

Р. ПАЛВАДРЕ, К. УТСАЛ, В. АХЕЛИК, Ю. ХАЛДНА

**ИССЛЕДОВАНИЕ МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА
ГРАПТОЛИТОВОГО АРГИЛЛИТА ЭСТОНИИ**

На северном побережье Эстонии, от п-ва Палдиски на западе до г. Нарва на востоке, а также в Ленинградской, Новгородской и Вологодской областях залегает толща темно-коричневых аргиллитов, которая относится к пакерортскому и цератописигиевому горизонтам нижнего ордовика [1]. По тонкой сланцеватости и содержанию остатков граптолитов *Dictyoneta* эти аргиллиты получили название диктионемовые сланцы.

Анализ минеральной части диктионемовых сланцев месторождения Маарду показал, что они обладают алевропелитовой структурой и сланцевой текстурой, а также дал некоторые сведения об их вещественном составе [2]. Более детальные минералогические исследования аргиллита начаты в связи с разработкой новых методов подготовки образцов аргиллита для рентгеновского и электронно-микроскопического изучения [3]. Так, определен минеральный состав отдельных гранулометрических фракций аргиллита месторождения Тоолсе, выделенных центрифугированием и отмучиванием. Полученные данные могут быть использованы для изучения распределения и парагенезиса минералов и элементов.

Цель данного исследования — определение минерального состава разделенных на фракции аргиллитов из двух разных месторождений. Для решения этой задачи в Институте химии АН ЭССР разработан метод фракционирования диктионемового сланца (работы начаты под руководством Р. Коха [4]), основанный на комбинированном применении процессов гидроциклонирования и флотации (рис. 1, 2). В качестве исходного материала были использованы диктионемовые сланцы Маардуского (образцы доставлены с IV участка фосфоритного карьера) и Тоолсеского (средние пробы из кернов буровых скважин получены в дробильном виде от Управления геологии ЭССР) месторождений. Пробы дробили сухим способом до крупности 3 мм, а затем измельчали мокрым способом в вибро- или центробежно-отражательной мельницах. Так как в диктионемовом сланце пирит и органическое вещество (ОВ) находятся главным образом в тонкодисперсном состоянии, то для их удовлетворительного раскрытия необходимо измельчать сланец до крупности менее 0,05 мм.

Измельченный материал подвергают гидроциклонированию, при котором более легкие фракции (ОВ, гидрослюда) идут в слив, а тяжелые (пирит, кварц) — в пески. В зависимости от исходного материала представленные на рис. 1, 2 схемы фракционирования сланцев имеют определенные различия. В маардуском диктионемовом сланце пирит находится в тонкодисперсном виде, и для его отделения от ОВ применяется трехкратное гидроциклонирование первоначального слива. Для тоолсеского сланца, напротив, характерно весьма тонкое взаимопроращение органической и минеральной частей сланца, поэтому для выделения из него ОВ требуется дополнительное гидроциклонирование песков (в пески удаляется до 87% пирита).

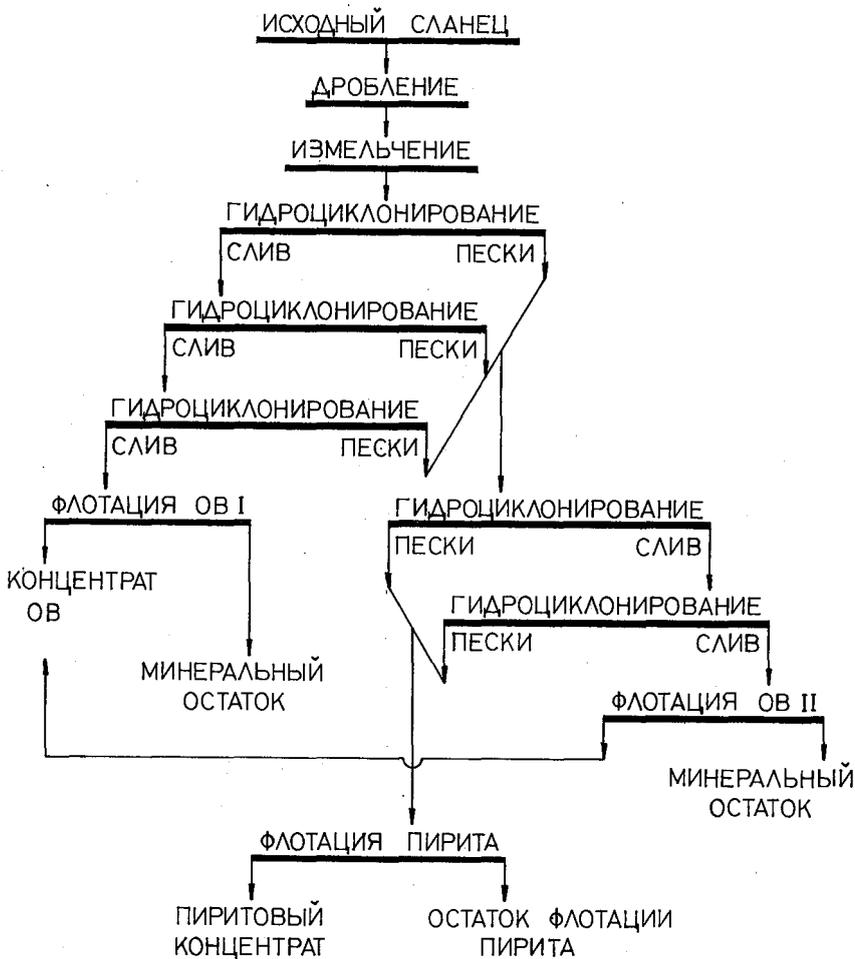


Рис. 1
 Схема фракционирования диктионемового сланца Маардуского месторождения

Обогащенные ОВ сливы после гидроциклонирований исходного материала и песков подвергают флотации, в результате которой получают концентрат ОВ (~60%). Пески с повышенным содержанием пирита также подвергают флотации для выделения пиритового концентрата (~30% FeS₂). В тоолеском диктионемовом сланце часть пирита находится в виде конкреций, поэтому уже на первом этапе флотации выделяется практически чистый пирит.

Определяли минеральный и химический состав следующих фракций (см. рис. 1, 2): слива гидроциклонирования, концентрата ОВ, минерального остатка, чистого пирита, пиритового концентрата и остатка флотации пирита. Рентгеновские исследования указанных образцов проводили в кабинете минералогии Тартуского государственного университета под руководством К. Утсала. Использовали дифрактометры ДРОН-05 и УРС-50ИМ со сцинтилляционными счетчиками типа БДС-6 и БДС-8. При дифрактометрическом анализе применяли отфильтрованное Fe_K-излучение. Для получения максимальной информации дифрактограммы снимали в пределах углов 1—45°. Режим дифрактометров: напряжение на рентгеновской трубке 27 кВ, сила анодного тока 13 Ма. Скорость счетчика 2°/мин, движения диаграммной ленты 600 мм/ч. Диапазон чувствительности 200 или 400 имп/с при постоянном времени 5 и 10 с. Дифрактограммы указанных фракций диктионемовых сланцев Маардуского месторождения представлены на рис. 3, Тоолеского — на рис. 4, 5.

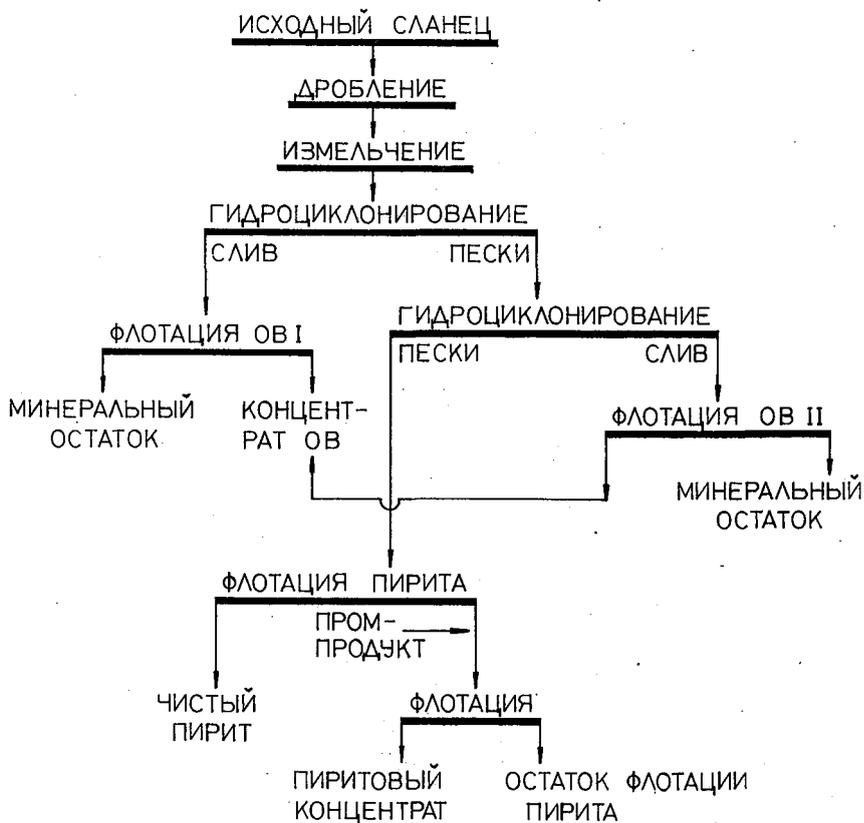


Рис. 2.
Схема фракционирования диктионемового сланца Тоолеского месторождения

На дифрактограмме исходного сланца Маардуского месторождения (рис. 3, а), видны сильные рефлексы кварца, полевых шпатов и гидрослюда и слабые рефлексы пирита. Кроме гидрослюда среди глинистых минералов во фракции меньше 1 мкм присутствуют смешаннослойный минерал монтмориллонит-гидрослюда и хлорит. Острый пик с $d \approx 10,0 \text{ \AA}$ показывает, что в образце имеются и слюдяные минералы мусковитового ряда ($d_{060} 1,501 \text{ \AA}$). Слабо выраженный диффузный максимум с d в пределах от 4,2 до 3,3 \AA указывает на присутствие ОВ и неорганической рентгенаморфной фазы. Последняя отдельно не определялась и в таблице приведена вместе с гидрослюдой.

На дифрактограмме золы, полученной после прокаливании маардуского диктионемового сланца при температуре 800°C до постоянного веса (рис. 3, б), видны сильные рефлексы кварца и полевых шпатов. Глинистые минералы представлены гидрослюдой. Хорошо видны ее базальные рефлексы с d 9,96, 5,00, 3,33 и 2,011 \AA . За счет пирита образовался гематит с характерными рефлексами с d 2,693, 2,512, 1,838, 1,693, 1,595 и 1,482 \AA . О возможном присутствии пирита свидетельствует и слабый рефлекс с d 1,628 \AA .

На дифрактограмме концентрата ОВ сланца Маардуского месторождения (рис. 3, в) виден диффузный максимум с $d \approx 4,2 \text{ \AA}$, обусловленный ОВ. Минеральные компоненты представлены кварцем (d 4,25, 3,34, 1,818, 1,539 \AA и др.) и полевыми шпатами (6,58, 3,78, 3,24, 2,898 \AA и др.). Глинистые минералы характеризуются базальными рефлексами с d 10,0 (гидрослюда) и 7,07 \AA (хлорит). На дифрактограмме хорошо видны все характерные рефлексы пирита с d 3,13, 2,707, 2,424, 2,202, 1,917, 1,633 \AA и др. По рефлексам с d 1,750 и 1,598 \AA предполагается присутствие марказита.

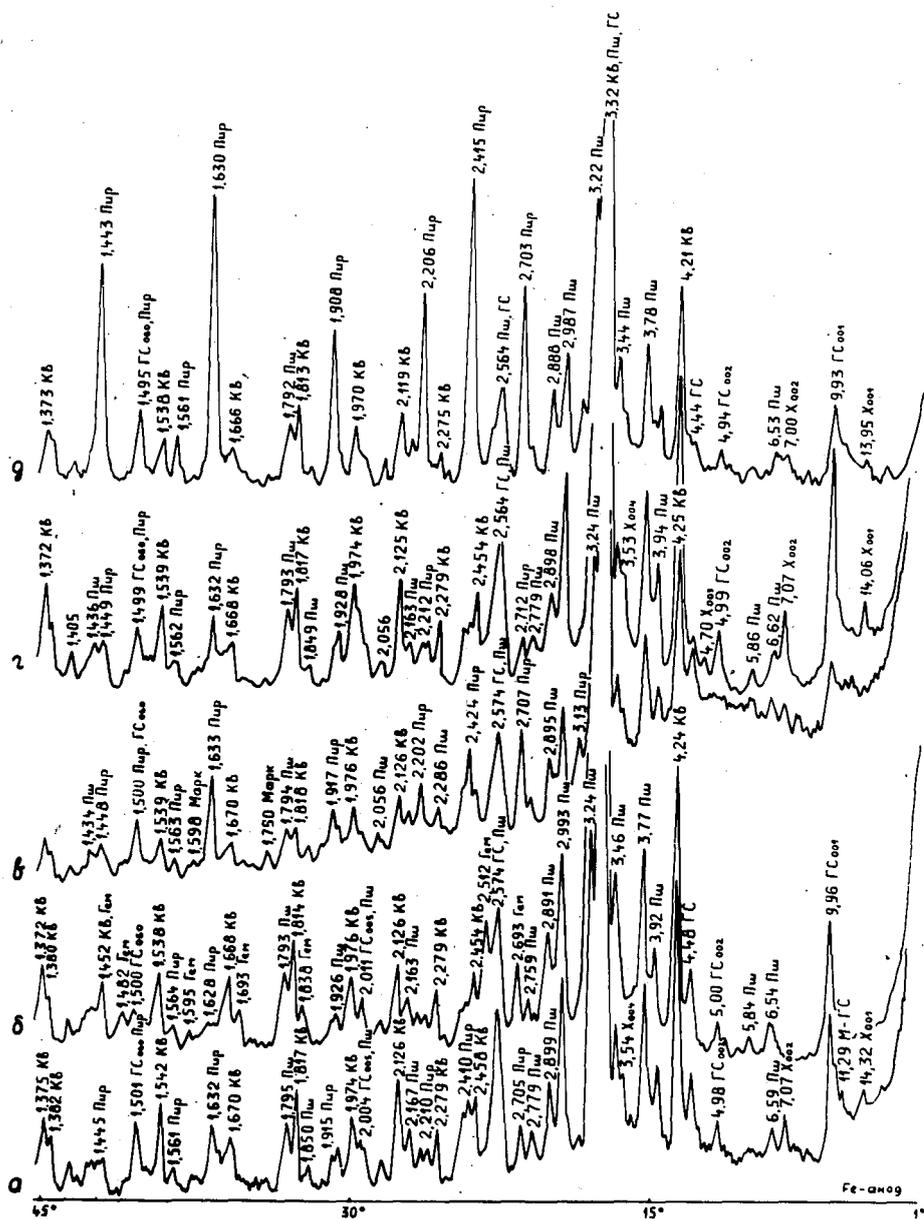


Рис. 3.
 Дифрактограммы фракций диктионемового сланца Маардуского месторождения: а — исходный сланец, б — зола сланца, в — концентрат ОВ, г — минеральный остаток, д — пиритовый концентрат.

Условные сокращения названий минералов здесь и на рис. 4, 5: Гем — гематит, Ги — гипс, ГС — гидрослюда, До — доломит, Кв — кварц, Марк — марказит, М-ГС — монтмориллонит-гидрослюда, Пир — пирит, Пш — полевые шпаты, Х — хлорит, Яр — ярзит. Для глинистых минералов ГС и Х обычно указаны порядки базальных рефлексов ГС₀₀₁, ГС₀₀₂ и небазального рефлекса ГС₀₆₀, по которому определяется, что гидрослюда является диоктаэдрическим минералом

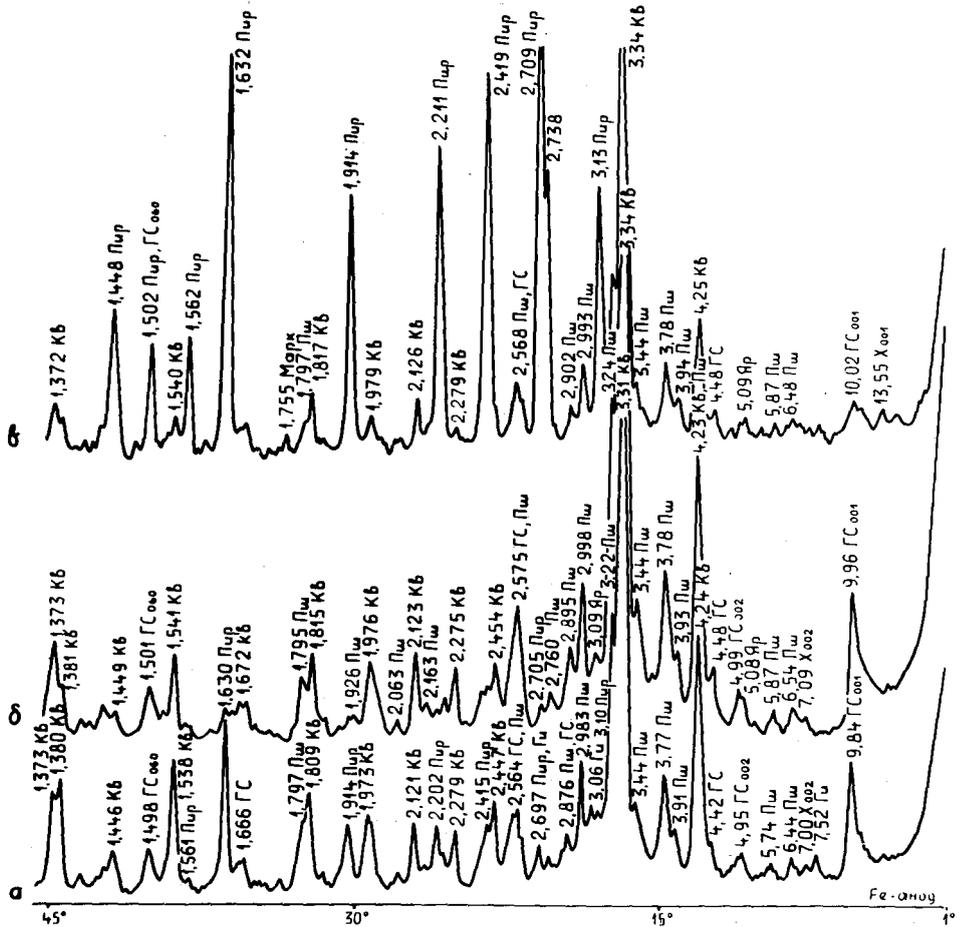


Рис. 4

Дифрактограммы фракций диктионемового сланца Тоолсеского месторождения: а — исходный сланец, б — минеральный остаток, в — пиритовый концентрат

На дифрактограмме минерального остатка флотации сланца Маардуского месторождения (рис. 3, г) проявляются сильные базальные рефлексы гидрослюды и слюды мусковитового ряда с d 10,0, 4,99, 3,33 и небазальные рефлексы с d 4,44, 2,564 и 1,499 Å. Хлорит определяется по базальным рефлексам первого—третьего порядка — d 14,06, 7,07 и 4,70 Å; для кварца характерны рефлексы с d 4,25, 3,34, 2,454, 2,125, 1,817, 1,539, 1,372 Å и др. Полевые шпаты представлены сильными рефлексами (d 3,24, 3,94, 3,78 и 2,987 Å) и многими слабыми. Пирит устанавливается по слабым рефлексам с d 2,712 и более сильным с d 1,632 Å. Остальные рефлексы очень слабые, так как количество пирита в образце меньше 3%.

На дифрактограмме пиритового концентрата (Маардуское месторождение) (рис. 3, д) проявляются сильные рефлексы пирита с d 2,703, 2,415, 2,206, 1,908, 1,630, 1,443 Å и др.; кварц устанавливается по характерным рефлексам с d 4,21, 3,34, 1,813 и 1,373 Å; для полевых шпатов характерны рефлексы с d 6,53, 3,78, 3,22, 2,987 Å и др. Глинистые минералы представлены гидрослюдой с характерным базальным рефлексом 001 (d 9,93 Å) и небазальным 020 (4,44 Å), небольшие рефлексы с d 13,95 и 7,00 Å относятся к хлориту.

На дифрактограмме исходного сланца Тоолсеского месторождения (рис. 4, а) проявляются интенсивные рефлексы кварца (d 4,24, 3,31, 1,809, 1,538 и 1,380 Å) и менее интенсивные рефлексы полевых шпатов

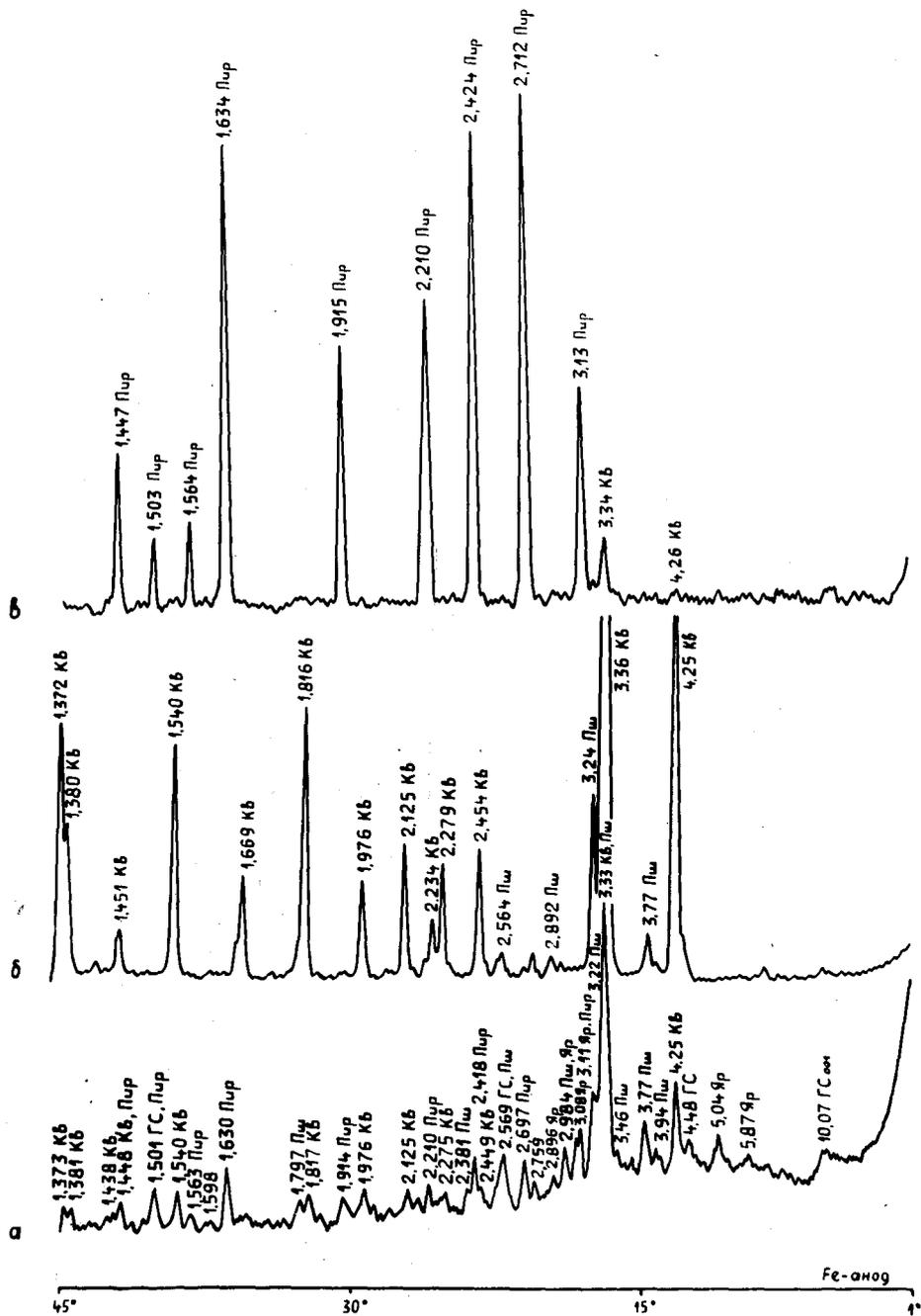


Рис. 5.

Дифрактограммы фракций диктионемового сланца Тоолсеского месторождения: а — концентрат ОВ, б — остаток флотации пирита, в — чистый пирит

(6,44, 3,77, 3,22 и 2,983 Å). Слюдистые минералы глины определяются по рефлексам с d 10,53 (монтмориллонит-гидрослюда) и 9,84 Å (слюда мусковитового ряда и гидрослюда). Едва заметен рефлекс хлорита с d 7,00 Å. Характерный рефлекс пирита с d 1,630 Å аномально высок вследствие случайной преимущественной ориентации его кристаллов. В виде примеси в образце присутствует гипс — d 7,52 Å.

На дифрактограмме минерального остатка (рис. 4, б) доминируют рефлексы кварца (d 4,23, 3,34, 1,815, 1,541, 1,373 Å) и полевых шпатов (6,54, 5,87, 3,78, 3,24, 2,998 Å и др.); хорошо видны базальный рефлекс

Минеральный состав фракций диктионемового сланца Тоолсеского и Маардуского месторождений, %

| Фракция | Кварц | Полевые шпаты | Гидро-слюда | Хлорит | Пирит | Гипс | Ярозит | Доломит | ОВ |
|--------------------------|-------|---------------|-------------|--------|-------|------|--------|---------|------|
| Тоолсеское месторождение | | | | | | | | | |
| Исходный сланец | 26,7 | 21,1 | 26,7 | — | 10,1 | 0,9 | — | — | 14,5 |
| Слив гидроциклонирования | 19,8 | 18,9 | 27,3 | 2,4 | 1,0 | 1,7 | 8,0 | — | 20,7 |
| Концентрат | 11,8 | 9,5 | 12,6 | — | 1,6 | — | 6,7 | — | 57,8 |
| Минеральный остаток | 30,1 | 27,1 | 33,8 | 2,5 | 2,3 | — | — | — | 4,2 |
| Чистый пирит | 4,0 | 3,3 | — | — | 91,6 | — | — | 1,1 | — |
| Пиритовый концентрат | 15,1 | 10,5 | 7,6 | 1,7 | 33,7 | — | — | — | 31,4 |
| Остаток флотации пирита | 88,5 | 11,5 | — | — | — | — | — | — | — |
| Маардуское месторождение | | | | | | | | | |
| Исходный сланец | 23,4 | 22,4 | 29,3 | 4,9 | 4,4 | — | — | — | 15,6 |
| Слив гидроциклонирования | 20,0 | 22,6 | 30,1 | 3,0 | 2,5 | — | — | — | 21,8 |
| Концентрат ОВ | 11,2 | 10,1 | 13,2 | 1,6 | 1,7 | — | — | — | 62,2 |
| Минеральный остаток | 22,3 | 29,2 | 36,2 | 7,5 | 2,8 | — | — | — | 2,0 |
| Пиритовый концентрат | 21,2 | 18,9 | 18,1 | 2,6 | 23,8 | — | — | — | 15,4 |
| Остаток флотации пирита | 34,3 | 29,9 | 19,3 | 2,6 | 1,8 | — | — | — | 12,1 |

первого порядка гидрослюда (*d* 5,96 А) и небазальные рефлексы с *d* 4,48, 2,575 и 1,501 А; хлорит установлен по слабому рефлексу с *d* 7,09, а пирит — по рефлексам с *d* 2,705 и 1,630 А. По слабым рефлексам с *d* 5,08 и 3,09 можно предположить, что в образце присутствует ярозит.

На дифрактограмме пиритового концентрата Тоолсеского месторождения (рис. 4, в) видны все характерные рефлексы пирита с *d* 3,13, 2,709, 2,419, 2,211, 1,914, 1,632 А и др. Очень слабый рефлекс с *d* 1,755 А относится, по-видимому, к марказиту. Хорошо видны характерные рефлексы кварца с *d* 4,26, 3,34, 1,817, 1,540, 1,372 и полевых шпатов с

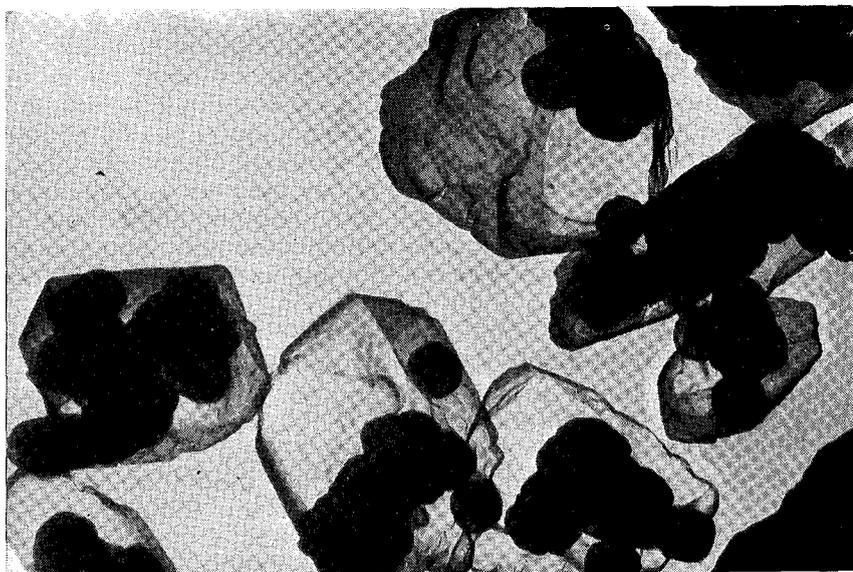


Рис. 6
Электронномикроскопический снимок граптолитового аргиллита (из скважины около Вийтна). Увеличение 40 000 \times . Угольный реплик

d 6,48, 3,78, 3,24, 2,993 Å и др. Глинистые минералы представлены гидрослюдой (d 10,02 Å) и хлоритом (13,55 Å). Количественные соотношения отдельных минералов приведены в таблице.

На дифрактограмме концентрата ОВ (57,8%) сланца Тоолсеского месторождения (рис. 5, а) самый интенсивный рефлекс с d 3,33 Å относится к кварцу, но на этот рефлекс накладывается рефлекс третьего порядка гидрослюды и полевых шпатов. Интересен ярозит (продукт выветривания сернистых соединений железа) $KFe_3(OH)_6(SO_4)_2$, который определяется по рефлексам с d 5,87, 5,04, 3,11 и 3,08 Å. Присутствие пирита установлено по многим рефлексам (d 2,697, 2,418, 2,210, 1,914, 1,630 Å и др.), слабый и широкий рефлекс с d 10,07 принадлежит гидрослюде. Диффузный максимум при $\Theta \approx 15^\circ$ указывает на присутствие в образце аморфных фаз в виде керогена и неорганического некристаллического компонента. Высокий фон при $\Theta \approx 45^\circ$ указывает, что концентрат ОВ, наряду с пиритом и ярозитом, содержит, по-видимому, и коллоидные окислы железа.

Для более наглядной иллюстрации интенсивностей рефлексов пирита чистый пирит Тоолсеского месторождения характеризуется дифрактограммой с заниженным фоном (рис. 5, в). В виде примеси присутствует кварц (d 4,26 и 3,34 Å). На дифрактограмме остатка флотации этого пирита (рис. 5, б) видны все характерные рефлекссы кварца. Полевые шпаты определяют по рефлексам с d 3,77, 3,24, 2,990, 2,892 и 2,564 Å. На рис. 6 представлен электронномикроскопический снимок аргиллита, где видны черные шарики керогена, пластинки полевых шпатов и зерна кварца.

Легкие фракции диктионемового сланца характеризуются повышенным содержанием гидрослюды и ОВ и пониженным — кварца, полевых шпатов и пирита (таблица). В слив гидроциклонирования удаляется основное количество хлорита, а для сланца Тоолсеского месторождения в сливе наблюдается и присутствие ярозита. В процессе флотации ярозит выделяется в концентрат ОВ, а хлорит остается в минеральном остатке. Минеральный остаток флотации ОВ состоит главным образом из гидрослюды, полевых шпатов и тонкодисперсного кварца, в нем наблюдается и повышенное содержание хлорита. Тяжелые фракции диктионемового сланца — пирит, пиритовый концентрат и остаток флотации пирита

— характеризуются повышенным содержанием пирита и кварца, а фракции сланца Маардуского месторождения — еще и полевых шпатов.

Данные о минеральном составе фракций свидетельствуют об определенных различиях между аргиллитами месторождений Тоолсе и Маарду. В тоолсеском диктионемовом сланце часть пирита (до 30%) находится в виде конкреций и макрокристаллов, которые в процессе дробления и измельчения полностью раскрываются, за счет чего в последующей флотации пирит выделяется в концентрат. Содержание в нем пирита составляет 91,6% (наблюдается также присутствие небольших количеств кварца, полевых шпатов и доломита). Другая часть пирита — рассеянный пирит — сильно связана с ОВ и тонкодисперсным кварцем, поэтому отъединение пирита от последних происходит неполно, что подтверждается минеральным составом пиритового концентрата (таблица).

Для маардуского диктионемового сланца по сравнению с тоолсеским сланцем характерны присутствие пирита в более тонкодисперсном виде и весьма тонкое взаимопрорастание пирита с ОВ и с минеральной частью сланца, главные компоненты которой — кварц, полевые шпаты и гидрослюда. Кварц в маардуском диктионемовом сланце также находится в более тонкодисперсном и рассеянном виде. В процессе флотации из сланца Тоолсеского месторождения в остаток выделяется практически чистый кварц (содержание 88,5%), а в маардуском остатке флотации пирита, кроме кварца (34,3%), значительную часть составляют полевые шпаты (29,9%) и гидрослюда (19,3%).

Итак, аргиллиты средней части Северной Эстонии (Маарду) характеризуются по сравнению с аргиллитами Восточной Эстонии (Тоолсе) меньшим содержанием пирита и кварца, присутствием последних в более рассеянном виде и большим содержанием гидрослюды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мингареев Р. Ш., Тучков И. И. Эксплуатация месторождений битумов и горючих сланцев. М., 1980, с. 213—223.
2. Кординов А. А. Минералогическая характеристика диктионемовых сланцев Маардуского месторождения. — Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-мат. и техн. н., 1962, 11, № 1, 67—72.
3. Утсал К., Кивимяги Э., Утсал В. О методике исследования и минералогии граптолитового аргиллита Эстонии. — Учен. зап. Тартуского гос. ун-та, 1982, вып. 527. Труды по геологии VIII, 116—125.
4. Кох Р. П., Ахелик В. Р., Китсник А. А., Киррет О. Г. Способ обогащения полезных ископаемых. Авт. свид. СССР № 560639. — Бюл. изобрет., 1977, № 21.

*Институт химии
Академии наук Эстонской ССР
г. Таллин*

Тартуский государственный университет

*Представил А. Раукас
Поступила в редакцию
15. 09. 1983*

R. PALVADRE, K. UTSAL, V. AHELIK, Ü. HALDNA

INVESTIGATION OF THE MINERAL COMPOSITION OF ESTONIAN GRAPTOLITIC ARGILLITE

The mineral composition of different fractions of North-Estonian graptolitic argillite (dictyonema shale) is presented. The argillite fractionation was carried out by using the combined processes of flotation and hydrocycloning. As a result, the following fractions were separated: organic matter concentrates, pyrite, clays, and some products in which organic matter, pyrite and clays are closely associated with each other. That kind of fractionation has enabled us to investigate the distribution and paragenesis of minerals and elements present in argillites.

*Academy of Sciences of the Estonian SSR,
Institute of Chemistry
Tallinn*