

Проблемы стратиграфии палеопротерозоя Фенноскандинавского щита

Робонен В.И.¹, Голубев А.И.¹, Коровкин В.А.², Филиппов Н.Б.³

¹ Институт геологии Кар НЦ РАН, Петрозаводск, golubev@krc.karelia.ru

² СЗ ГГП «Севзапгеология», Санкт-Петербург

³ ГГУП «Минерал» Санкт-Петербург

Стратиграфия является основой геологической деятельности. Ее задачей является требуемое (в зависимости от масштаба исследований) расчленение разреза и корреляция выделенных его частей. Стратиграфический кодекс регламентирует создание местной, региональной и общей (планетарной) шкал. В докембрии критерием региональных и общих подразделений является историко-геологическая этапность и/или данные изотопного возраста. Наряду с этим кодекс рекомендует выбор фиксированных точек («Золотых гвоздей») на участках согласного залегания осадочных или вулканогенно-осадочных пород. Изотопные датировки являются лишь одним из методов корреляции.

Исходя из этих положений кодекса рассмотрение стратиграфии палеопротерозоя позволяют в качестве таких точек считать за его нижнюю границу окуневскую свиту восточного крыла Шуэзерского синклинория или глубокоозерскую свиту Онежской структуры и их аналоги в других структурах щита.

Верхняя граница определяется несогласным залеганием на свекофеннских образованиях отложений Хогланда с изотопным возрастом кислых вулканитов в его разрезе равным $1638 \pm 3,8$ млн.лет.

Нижняя граница в пределах Шуэзерской структуры не нашла среди исследователей однозначной трактовки. Ее проводят как по окуневской свите в р-не Каллиево-йоки и Хизи-лампи, так и по подстилающим ожиярвинскую свиту конгломератам. Вопрос или проблема для стратиграфии нижнего протерозоя заключается в детальном изучении природы кислых вулканитов ожиярвинской свиты (вулканических и интрузивных образований) и более надежной их изотопной датировки.

Вопрос с выделением горизонтов в ятулийской части разреза похоже нашел наконец решение в выделении сегозерского горизонта и перекрывающего его онежского в составе ятулийского надгоризонта. Вопрос же о нижней границе ятулия и положении сариолийской части разреза пока также проблематичен. Наличие в основании разреза ятулия мощной химической коры выветривания в том числе и на сариолийских конгломератах позволяет считать этот уровень значимым рубежом, тем более что сариолийские (подятулийские) конгломераты представляют собой тиллитоподобные образования характерные для планетарных эпох оледенения.

Следующим проблемным вопросом является граница между суйсарскими и калевийскими образованиями Онежской структуры и вепсием Прионежской структуры, т.е. по крайней мере еще в четырех местах разреза нужны «Золотые гвозди».

Технологии для многоуровневой активации наноглерода шунгитовых пород

Рожкова Н.Н.

Институт геологии Карельского НЦ РАН, г. Петрозаводск, e-mail: rozhkova@krc.karelia.ru

Введение

Специфическое взаимодействие между наноструктурными элементами шунгитового углерода (ШУ) и наноразмерными компонентами минеральной фазы проявляется в высоких механических и проводящих свойствах шунгитовых пород и воспроизводится в новых материалах, получаемых с использованием шунгитов: адсорбентах, катализаторах, наполнителях. Нами показано, что оптимальными свойствами характеризуется шунгитовая порода с содержанием углерода ~ 30 вес% и минеральной фазой, представленной преимущественно кремнеземом [1].

Огромные резервы вариации активности ШУ скрыты в его метастабильности, характеризующей перестройкой и модификацией структуры углерода при термообработке и механическом диспергировании [2,3]. Эти процессы являются предметом детальных исследований в настоящее время в связи с нестабильностью свойств порошков, получаемых из шунгитовых пород [4,5].

Шунгитовый углерод основных месторождений Карелии может быть описан общими наноструктурными элементами глобулами и/или их фрагментами, то есть является природным источником ультрадисперсного углерода. Однако, в породе основные структурные элементы (СЭ) углерода связаны и не проявляют свою активность, что отражается в химической инертности шунгитов. Остается актуальной задача увеличения эффективной поверхности составляющих ШУ путем диспергирования, с потенциальной возможностью выделения СЭ шунгитового вещества. Этим объясняется интерес к исследованию пленок, образующихся при высыхании коллоидных растворов наночастиц ШУ, поскольку появляется возможность исследования ряда аспектов агрегации наночастиц с целью установления некоторых особенностей поведения таких наносистем в природных условиях и в современных технологиях [6]. Полученные пленки представляют и самостоятельную ценность, в частности, как модель дезагрегированного шунгитового вещества с особыми физико-химическими свойствами, свидетельствующими о его активации [7].

Практически все используемые в промышленности в качестве адсорбентов, катализаторов и наполнителей природные углеродсодержащие материалы подвергаются предварительной активации путем высокотемпературной обработки в окислительной либо восстановительной среде, озонированию, плазменной и высокочастотной обработке [8]. Однако эффективными способами получения наноуглеродных структур, предлагаемых в настоящее время, являются искусственные технологии, для которых характерна дороговизна, высокие энергопотребление и стоимость технологического оборудования: использование электродуговых установок и гелия (при получении фуллеренов), достаточно высоких давлений, плазмы дугового разряда (получение нанотрубок), детонационный взрыв при синтезе наноалмазов. Этот же подход предложен для получения гиперфуллеренов (полиэдрических наноуглеродных структур) при высокотемпературной обработке шунгитовых пород [4]. Можно вспомнить, что аналогичные полиэдрические наночастицы формируют углеродные цепочки в лидите [9].

Структурная иерархия шунгитового углерода. Наноплазмениты.

Морфологические особенности углерода играют важную роль в различных процессах и характеризуют его активность, отражая степень и условия агрегации структурных элементов, понижающие активность углерода. Эта связь была проанализирована при изучении механизмов активации углерода шунгитовых пород.

Двухуровневая структурная организация шунгитового углерода, ранее описанная с использованием методов малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) и атомно-силовой микроскопии (АСМ) [10], была детализирована при изучении пористой структуры ШУ с помощью малоуглового рассеяния нейтронов (МУНР) [11]. Первый уровень (характерный радиус частиц > 100 нм) соответствует глобулярным агрегатам ШУ, описанным с помощью АСМ. Более мелкие частицы (с характеристическим радиусом ~ 10 нм), соответствующие структурному уровню II, формируют открытые (доступные для D_2O) и закрытые поры. Поры на уровне II обладают внутренней фрактальной структурой, образованной из частиц с размерами, лежащими за пределами разрешения МУНР, ~ 1 нм.

Минимальный структурный элемент ШУ (~ 0.51 нм) обнаружен с помощью МУРР [10]. В дальнейшем для проверки гипотезы о структурной организации ШУ были выделены его СЭ (Молекулярная масса ~ 284 m/z) и определены их специфические свойства.

Особенности взаимодействия наноуглерод-вода в водных дисперсиях шунгита было исследовано с помощью метода ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля и метода ЭП спиновых меток на замороженных дисперсиях. В разбавленных водных растворах фуллеренов и наночастиц ШУ обнаружены признаки существования как гидрофобных полостей, заполненных водными кластерами (микрофазы воды) с тонкой структурой, так и полярных участков на поверхности, координирующих молекулы воды (метод ЭПР). Данные ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля, полученные на пастах наночастиц ШУ, показали присутствие двух фаз воды, отличающихся коэф-

фициентами диффузии. Соотношение связанной и объемной воды составляет 0,06/ 0,94, время обмена между этими состояниями воды составляет 5 мсек [12]. Эти результаты в целом согласуются с наблюдаемыми для наночастиц ШУ особенностями спектра ЯМР ^1H . Сложная форма линии говорит о суперпозиции двух сигналов: пик при 0.40 ppm связан с водными комплексами на СЭ, а второй пик – с адсорбированной объемной водой. Расстояние от атомов углерода в СЭ до атомов водорода составляет ~ 0.8 нм по данным метода кросс-поляризации СЭ размером менее 1 нм, имеющие изогнутую форму «чашки», определяют дифильность свойств ШУ и его взаимодействие с водой. Подвижность СЭ объясняет метастабильность ШУ и широкий диапазон его физико-химических свойств [13].

Наши наблюдения согласуются с теоретическими данными последних лет, предложенными для фуллеренов и нанотрубок. Было показано, что деформированные, некопланарные структуры, отличающие фуллерены и нанотрубки от графитов, должны предопределять высокую реакционную способность фуллереновых структур [14].

Модификация структуры и свойств шунгитового углерода

Методами адсорбционных и структурных исследований определено развитие пористости в ШУ, активированным паром, озоном и переведенным в водные дисперсии. Подтверждается также ранее полученный размер СЭ и его роль как активного фрагмента ШУ. Микро- и мезопористость (2-50 нм) в ШУ преимущественно росла при активации паром, тогда как ультра-микропористость (0.4-0.7 нм) развивалась при озонировании [15].

Определены размеры рассеивающих структурных элементов: 2.6 нм, 4.5-5.8 нм и 25.0-26.5 нм. Если рассматривать рассеивающие элементы как поры, формирующиеся при озонировании, то их размеры хорошо согласуются с данными, полученными адсорбционными методами. Практически неизменное значение фрактальной размерности (D) при озонировании подтверждает неизменность открытой пористости, тогда как активация паром приводит к появлению объемной сетки пор (изменение D от 2.2 до 1.8), пронизывающей структуру ШУ (табл.1). На дифрактограмме всех модифицированных образцов ШУ увеличивается интенсивность сигнала при $2\theta_{\text{Br}}=17.40^\circ$ (0.51 нм).

Пленки, полученные из стабильных водных дисперсий шунгита [16], представляют собой совокупность скоплений частиц, фрагментарно образующих сетки. Наиболее характерные размеры кластеров, формирующих структуру пленки, составляют – 7.7 нм и >30.1 нм (табл.1).

Таблица 1. Размеры структурных элементов модифицированного ШУ, определенные методом МУРР

Образцы и условия съемки	Фрактальная размерность, D	СЭ нм	Размер структурного элемента, нм
Шунгит исходный	2.2	0.51	4.5-6.0, 13.0; ≥ 30.2 ;
озонирован	2.19	0.51	0.39, 2.6, 4.5-5.8, 25.0-26.5
Активация H_2O	1.88	0.51	0.39, 2.2, 4.5-5.2, 30.5
Актив. $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	1.740	0.51	2.2, 4.5-5.2, 25.0-26.5
Водная дисперсия		Второй слой	7.7; >30.1

Активация свойств шунгитового углерода

Для исходного шунгитового углерода (ШУ) характерна мезопористая структура с преобладанием пор размером 10-50 нм. После озонирования наряду с ростом общего количества мезопор наблюдается значительный рост микропор, в том числе, с диаметром менее 0,4 нм. Суммарный объем микро- и мезопор увеличивается более чем в 2 раза и достигает 0,07 см³/г. Количество микропор, рассчитанное по адсорбции воды для ШУ, после озонирования в 3-4 раза превышает исходную величину, по адсорбции CO_2 – в 6 раз. Наряду с ростом полярных свойств поверхности, по-видимому, имеет место хемосорбция CO_2 . Полученные результаты представлены в табл. 2.

Показано, что синтетический фуллерен и ШУ проявляют одинаковую селективность в термоллизе бензилфенилового эфира (БФЭ) в присутствии тетралина. Пленка, осажденная из водной дисперсии ШУ, позволяет увеличить константу скорости реакции дегидрирования тетралина в десять раз по сравнению с исходным шунгитом [17].

Таблица 2. Изменение пористости шунгита I (Шуньга) при озонировании

Образцы	Ультрамикропоры, Удельная поверхность, м ² /г /объем, см ³ /г	Микропоры, Удельная поверхность, м ² /г /объем, см ³ /г	Мезопоры, Удельная поверхность, м ² /г /объем, см ³ /г					Общая пористость Удельная поверхность, м ² /г /объем, см ³ /г	Параметры пор, рассчитанные по:	
			Диаметр пор, нм						БЭТ*	Д-Р **
			2-3	3-5	5-10	10-50	2-50			
Ш-I исх	8/ 0.003	11/ 0.004	1.4/ 0.001	2.0/ 0.002	1.8/ 0.005	1.7/ 0.016	6,9/ 0,024	25.9/ 0.031	11/ 0.004	13/ 0.005
Ш-I Озон	53/ 0.020	8/ 0.003	3.4/ 0.002	3.7/ 0.005	5.8/ 0.016	2.9/ 0,028	15.8/ 0.051	76.8/ 0.074	14/ 0.005	60/ 0.023

По сорбции * C₆H₆ **CO₂, по методу Дубинина-Радушкевича (Д-Р).

Колебательная кинетика образования CO₂ при озонировании и отсутствие СО в продуктах реакции указывают на особую структуру и состав каталитически активных центров поверхности ШУ. Аперриодичность колебаний можно объяснить наличием внутридиффузионного торможения, связанного с особенностями морфологии ШУ. Особенность не проявляется при старении порошка шунгита [18].

С использованием метода ЭПР спиновых меток показано, что активность нанокуглерода в водных дисперсиях меламинаформальдегидной смолы способствует увеличению подвижности полимерных звеньев смолы и однородности распределения компонентов композиции на уровне 2 нм [19].

Полученные результаты подтверждают активацию наноструктурных элементов шунгитового углерода и позволяют объяснить многофункциональность свойств и активность порошков шунгитовой породы (содержание углерода ~ 30 вес.%) в качестве наполнителя различных полимеров [20,21]. Т.е. именно ШУ улучшает перерабатываемость и технологические свойства полимеров различных типов благодаря более однородному распределению ингредиентов в полимерных композиционных материалах. Его кинетическая активность проявляется в регулировании реологических свойств полимерных смесей, что позволило получать большие степени наполнения и придать новые свойства традиционным материалам, например, получены твердые резины. С увеличением концентрации ШУ наблюдается рост твердости и сопротивления раздиру резин, что свидетельствует о формировании нанокуглеродной сетки в полимерной матрице [22].

Выводы

Активация и высвобождение наноструктурных элементов шунгитового углерода происходит в процессе переработки шунгитовых пород, что не требует высоких температур и энергий в отличие от искусственных нанокуглеродных материалов.

Для получения высоких воспроизводимых свойств шунгитсодержащих материалов необходима стабилизация наноструктурных элементов шунгитового углерода с учетом его двухуровневой организации.

Работа выполнена при поддержке Министерства экономики РК N29-07.

Литература

1. Rozhkova N.N. Shungite-a carbon-mineral filler for polymeric composite materials//Composite Interfaces, 2000, V. 8, № 3,4, P. 307.
2. Kovalevski VV, Rozhkova NN, Zaidenberg AZ, Yermolin AN. Fullerene-like structures in shungite and their physical properties. Mol. Mat.1994; 4: 77—80.
3. Zaidenberg A.Z, Rozhkova N N., Kovalevski V.V., Lorents D C., Chevallier J. Physical chemical model of fullerene-like shungite carbon//Mol Mat. 1996.V8. P.107—110.
4. Ковалевский В.В. Автор. Дис. д.г.-м.н. Углеродистое вещество шунгитовых пород: структура, генезис, классификация. 2007.Сыктывкар. 38 с.

5. Рожков С.П., Ковалевский В.В., Рожкова Н.Н. Фуллеренсодержащие фазы, получаемые из водных дисперсий наночастиц углерода. // Журн. физ. химии, 2007, т.81, N 5, с.1–8.
6. Rozhkova NN, Golubev EA, Siklitsky VI, Baidakova MV. Shungite as aggregates of carbon nanoparticles. // Extended abstracts, Conference on carbon, Oviedo, 2003, P. 104–107(CD).
7. Rozhkova, N.N. Complex study of carbon nanoparticles in aqueous dispersions. // The First International Nanocarbon Workshop Hayama, Japan, 2005, 23–25.
8. Емельянова Г.И., Горленко Л.Е., Лунин В.В., Рожкова Н.Н., Янковская А. Нетрадиционные методы модифицирования свойств углеродсодержащих материалов / Геология и полезные ископаемые Карелии. Вып.9. Петрозаводск, 2006. С.140–144.
9. Zaidenberg A.Z., Kovalevski V.V., Rozhkova N.N., Spheroidal fullerene-like carbon in shungite rock, Proc. of the ECS Fullerene Symposium, Reno, NJ, May 21–26, 1995, с.24–27.
10. Рожкова Н.Н., Голубев Е.А., Сиклицкий В.И., Байдакова М.В. Структурная организация шунгитового углерода. // Ред. П.А. Витязь и др. // Сб. Фуллерены и фуллереноподобные структуры. Мн.: ИТМО БАН. 2005. С. 100–107.
11. Avdeev, M.V., Tropin, T.V., Aksenov, V.L., Rosta, L., Garamus, V., Rozhkova, N.N. Pore structures in shungites as revealed by small-angle neutron scattering. // Carbon. 2006. V 44, N9. P. 54–61.
12. Рожков С.П., Рожкова Н.Н., Волков В.И. Исследование особенностей гидратации фуллеренов и наноструктур шунгитового углерода методами магнитного резонанса // Матер. II Российского совещания «Органическая минералогия». Петрозаводск. 2005. с. 159–161.
13. Rozhkova NN., Griбанov AV., Khodorkovskii M.A. Water mediated modification of structure and physical chemical properties of nanocarbons. // N/Diamond Relat. Mat., 2007 в печати.
14. Ellison M.D., Good A.P., Kinnaman C.S., Padgett N.E. Interaction of water with single-walled Carbon nanotubes: Reaction and adsorption. // J. Phys. Chem. B, 2005. V109, P. 10640–10646.
15. Рожкова Н.Н., Емельянова Г.И., Горленко Л.Е., Лунин В.И. Шунгитовый углерод и его модифицирование. // Рос. Хим. Ж. 2004. Т. XLVIII. N5. С. 107–115.
16. Рожкова Н.Н., Рожкова В.С., Емельянова Г.И., Горленко Л.Е., Лунин В.И. Стабилизация водных дисперсий нанокластеров шунгитового углерода / Сб. научных трудов «Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах». – Минск. – 2006. С. 63–68.
17. Григорьева Е.Н., Рожкова Н.Н. Поведение шунгитового углерода в реакциях моделирующих термических превращения угля / ЖПХ, 2000. Т. 73, вып. 4. С. 600–605.
18. Емельянова Г.И., Горленко Л.Е., Тихонов Н.А., Рожкова Н.Н., Рожкова В.С., Лунин В.В. // Ж. физ. химии. 2004. Т. 78, №7. С. 1232–123.
19. Rozhkova N.N., McQueen D. Multifunctionality of shungite carbon nanoparticles in water soluble polymer composites / Abstracts of the 7th Biennial International Workshop IWFA'2005 2005, St Petersburg, Russia, P. 301.
20. А.с.1210441, МКИ3 C08L61/10, C08 K3/04, Полимерная пресс-композиция / СССР №3738664, 1984.
21. А.с.1637292, МКИ5 C08L23/06, C08 K13/08, Состав для антистатического покрытия беговой поверхности лыж / СССР №4162343/23-05(111339), 1988.
22. Rozhkova N.N., Role of Fullerene-like Structures in the Reactivity of Shungite Carbon as Used in New Materials with Advanced Properties / E. Osawa (ed.) in Perspectives of Fullerene Nanotechnology, Dordrecht: Kluwer Academic Pub. 2002, P. 237–251.

Сумий-сариолийские породы и некоторые проблемы генезиса докембрийских пород

Романько А.Е., Савичев А.Т. Степанов С.С.

Геологический институт (ГИН) РАН, г. Москва

Большие успехи в изучении сумий-сариолийских (лаппонийских) изверженных пород Балтийского (Фенноскандского) щита, в том числе в их геохронологическом датировании (Балашов, Митрофанов, Баянова, Амелин и др.) позволили скоррелировать крупные расслоенные, существенно габброноритовые интрузивные массивы с промышленным Cu-Ni-PGE (Cr, Fe, V, Co) оруденением с аналогами Скандинавии (2.44 млрд. лет), Шотландии (2.42 млрд. лет) Канады (2.473 и 2.446 млрд. лет) и Гренландии, а позднее – Австралии, Южной Африки (Великая дайка Родезии – 2.46 млрд. лет), Антарктиды и т.д. (Crawford et al., 1989; Alapieti et al., 1990; Condie et al., 1994; Heaman, 1997; Boily & Dion, 2002). Ассоциирующие с указанными габброноритовыми, перцолит-