

УДК 541.1

*В.А. Рафиенко***О МЕХАНИЗМЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ СУЛЬФИДОВ
ИЗ ШУНГИТОВЫХ ПОРОД**

Шунгитовые породы Зажогинского месторождения – это весьма специфичные природные минеральные образования, состоящие в основном из органического углеродистого вещества, внутри которого равномерно распределены тонкодисперсные частицы кремнезёма. Кроме того, в породе присутствуют примеси в виде карбонатов, силикатов, алюмосиликатов и др. Эти породы обладают высокой прочностью, плотностью, химической стойкостью и электропроводностью. В окислительно-восстановительных реакциях шунгитовая порода очень активна, особенно при высоких температурах, что даёт возможность её широкого применения в металлургии железа и цветных металлов.

Кроме того, в исходной породе имеется большое количество других составляющих, таких как железосодержащие минералы, в виде сульфидов железа, меди и т.д., которые формируют в процессе передела кислотную среду, отрицательно влияющую на последующее применение при получении новых технологических продуктов.

Планируется, что основным потребителем тонкодисперсных шунгитовых продуктов должна быть резинотехническая промышленность, в которой шунгитовые продукты используются в качестве наполнителя резин заменяемые в настоящее время технический углерод и белую сажу. Однако при применении кислых шунгитовых продуктов

в РТИ возрастает время вулканизации резин за счёт кислотности шунгитовых продуктов. Так, при замене белой сажи на шунгитовый продукт возрастает время вулканизации примерно на 6%, что недопустимо. Для снижения кислотных свойств были дополнительно введены щелочные наполнители: сода, карбонат кальция, тальк, которые позволили снизить кислотные свойства шунгитовых наполнителей, однако влияние дополнительных добавок – модификаторов, отрицательно сказывается на качестве производимых протекторных резин. Поэтому возникла задача разработать технологию по удалению кислотных свойств шунгитовых продуктов.

При производстве шунгитовых продуктов кислотная среда уже формируется в процессе дробления, классификации и тонкого измельчения. При этом рН водной вытяжки шунгитовых продуктов колеблется от 3 до 6. Увеличение кислотности, то есть, снижение рН связано с содержанием серосодержащих составляющих минералов в виде элементной серы и сульфидов, которая в процессе переработки быстро окисляется под действием кислорода воздуха и других газов, находящихся в окружающей среде.

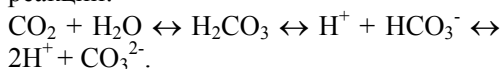
Основным источником процесса выщелачивания серосодержащих минералов и сульфидов их шунгитовых пород является исходная вода, причём химический состав этой воды и растворённых в ней газов, таких как угольная кислота,

кислород, сероводород и другие, имеют самое существенное влияние на процесс выщелачивания серосодержащих соединений и сульфидов, которые находятся в определённом физико-химическом равновесии.

Обычно исходная вода, поступающая на выщелачивание, имеет сложный химический состав, в котором концентрация водородных ионов может значительно меняться, создавая всё новые и новые химические взаимодействия, т.е. проходит сложный процесс окислительно-восстановительных реакций. В исходной воде, кроме химических элементов присутствует большое количество растворённых газов в виде: O_2 , N , CO , CO_2 , HCO_2 , H_2S , S , SO_2 , SO_3 , которые в процессе выщелачивания могут оказывать как положительное, так и отрицательное воздействие на процесс выщелачивания. Их состав и количество меняется в зависимости от значения pH среды.

Остановимся на основных газах, присутствующих в исходной воде, и рассмотрим их роль в процессе кислотного взаимодействия при выщелачивании. Наиболее широко растворимы в воде углекислотные соединения в виде газов и растворённых ионов, состав этих газов и ионов в зависимости от pH среды весьма резко меняется, т.е. угольная кислота может быть представлена в виде газа CO_2 и недиссоциированных молекул угольной кислоты в виде H_2CO_3 . Она также может присутствовать в других разновидностях в виде и полусвязанной угольной кислоты HCO_3^- . Кроме того, углекислотные соединения могут присутствовать в виде связанной угольной кислоты, имея карбонатный ион CO_3^{2-} . Все эти формы угольной кислоты в зависимости от pH среды находятся в определённом динамическом равнове-

сии, которое можно представить в виде реакции:



Эти соотношения в общей химии известны и могут быть представлены в виде диаграммы соотношения различных молярных концентраций угольной кислоты в зависимости от значения заданной pH среды, рис. 1.

Из представленной диаграммы видно, что самое полное выделение угольной кислоты происходит при pH менее 4,5. В этом случае угольная кислота находится в виде свободного газа CO_2 , который не оказывает влияния на выщелачивание. Перед процессом выщелачивания карбонаты можно легко удалить из раствора декарбонизацией. В качестве такого декарбонизатора можно использовать обычный аппарат «Пачук», который широко используется в гидрометаллургии урана и редких металлов.

Таким образом, путём декарбонизации из суспензии в процессе выщелачивания при pH менее 4,5 удаляется свободный углекислый газ в виде CO_2 . В процессе декарбонизации путём продувки суспензии воздухом происходит удаление угольной кислоты из раствора и насыщение раствора кислородом. Обработанная таким образом суспензия будет иметь два активных при выщелачивании газа: кислород и сероводород. Насыщенная кислородом суспензия активно взаимодействует с серосодержащими сульфидами шунгитовых пород и приводит к их растворению. Кроме кислорода в суспензии, как правило, присутствует ещё один активный газ – сероводород, который также существенно влияет на процесс растворения не только сульфидов, но и других серосодержащих соединений. Эффективность растворения сульфидов зависит от степени насыщения выщелачиваемой суспензии

*Растворимость кислорода в воде при контакте её с воздухом
и при атмосферном давлении*

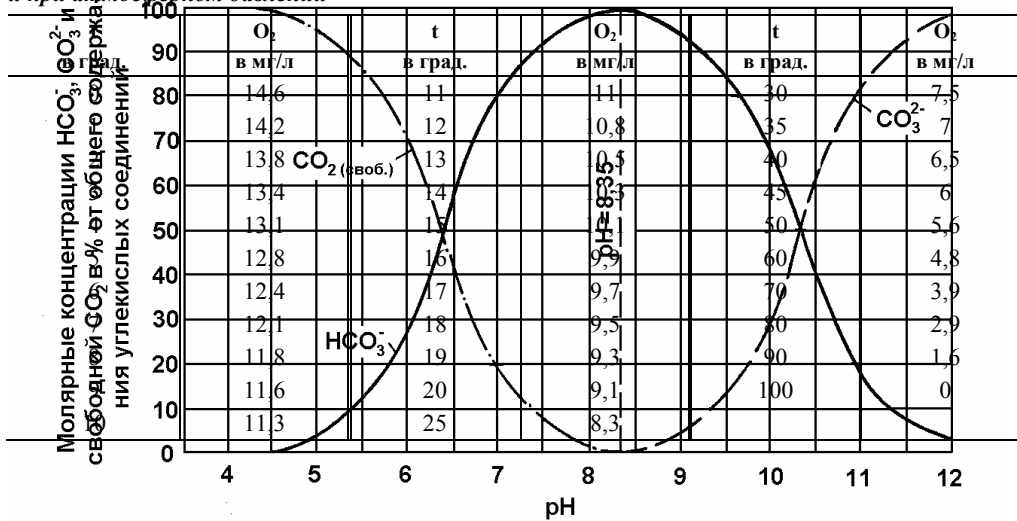


Рис. 1. Соотношение молярных концентраций различных форм угольной кислоты в зависимости от значений pH среды

кислородом и сернистым газом, а также от температуры растворяющей среды и скорости перемешивания суспензии в контактном чане. Особое значение при растворении имеет значение pH среды, которое должно составлять порядка 3,2-4.

Наибольшее значение при выщелачивании имеет растворённый кислород, который активно вступает в реакцию не только с сульфидами, но и с основным элементом шунгитовой матрицы – углеродом, образуя сероуглерод, являющийся сильным окислителем сульфидов и других серосодержащих соединений.

Поступающая на выщелачивание исходная вода, как правило, насыщена растворённым кислородом, который поступает в раствор из воздуха. Обычно насыщение кислородом воды можно ускорить путём её продувки воздухом. Растворимость кислорода в воде достаточно высокая, табл. 1.

С увеличением температуры, растворимость кислорода в воде уменьшается.

При температуре окружающего воздуха от 1 до 25°C, содержание кислорода в воде составляет от 8 до 14 мг/л, такое количество кислорода достаточно, чтобы обеспечить окисление сульфидов и последующее их растворение.

Кроме кислорода в процессе выщелачивания особую активность в молекулярном виде проявляет сероводород, неотъемлемый газ всех обычных пресных вод. Причём сероводород может также присутствовать в зависимости от pH среды в виде гидросульфидного иона HS^- и сульфидного иона S^{2-} . Наличие этих ионов зависит в основном от pH среды (рис. 2). При pH менее 7, сероводород находится в основном в виде H_2S . При увеличении pH с 7 до 13,8, сероводородные соединения в воде представлены в виде иона HS^- и при абсолютной щелочной среде с pH от 13,8 до 14, сероводородные соединения имеют ионную форму S^{2-} .

Как видим при выщелачивании сульфидов из шунгитовых пород с pH от

3,5 до 4,5, сероводородный газ будет представлен в виде H_2S . Это форма сероводородного газа весьма активна и в процессе выщелачивания сульфидов она будет эффективно растворять серосодержащие соединения из шунгитовых пород. Другие формы сероводорода (HS^- и S^{2-}) менее активны в процессе растворения сульфидов.

Обобщая сказанное, можно отметить, что присутствующие в выщелачиваемой суспензии активный кислород и сернистый газ оказывают существенное влияние на растворимость сульфидов и их возможное последующее удаление в виде всех растворённых продуктов из выщелачиваемых шунгитовых пород.

Обычно при производстве шунгитовых продуктов, поступающих на переработку, шунгитовая порода содержит влаги 5-8 %, а иногда при дождливой погоде влажность возрастает до 11 %. Эта влажная порода имеет, кислую реакцию. При этом pH шунгитовой породы, особенно, при наличии влаги значительно понижается и составляет примерно 4-5. В дальнейшем в процессах дробления, измельчения, классификации, сушки, pH получаемых продуктов уменьшается с уменьшением крупности.

Отмечается также увеличение кислотности при хранении полученных тонкодисперсных продуктов. Практика показала, что с целью стабилизации кислотности, полученные продукты должны затариваться в воздухо непроницаемую тару с целью изоляции этих продуктов от кислорода и влажного воздуха.

С нашей точки зрения механизм образования кислот в шунгитовой породе зависит от физико-химических свойств непосредственно самого органического углеродистого вещества, а также дополнительных минеральных включений основной матрицы шунгитовой породы в виде сульфидов, например, пирита, халькопирита, халькозина и др. Обычно в основной состав органического вещества входят углеродистое вещество и сопутствующие элементы в нем. В качестве таких элементов можно назвать водород, азот, сера, кислород (H, N, S, O).

В концентратах шунгитового вещества содержится водорода от 0,3 до 0,4 %. Элементарная сера в концентратах породы с содержанием 98 % углеродистого вещества также присутствует во всех пробах в количестве от 0,34 до 1,55 %. Причём основное содержание серы представлено в виде сульфидов. Разница между общей и сульфидной серой наблюдается во всех пробах. Это указывает на то, что элементарная сера присутствует во всём Зажогинском месторождении, и её содержание зависит от точек отбора пробы и генетических условий образования углеродистого вещества. Колебания процентного содержания элементарной серы в каждой

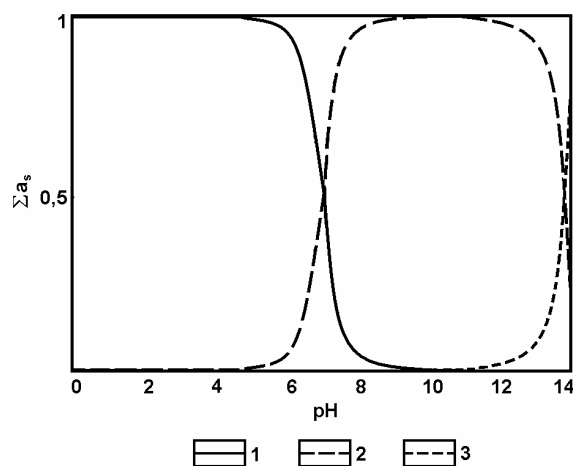


Рис. 2. Виды форм суммарной активности сероводорода в зависимости от pH: 1 — a_{H_2S} ; 2 — a_{HS^-} ; 3 — $a_{S^{2-}}$

пробе значительно разнятся.

Аналогично сере колеблется, и содержание кислорода в углеродистом

веществе. Обычно содержание кислорода в концентрате шунгитовой породы составляет от 0,24 до 1,55 % в пересчёте на сухое вещество. Присутствие азота в углеродистом веществе более стабильно и находится в пределах от 0,51 до 0,81%.

В процессе сжигания органическое вещество и кислород почти полностью выгорают и улетучиваются в виде газов. Аналогично, азот и сера, также в виде окислов удаляются с газами при сжигании. Процент содержания золы в концентрированных пробах после сжигания органических веществ составляет порядка 7-8 %. Объём золы зависит от присутствия в шунгитовом веществе большого количества минеральных примесей, которые рассеяны по всей площади Зажогинского месторождения и присутствуют постоянно.

Сера, как более активный элемент быстро вступает в химическую реакцию, вызывая изменения окислительно-восстановительного потенциала всей системы. Углерод и сера легко взаимодействуют между собой, образуя высокоактивные сероуглеродные соединения. Сероуглеродные соединения активны даже при комнатной температуре, они образуются в углеродистом веществе и при малейшем соприкосновении с кислородом и водой быстро вызывают кислую реакцию.

Степень кислотности шунгитовых пород возрастает при увеличении срока хранения и уменьшения крупности из-

мельчения. Было также замечено, что увеличение кислотности зависит от процентного содержания углеродистого вещества и содержания в нём серы.

Формы серосодержащих веществ в шунгитовых породах могут быть самыми различными от элементарной серы до сульфидной. Кроме того, ясно, что в составе шунгитовых пород сера может присутствовать в виде сероуглерода, а также сернистого натрия или сернистого калия. Эти химические разновидности серы очень активны и легко участвуют во всех окислительно-восстановительных реакциях возникающих при раскрытии поверхности в процессе измельчения.

При содержании общей серы порядка 1,5 %, кислотность некарбонатных пород (рН) составляет 5,5, а при возрастании общей серы более 3,5 %, рН уменьшается до 3,5.

Проверку этого явления мы провели на богатой углеродом шунгитовой некарбонатной породе, где содержание углеродистого вещества было 62,1 %, а общее количество серы 3,4 % из них сульфидной серы было всего лишь 2,1 %. Содержание кремнезёма – 28,6 %.

Испытания проводилось на трёх пробах с разным классом крупности, отбор проб проводился с разных стадий ударно-центробежной мельницы: воздушно-классификатора (60-70 мкм), циклонов (20-25 мкм) и рукавных фильтров (5-10 мкм). Перемешивание этих трёх проб проводилось на стандартной перемешивающей установке. Через каждые 20 мин. брались пробы на определение рН. Суспензия содержала 20 % твёрдого.

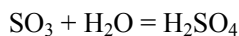
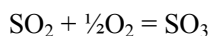
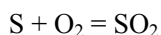
Рис. 3. Кривые изменения рН от времени перемешивания

На рис. 3 показано изменение рН раствора от времени перемешивания шунгитовых проб в дистиллированной воде. Из представленных кривых ясно, что степень растворения серосодержащих соединений быстро возрастает в первоначальный момент, а затем после 20 минут перемешивания растворимость серосодержащих соединений уменьшается, и кривые растворения выпрямляются. Выявлено, что с увеличением тонкости помола кислотность возрастает.

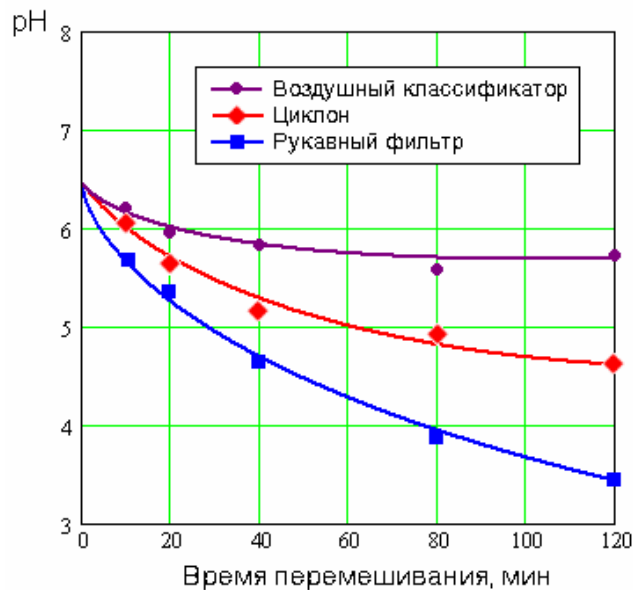
Эта закономерность наблюдается на всех пробах, имеющих разный гранулометрический состав. На пробах с более тонким измельчением, рН раствора возрастает в сторону увеличения кислотности значительно быстрее, чем на пробах с крупным помолом.

Проведённые опыты подтвердили, что кислотные свойства, т.е. рН раствора шунгитовых пород зависят от содержания в нём серосодержащих соединений и крупности измельчения.

Процесс окисления серы кислородом протекает достаточно сложно, несмотря на простоту химических реакций



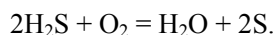
Как видим из приведенных реакций, механизм образования серной кислоты происходит устойчиво при взаимодействии с кислородом воздуха. В процессе окисления серы может образовываться не только серная, но и сернистая кислоты. Поэтому все углеродсодержащие шунгитовые породы имеют, кислую ре-



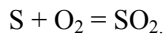
акцию. Степень кислотности зависит от содержания элементной серы. Образовавшаяся серная кислота легко вступает в химическую реакцию с пиритом, разлагая его до элементной серы или серосодержащих газов. Этот процесс может протекать даже при комнатной температуре и при рН менее 4. С увеличением рН с 4 до 8, пирит не разлагается. Он может разлагаться только при сильнощелочной среде с рН от 8 до 14.

На процесс образования кислотных свойств шунгитовых пород наиболее вероятно влияет органическая сера, присутствующая в углеродистом веществе, а также все сульфиды.

Процесс образования серы в углеродистом веществе происходил ещё на стадии гниения органических веществ древних сапропелей. В процессе гниения образовывался сероводород, который вступал во взаимодействие с кислородом, имеющимся в окружающей среде, и образовывал серу, которая медленно накапливалась. Этот процесс можно представить в виде реакций



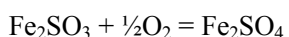
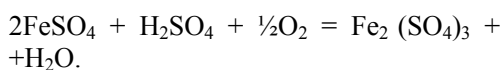
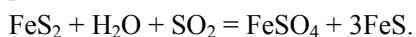
В дальнейшем, полученная при этом сера вступала в реакцию с кислородом, образуя сульфатные ионы.



Далее сульфатные ионы в щелочной среде при pH с 4 до 8 приводили к образованию кристаллов пирита и халькозина и других сульфидов.

Согласно данным академика Чухрова Ф.В., классика в области образования коллоидов в земной коре, показано, что из кислой среды с pH от 4 до 7 из раствора кристаллизуется марказит, а из щелочной среды с pH=7-8 выкристаллизовывается пирит. Поскольку в шунгитовой породе присутствуют как пирит, так и марказит, значит, процесс кристаллизации сульфидов происходил при значении pH от 4 до 8.

Одновременно при кристаллизации сульфидов происходило изменение карбонатной и сульфатной щёлочности. При этом карбонатная щёлочность воды (HCO₃) за счёт сульфатов уменьшалась, а сульфатная кислотность возрастала. В этом процессе образовывались как карбонаты кальция, так и сульфиды. При дальнейшем изменении pH происходило окисление сульфидов и сульфатов по реакции



В составе марциальных вод, вблизи шунгитового месторождения Карелии, выявлено большое количество сульфатов и сульфидов железа и элементарной серы. Вода источника насыщена большим содержанием кислорода. Накопившиеся в марциальных водах ионы водорода придают ей кислый характер.

С целью проверки высказанного предположения были проведены опыты

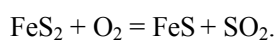
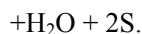
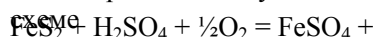
по окислению и растворению пирита в водной среде в присутствии кислорода. После взбалтывания в нормальных условиях в течение часа 100 г пирита в колбе 0,5 л было обнаружено 0,54 мг·экв/л иона SO₄, при этом pH раствора снизилось с 6,5 до 3,8. Образовавшиеся в процессе растворения сернистые соединения вызвали разложение пирита.

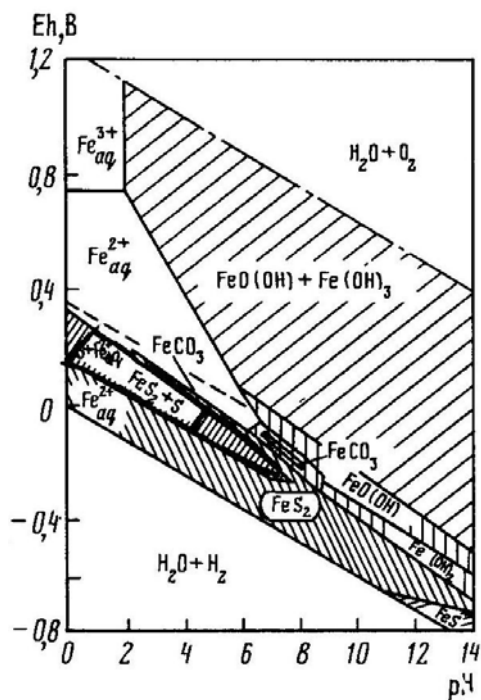
При повторном взбалтывании аналогичной смеси, но подогретой до 80°C, pH снизилось до 3,6. Проведённые опыты показали, что растворимость и кислотность пирита в горячей воде увеличились. Образующийся в процессе растворения железный купорос взаимодействуя с пиритом, ускоряет его разложение. Это, особенно, заметно при хранении шунгитовых продуктов.

В процессе хранения шунгитовых пород во влажном помещении образуется сернокислое железо красноватого цвета в виде охристых отложений.

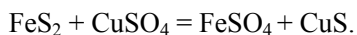
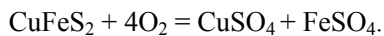
Таким образом, на основании рассмотренного материала можно заключить, что элементарная сера, находящаяся в основном углеродистом веществе шунгитовой породы содержится во всех пробах и может легко вступать в химическое взаимодействие с кислородом сухого или влажного воздуха и образовывать кислые соединения в виде сульфидов и сульфатов. Эти реакции протекают быстро при обычной температуре.

Сульфиды шунгитовых пород при хранении взаимодействуют с серной кислотой, особенно, в присутствии кислорода воздуха, с выделением элементарной серы. Окисление сульфидов таким путём происходит при обычной температуре окружающего воздуха (10-25°C). Такие реакции идут по следующей

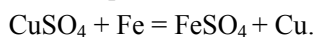




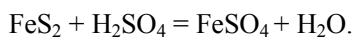
Другие сульфиды также растворяются при взаимодействии с кислородом воздуха. Но этот процесс протекает очень медленно, для ускорения реакции необходимо повысить температуру.



Медь из раствора, как ценный минерал, можно выделить с помощью железного скарпа



Выщелачивание сульфидов связано с их способностью окисляться до сульфатов непосредственно с серной кислотой при pH – 3,5-4,0



Предполагается также, что серосодержащие кислоты в шунгитовой породе образуются при окислении сульфидов, например, пирита, халькопирита и других сульфидов. Этот процесс происходит и при наличии кислорода воздуха.

Обосновать механизм окисления пирита в шунгитовом веществе и переход его в активную серу можно только за счёт окислительно-восстановительного потенциала, который в водной среде резко колеблется, особенно, при изменении всего диапазона pH среды. В этом интервале резко меняется химический состав жидкой фазы за счёт окислительно-восстановительного потенциала среды. При окислении, окислительно-восстановительный потенциал (Eh) изменяется от 0,6 до 1,2 В, а при восстановлении окислительно-восстановительный потенциал Eh изменяется от 0 до -0,6 В.

Вопросами изучения процессов окисления и восстановления сульфидов при изменении окислительно-восстановительных процессов, как в отечественной, так и в зарубежной литературе уделялось большое внимание.

Основные физико-химические особенности процесса окисления, пассивации, стабилизации, разложения сульфидов, в том числе и пирита применительно к процессам флотации разработаны проф. МГГУ, д.т.н. Авдохиным В.М. и опубликовано в классической монографии «Окисление сульфидных минералов в процессах обогащения» совместно с его коллегой проф., д.т.н. Абрамовым А.А.

В данной работе детально изучены вопросы активации и пассивации поверхностей сульфидов различного генезиса. Рассмотрены действия одного, двух и более окислителей различных структур и свойств и показаны пути совершенствования процессов флотации при обогащении сульфидных руд. Рассмотрены также и основные термодинамические характеристики реакций окисления сульфидов применительно к технологии флотационного обогащения.

Что касается процессов выщелачивания, т.е. растворение тонкодисперсных сульфидов в виде пирита, марказита, халькопирита, находящихся внутри микротрещин шунгитовых пород, то основные физико-химические и термодинамические положения, разработанные авторами вышеупомянутой работы, применительно флотации являются аналогичными и могут быть использованы в процессе выщелачивания. Это касается диаграмм термодинамической устойчивости сульфидов железа в водных растворах при температуре 25 °С и общем давлении 10⁵ Па давления и активности растворённой серы, равной 10⁻⁶ (рис. 4).

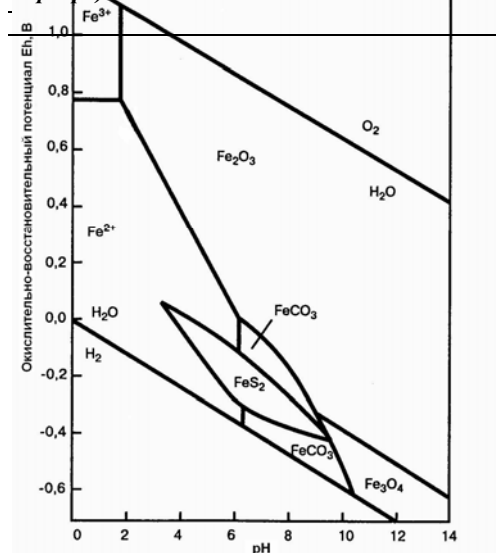
Вопросами образования оксидов и сульфидов железа в воде при температуре 25°С, 10⁵ Па общего давления и активности растворённой серы, равной 10⁻¹ длительное время занимались американские учёные, преподаватель Гарвардского университета Р.М. Гаррелс и его коллега из университета Джона Гибкинса Ч.Л. Крайст. Соотношения устойчивости оксидов и сульфидов железа в воде по их данным представлена на рис. 5.

Как видим из диаграммы, пирит образуется и может существовать только в восстановительной среде при рН от 4 до 9 с потенциалом Eh от 0 до -0,4. При уменьшении рН менее 3,8 пирит не образуется, а наоборот, разлагается. Пирит также не образуется и не может существовать при восстановительной среде и при рН более 9.

Железо в виде гидрогетита в двухвалентном состоянии может образоваться не только в основной окислительной среде, но и в восстановительной среде при увеличении рН от 0 до 6.

Область существования карбонатов железа находится в зоне восстановления. Ионы двухвалентного железа присутствуют в области окисления с потен-

Рис. 5. Диаграмма устойчивости оксидов и сульфидов железа в воде при 25 °С и Eh-pH для железосодержащих продуктов 10⁵ Па (По Гаррелсу Р.М., 1965, США, Гарвард)



циалом Eh от 0 до -0,75 В. Двухвалентные ионы сохраняются в кислой среде с рН от 0 до 6. С уменьшением кислотности область существования двухвалентного железа переходит в зону восстановления. Как видим, растворимые двухвалентные ионы железа присутствуют только в очень кислой среде и имеют тенденцию к образованию нерастворимых гидросиликатов. В щелочной среде образование гидросиликатов не происходит.

Рассматриваемая диаграмма подтверждает, что пирит в очень кислых и очень щелочных средах быстро разлагается, переходя при этом в сульфитные окислы, или восстанавливается до элементарной серы, что приводит к увеличению кислотности пиритсодержащих компонентов шунгитовых продуктов.

Обобщение и анализ физико-химических особенностей различных по химическому составу шунгитовых пород позволяет сделать следующие реко-

мендации по механизму образования кислотных свойств шунгитовых пород. Этот механизм можно выразить в виде двух вариантов. Первый механизм кислотообразования в шунгитовой породе происходит от содержания органической элементной серы, которая содержится в углеродистом веществе. Содержащаяся в углеродистом веществе сера, в процессе измельчения раскрывается. Раскрытая сера быстро окисляется посредством кислорода воздуха, образуя, кислую реакцию при взаимодействии с влажным воздухом.

Второй источник кислотообразования в шунгитовой породе происходит благодаря окислению сульфидов (пирит, халькопирит и др.), присутствующих в шунгитовой породе. Окисление сульфидов возрастает за счёт кислорода воздуха, соприкасающегося с шунгитовой породой.

Выявлено, что органическая элементная сера, несмотря на небольшое содержание в углеродистом веществе порядка 0,5-1,5 %, также очень быстро окисляется кислородом воздуха, образуя серосодержащие окислы в виде SO₂, которые в процессе взаимодейст-

вия с водой или влажным воздухом образуют серную кислоту.

Аналогично, серная кислота также образуется при взаимодействии сульфидов: пирит, халькопирит, присутствующих в шунгитовой породе, путём взаимодействия их и полученной при этом серной кислоты из шунгитовой породы. При этом происходит дополнительное выделение серной кислоты из пирита, а рН шунгитовой породы может уменьшиться до 3. Степень вторичного кислотообразования зависит от содержания сульфидов в шунгитовой породе, времени воздействия окружающей среды на шунгитовую породу. Поэтому при хранении шунгитовых продуктов кислотность возрастает, а рН уменьшается.

Таким образом, на основании полученных данных можно сделать вывод, что кислотообразование в шунгитовой породе происходит благодаря сложным физико-химическим процессам, протекающим между сульфидами, элементной серой и кислородом воздуха. Скорость образования кислотных свойств также зависит от влажности воздуха. Поэтому, при хранении шунгитовых продуктов их необходимо упаковывать в герметичную тару.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Абрамов А.А.* Теоретические основы оптимизации селективной флотации сульфидных руд. – М.: Недра, 1978.

2. *Авдохин В.М., Абрамов А.А.* Окисление сульфидных минералов в процессах обогащения. – М.: Недра, 1989.

3. *Коневский М.Р., Минин В.И.* Шунгиты как комплексный сырьевой материал фосфорного производства // Шунгиты Карелии и пути их комплексного использования. Петрозаводск, 1975.

4. *Иванкин П.Ф., Галдобина Л.П., Калинин Ю.К.* Шунгиты: проблемы генезиса и классификации нового вида углеродистого сырья // Сов. геология. 1987. № 12.

5. *Ожигина Е.Г., Ануфриева С.И.* Исследование вещественного состава природных типов шунгитового сырья и продуктов их переработки для разработки перечня показателей качества продукции и методов их контроля. – М., МПР РФ ФГУП ВИМС, 2005.

6. *Чухров Ф.В.* Коллоиды в земной коре. – М.: АН СССР, 1955. **ГЛАВ**

Коротко об авторах

Рафиенко Владимир Алексеевич – аспирант, Московский государственный горный университет.

Статья представлена Московским государственным горным университетом.
Рецензент – академик, вице-президент РАН *Н.П. Лавёров*.

