) [6].

На основе серпентинитов Аганозерского месторождения разработана сырьевая смесь для изготовления пористого теплоизоляционного материала с низкими показателями теплопроводности и высокой влагостойкостью, что позволяет использовать предлагаемую керамику в качестве теплозащитного материала для тепловых агрегатов и морозильных камер [7]. Методом электронной микроскопии установлено, что основной кристаллической фазой теплоизоляционной керамики является форстерит (71 %) – продукт перекристаллизации серпентина. Рентгенофазовый анализ показал, что, кроме форстерита, присутствуют кварц (5 %), кристобалит (4 %), энстатит (7 %). Количество стеклофазы составляет 13 %.

Формирование пористой структуры теплоизоляционной керамики происходит при обжиге за счет дегидратации химически связанной воды, содержащейся в серпентине, вспучивания жидкого стекла, а также за счет карбонатов и гидрокарбонатов, разлагающихся с выделением  $\text{CO}_2$ . Используемые в шихте природные компоненты, в том числе серпентин, позволяют

получить материал с содержанием форстерита более 70 % и обеспечить высокую прочность. Теплоизоляционная керамика имеет прочность при сжатии 19.94–24.66 Мпа, коэффициент теплопроводности 0.025–0.032 Вт/мК.

Серпентинсодержащие отходы образуются при добыче медно-никелевых руд, магнезита, вермикулита, флогопита и других полезных ископаемых. Они являются широко распространенным вторичным сырьем, утилизация которого является актуальной задачей, как в России, так и в других странах. Серпентиниты находят применение в различных отраслях промышленности, являются перспективным материалом для получения соединений магния, железа, силикатных продуктов [8, 9].

В результате исследований серпентинитов, проведенных совместно с ИХТРЭМС КНЦ РАН, изучена возможность утилизации серпентинизированных ультрамафитов Карело-Кольского региона России путем термоактивации и применения полученного продукта в природоохранных технологиях. Установлено, что трансформация серпентинитов при обжиге сопровождается образованием нескольких термоактивных минералов (форстерит, периклаз, силикат магния), что согласуется с результатами минералогического анализа. Установлена зависимость активности серпентинитов от температуры обжига. Вяжущие свойства серпентинитов обусловлены наличием активной метастабильной фазы, которая обеспечивает получение прочного гранулированного реагента для очистки воды от тяжелых металлов [10] (рис. 2).

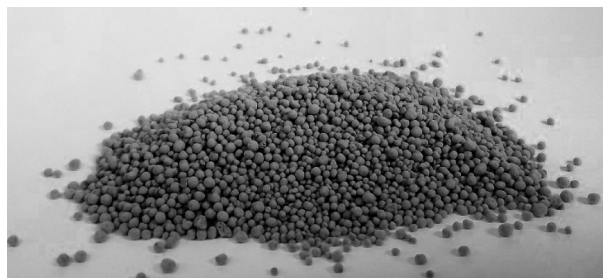


Рис. 2. Гранулированный реагент для очистки воды от тяжелых металлов, полученный на основе серпентинитов

*Пироксениты.* Пироксениты входят в состав переходной зоны (между зоной габброидов и зоной ультраосновных пород – перидотитов и дунитов), мощностью порядка 400 м. Они окаймляют центральную часть Аганозерского блока,



располагаясь по разрезу над серпентинитами, обрамляющими широкой дугой габбро-норитовую синформу месторождения. В таблице 3 приведены химические составы пироксенитов. Для исследования отобраны пробы из пироксенитов коренных выходов (А-308, А-308-г, А-311) и керны скважины № 817 в северной части Аганозерской площади, вмещающих хромитовое оруденение главного хромитового горизонта. Данные породы относятся к Са-Мг пироксенам. По данным микрозондового анализа установлено, что основными минералами пироксенового ряда являются авгит и энстатит, присутствуют оливин и редкие зерна хромита. По данным рентгенофазового и химического анализов, содержание основных минералов в пироксените составляет (проба А-308-г, мас. %): авгита – 67.2, форстерита – 4.3, энстатита – 23.7, серпентина – 4.8.

Таблица 3

**Химический состав пироксенитов  
Аганозерской площади, мас. %**

Оксиды	А-308	А-308-г	А-311	817
SiO <sub>2</sub>	50.50	49.80	47.40	50.63
TiO <sub>2</sub>	0.26	0.28	0.27	0.27
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.50	1.05	1.57	3.24
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.90	2.13	4.28	7.50
FeO	4.59	4.88	4.17	5.89
MnO	0.163	0.146	0.183	0.157
MgO	21.80	23.37	22.54	18.00
CaO	15.30	14.21	12.05	14.90
Na <sub>2</sub> O	0.37	0.33	0.35	0.60
K <sub>2</sub> O	<0.01	<0.01	<0.02	<0.07
H <sub>2</sub> O	0.47	0.35	1.14	0.26
П.п.п.	2.51	2.85	5.06	4.03

Нами была исследована возможность получения керамики с авгитовой кристаллической фазой на основе пироксенитов. Для этого использовались следующие сырьевые материалы: пироксенит (проба 308-г), стеклобой и глина Ивинского месторождения Карелии. В составах опытных масс изменяли содержание пироксенита и глины от 10 до 70%, а количество стеклобоя оставалось постоянным – 20%. Основной кристаллической фазой керамики, по данным РФА, является авгит. Кроме авгита (55–65%) в керамике содержится форстерит (20–21%), кристобалит (2–3%), гематит

(4–5%), стеклофаза (7–8.5%). В результате изучения влияния добавки пироксенита к легкоплавкой глине установлена оптимальная температура обжига 1100–1150 °С. Показатели водопоглощения (не более 16%), усадки (не более 6%), механической прочности (9–10 Мпа) соответствуют требованиям ГОСТ 6141-91 для облицовочной плитки [11].

Представляет интерес также использование пироксенитов Аганозерской площади для получения кермических пигментов. Были проведены соответствующие технологические эксперименты и изучена особенность образования в пигментах кристаллических фаз. Рентгенофазовый анализ показал, что при обжиге (850 °С, 1200 °С) шихты пигмента происходит формирование новых кристаллических фаз. Минеральный состав пигментов по данным рентгенофазового анализа приведен в таблице 4.

Таблица 4

**Минеральный состав пигмента  
при 1200 °С и 850 °С, %**

Минерал	№ 1		№ 2		№ 3	
	1200	850	1200	850	1200	850
Диопсид	70	81	72	68	93	92
Магнезиоферрит	7	6	14	15	7	8
Форстерит	–	13	14	16	–	–
Клинопироксен	13	–	–	–	–	–
Грюнерит	8	–	–	–	–	–
Якобсит	2	–	–	–	–	–

Основные кристаллические фазы пигментов – диопсид и минералы группы шпинели: магнезиоферрит (MgFe<sub>2</sub><sup>3+</sup>O<sub>4</sub>), якобсит (Mn<sup>2+</sup>Fe<sub>2</sub><sup>3+</sup>O<sub>4</sub>), грюнерит – магний-железо-марганцевый амфибол. Якобсит образуется при замещении Mn на Mg, магнезиоферрит при замещении Mg на Fe<sup>2+</sup>. Уменьшение количества MgO в пигменте (по результатам микроанализа), по сравнению с исходным его количеством в пироксените, свидетельствует об изоморфном замещении Mg.

В мелкодисперсных пигментах основной является фракция с размером частиц менее 50 мкм. Измельчение готового пигмента в течение 30 мин в шаровой мельнице обеспечивает получение продукта дисперсностью частиц шпинели размером 4–9 мкм (рис. 3).

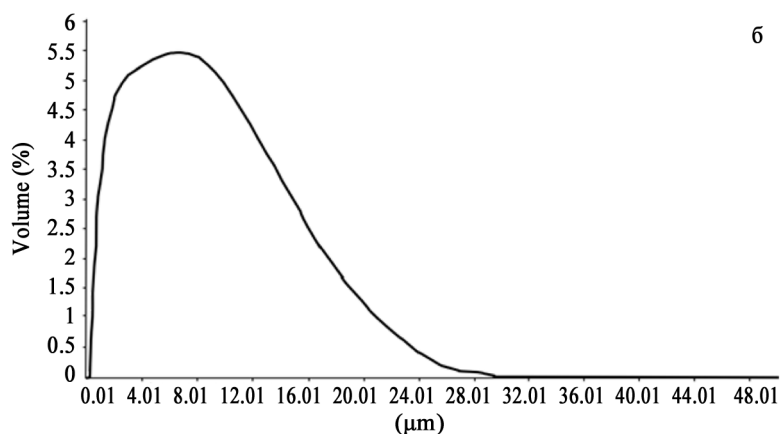
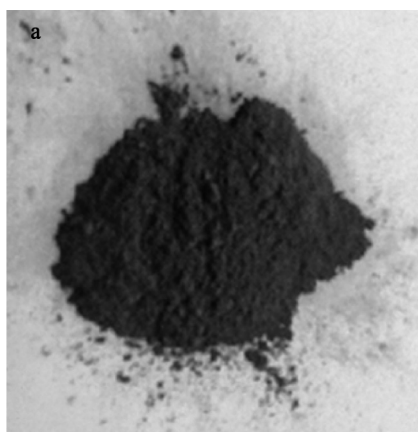


Рис. 3. Пигмент на основе пироксенита и его гранулометрический состав

### Выводы

Ультрамафиты Аганозерского месторождения хромовых руд представляют практический интерес как высокомагнезиальное сырье для использования в промышленности. Дуниты, благодаря отсутствию химически связанной воды, являются наиболее ценным сырьем для производства форстеритовых огнеупоров. Серпентиниты и кемиститы могут найти применение в качестве сырья для получения пористого теплоизоляционного материала, разных видов керамики, антифрикционных покрытий металлов. На основе пироксенитов разработаны составы малоусадочных облицовочных и фасадных плиток с высокой прочностью

и керамического пигмента. Технологичность и экономическая эффективность разработанных керамических материалов на основе высокомагнезиальных пород и промышленных минералов Карелии обусловлены снижением энергозатрат и упрощением технологического процесса. Кроме того, практическое использование местных видов минерального сырья позволит расширить сырьевую базу для получения различных видов огнеупоров и технической керамики.

*Финансовое обеспечение исследований осуществлялось из средств федерального бюджета на выполнение государственного задания Института геологии КарНЦ РАН.*

### ЛИТЕРАТУРА

1. Лавров М. М., Голубев А. И., Трофимов Н. Н. Геохимия и рудоносность Бураковского расслоенного интрузива // Геология и полезные ископаемые Карелии. Вып. 7. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2004. С. 75–92.
2. Harben P. W., Bates R. L., Geology and World deposits. Industrial Minerals Division, Metal Bulletin Plc, London, 1984. 312 p.
3. Goldschmidt V. M. The Principles of Distribution of Chemical Elements in Minerals and Rocks // The Seventh Hugo Muller Lecture delivered before the Chemical Society on March 17<sup>th</sup>, 1937. Journal of the Chemical Society (2). 1937. P. 655–673.
4. Вакалова Т. В., Говорова Л. П. и др. Структурно-фазовые изменения при нагревании дунитовых пород Северного Урала. Новые огнеупоры, 2016. № 2. С. 6–11.
5. Ильина В. П., Попова Т. В., Фролов П. В. Высокомагнезиальное сырье Карелии и перспективы его использования // Геология и полезные ископаемые Карелии. Вып. 14. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2011. С. 190–196.
6. Патент № 2497774 РФ, МПК С04В 28/26. Сырьевая смесь для изготовления пористого теп-

- лоизоляционного материала / Ильина В. П., Щипцов В. В. Фролов П. В. Заявитель: Учреждение Российской академии наук Институт геологии Карельского научного центра Российской академии наук. Заявка № 2012119405, заявл. 11.05.2012, опубл. 10.11.2013. Бюл. № 31.
7. Седельникова М. Б., Погребенков В. М. Получение керамических пигментов со структурами волластонита и диопсида с использованием нефелинового шлама // Стекло и керамика, 2007. № 10. С. 28–30.
8. Патент № 2337889 РФ, МПК С03С 1/04. Шихта для получения пигмента желто-коричневого цвета. Авторы: Седельникова М. Б., Погребенкова Т. В. Патентообладатель: Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования Томский политехнический университет. Опубл. 10.11.2008. Бюл. № 31.
9. Патент № 2269553 РФ, МПК С09С 1/00, С01В 25/26. Неорганический пигмент на основе пироксенов и способ его получения. Авторы: Радишевская Н. И., Егорова Л. А., Чапская А. Ю., Егорова Е. Ю., Верещагин В. И. Патентообладатель: Томский политехнический университет. Томский научный центр СО РАН. Опубл. 10.02.2006. Бюл. № 4.

10. Ilyina V. P., Frolov P. V., Klimovskaya E. E., Tkacheva S. G., Shekov V. A. Karelia's talc-bearing rocks, their properties and possible application (exemplified by the Kallievo-Murennanvaara deposit) // Conference proceedings of 17th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM2017. 29 June – 5 July, 2017, Albena, Bulgaria. Volume 17, Issue 13. P. 479–486.
11. Ilyina V. P., Inina I. S., Frolov P. V. Ceramic Mix Based on Pyroxenite and Low-Melting Clay // Glass and Ceramics, 2017. V. 73. № 9–10. C. 365–368.