

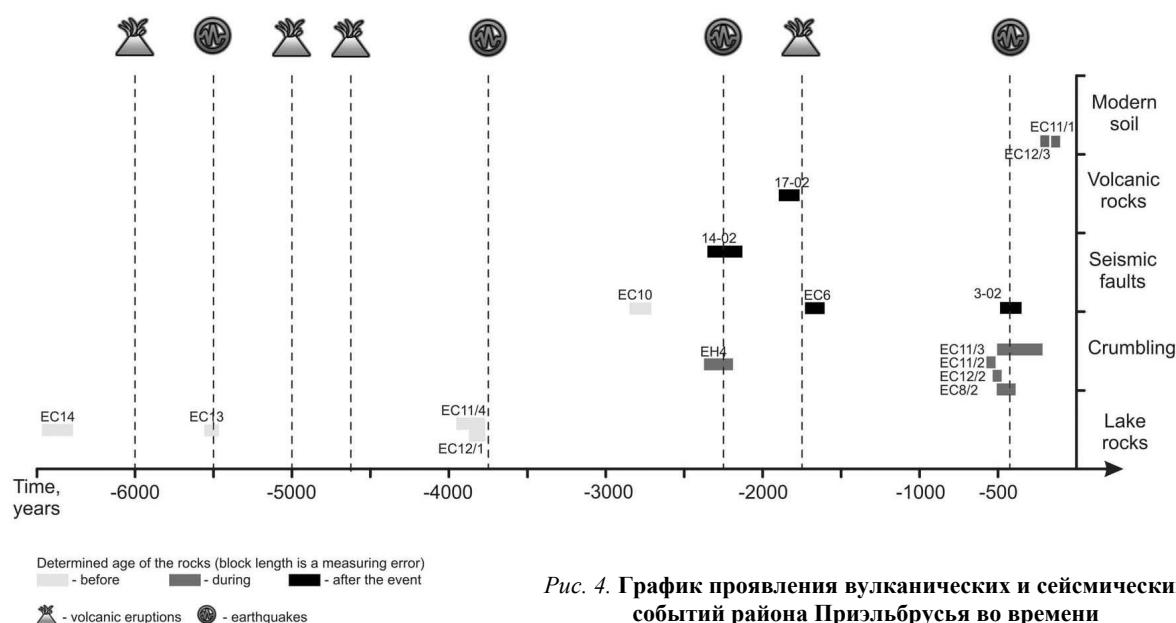


Рис. 4. График проявления вулканических и сейсмических событий района Приэльбурья во времени

АНАЛИЗ СОСТАВА КОЛЛОИДОВ ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТЫХ ШУНГИТОВЫХ ПОРОД ОНЕЖСКОЙ СТРУКТУРЫ

Рожкова Н.Н., Подкасик М.О., Инина И.С., Туполев А.Г.

¹Институт геологии Карельского НЦ РАН, г. Петрозаводск, tupolev@krc.karelia.ru

Неоднородный состав минерального субстрата (первично глинистый, кремнистый, карбонатный, пирокластический) и широкий диапазон изменений количества углеродистого вещества в шунгитовых породах (от долей до 99%) обуславливают большое разнообразие типов пород, различающихся по физико-механическим и химическим свойствам и возможностями их практического использования. Эти различия пород наблюдаются не только внутри одного месторождения, но и отдельных пластов, что становится проблемой при использовании шунгитовых пород в высокотехнологичных производствах.

В последние годы интерес к шунгитовым породам как к перспективному углеродсодержащему сырью, вырос благодаря возможности активации наноразмерных элементов, составляющих основу структуры углерода шунгитов. Наночастицы углерода (НЧ) играют важную роль в биологических и геохимических процессах, определяют активность шунгитовых пород как перспективного материала для медицины, фармакологии и материаловедения [1].

Большинство потенциальных применений НЧ углерода предполагают перевод углерода в водные дисперсии. В устойчивых водных дисперсиях НЧ шунгитового углерода стабилизируются в воде за счет непланарности основного структурного элемента шунгитового углерода – графенового фрагмента [2].

В настоящее время разрабатываются высокоуглеродистые породы м-й Максово и Загогино, которые содержат кроме 20-45 вес.% углерода также кварц и алюмосиликаты [3]. В результате перевода составляющих шунгитовых пород в коллоидную форму и исследования состава водных коллоидов появляется возможность ответить на ряд актуальных вопросов, связанных с проблемой генезиса, геохимией, экологическими и био-химическими свойствами шунгитов. Поэтому целью данной работы было изучение состава водных коллоидов и условий перевода шунгитовых пород в коллоидную форму.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Объектом исследования являются шунгиты III разновидности (по классификации П. А. Борисова) с содержанием углерода около 30 вес.%, отобранные из Максовского месторождения (керна из скважины 205) и Загогинского (разрабатываемый карьер) месторождений, и участка Барыженцы Онежской структуры. Породы отличались по составу минеральной фазы: преимущественно кварцевая – в породах Загогино и Максово, и алюмосиликатная – в породах Барыженцы.

Водные коллоиды получали выщелачиванием тонкодисперсного материала из порошков и крошки исследуемых пород дистиллированной рН=5,6, подкисленной рН=3,0 и водопроводной рН = 7,0 водой. Для ана-

лиза полученных коллоидов использовали рентгенофазовый и силикатный анализы, дериватографию и микронзондовый анализ.

РЕЗУЛЬТАТЫ

1. Кинетика выщелачивания

Кинетика вымывания тонкого материала в воду (выщелачивание) меняется в зависимости от глубины залегания породы и ее предыстории (выветривание, действие гидротермальных флюидов, механическая обработка), как показано на шунгитовых породах м. Максово. Однако количество вымываемого материала приблизительно одинаково независимо от дисперсности шунгита (порошок и крошка, рис.1), а также глубины залегания породы (шунгит из керна) и типа минеральной основы и составляет $\sim 0,1-0,2$ г.

Значение pH фильтрата исследуемых образцов практически не менялось через 10 циклов вымывания.

Кинетика выщелачивания

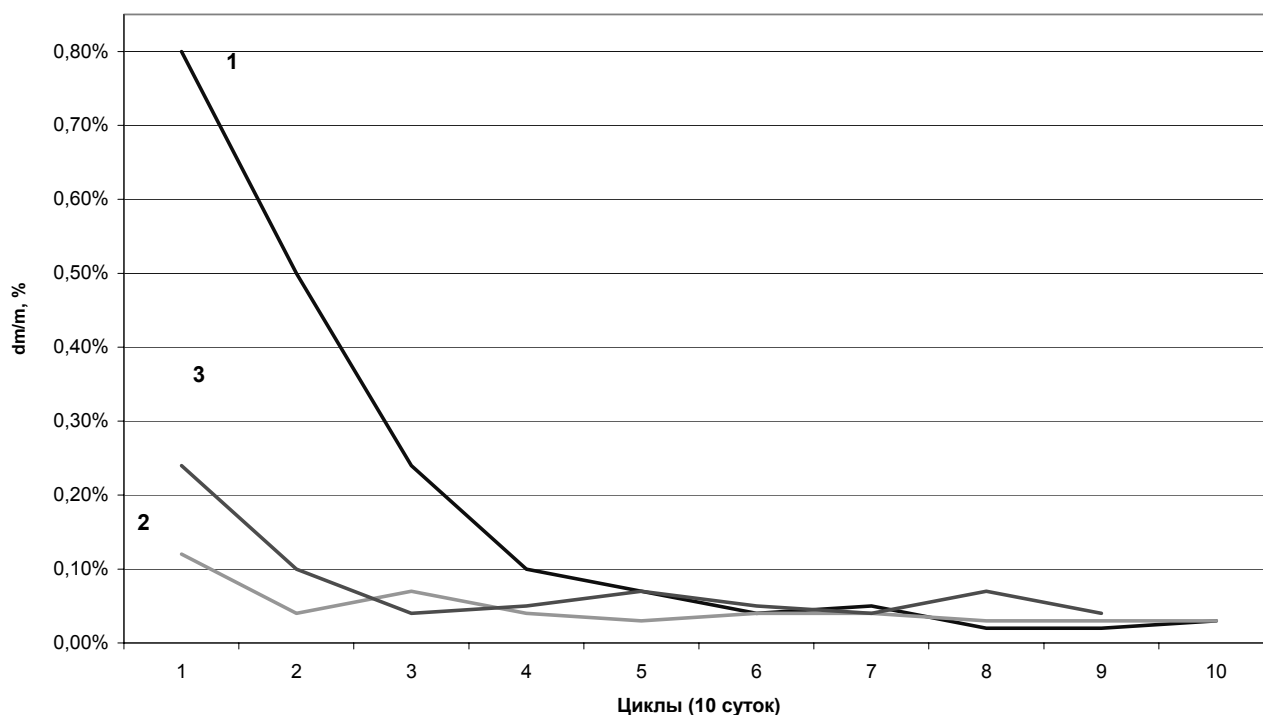


Рис.1. Кинетика выщелачивания образцов шунгита Зажогоино (порошок – 1, крошка – 2) и Барыженцы – 3 (dm/m – относительное изменение массы)

2. Дериватографический анализ

В табл.1 приведены данные дериватографии последовательно вымываемой крошки шунгита м. Зажогоино. Видно, что соотношение компонентов, переходящих в воду зависит от цикла выщелачивания: на первых циклах вымывается преимущественно минеральная компонента. Далее увеличивается количество вымываемого углерода и становится постоянным 12 -14 вес.%. На первых циклах вместе с углеродом вымываются карбонаты, а затем сульфиды, что говорит о подвижности этих составляющих.

Таблица 1

Данные дериватографии отмытых проб Зажогоино

Наименование пробы (1-6-циклы вымывания)	Общие потери, вес. %	Сод. С, вес. %	Термоактивные минералы (температуры эффектов, °С)
Z2 – 1	63,0%	7,6%	Углерод (550), карбонаты (-760)
Z2 – 2	50,2%	7,8%	Углерод (545), карбонаты (-760)
Z2 – 3	44,4%	12,8%	Углерод (555), карбонаты(-755)
Z2 – 4	47,2%	14,2%	Углерод (640), карбонаты (-740)
Z2 – 5	39,6%	14,4%	Углерод(530), карбонаты (-735)
Z2 – 6	32,4%	14,4%	Углерод(545), карбонаты (-710), сульфиды

О подвижности шунгитового углерода в воде и его переходе в тонкодисперсную (коллоидную форму), т.е. в более активное состояние, свидетельствует уменьшение температуры горения с 620 °С для исходного до 545 °С (табл.1).

На дериватограмме порошка шунгита м. Барыженцы, оставшемся на фильтре после 6 циклов вымывания, появляется второй пик горения углерода при более низкой температуре (600 и 665 °С), что также связано с активностью дисперсного углерода, перешедшего в воде в коллоидную форму.

3. Рентгенофазовый анализ осадков

Данные рентгенофазового анализа осадков, полученных из порошков м. Барыженцы и Загогино подтверждают присутствие карбонатов (гипс, кальцит) и сульфидов (алуноген (Al), розенит (Fe), апловит (Co), ретгерсит (Ni)), ранее определенных с помощью дериватографии (табл.2).

Состав коллоидов, вымываемых из образцов шунгита м. Максово (скважина 205 на глубине 53,6м) и м. Загогино практически совпадает, что следует из сравнения рентгенограмм обоих образцов. Состав продуктов, полученных из шунгита м. Загогино, можно контролировать, изменяя pH среды по аналогии с изменениями состава, отмеченными на разных глубинах скважины 205 м. Максово. Например, отмечены значительные изменения свойств фильтрата: сравнить pH=3,7 на глубине 53,6 м и pH=6,9 на 81,6 м. [4]. На рентгенограммах пород м. Максово из той же скважины на больших глубинах обнаружены преимущественно карбонаты и гипс, поскольку породы на этой глубине отличаются повышенной щелочностью (pH=8,9 -10,0).

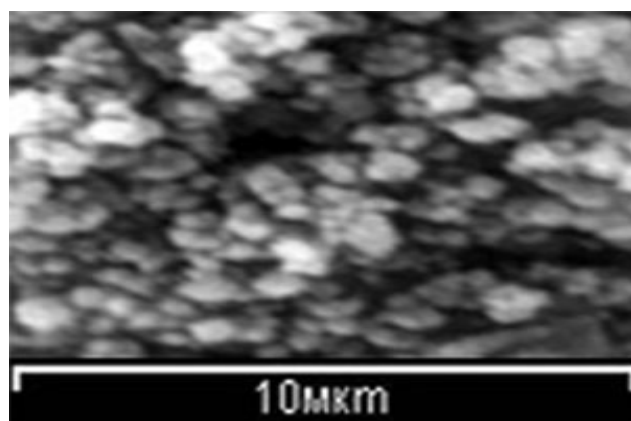
Таблица 2

Минеральный и элементный состав исходных порошков шунгитов и их фильтратов.

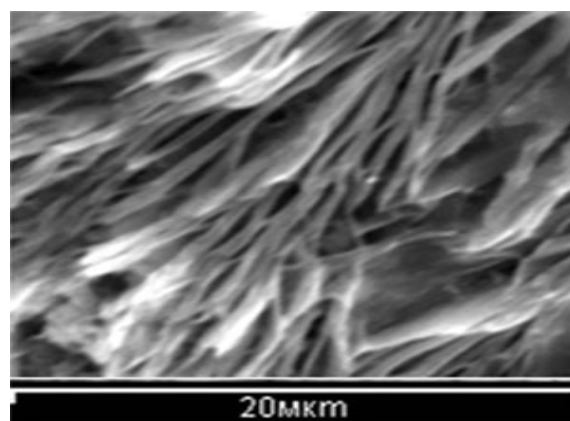
Основа пород	Образец	Минеральный состав
Al-Si основа (участок Барыженцы)	Исходный	Кварц (SiO_2), мусковит ($\text{Al}_2\text{H}_2\text{K}_{0.75}\text{O}_{12}\text{Si}_4$), альбит ($\text{Na Al Si}_3\text{O}_8$)
	1	Алуноген ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$), апловит ($\text{Co SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), гексагидрит ($\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), розенит ($\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
	2	Гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
	3	Гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), старкеит ($\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), апловит ($\text{CoSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), розенит ($\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), киесерит ($\text{Mg SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)
SiO_2 – основа (м.Загогино)	Исходный	Кварц(SiO_2), мусковит ($\text{Al}_2\text{H}_2\text{K}_{0.75}\text{O}_{12}\text{Si}_4$), анортотоклаз ($(\text{Na,K})(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_8$)
	1	Гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
	2	Гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), алуноген ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$), гексагидрит ($\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), биеберит ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), бутлерит ($\text{FeS O}_4(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
	3	Гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), эпсомит ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), ретгерсит ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), метаалуноген ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$)

4. Размер частиц и морфология осадка

На начальном этапе выщелачивания образцов из порошков Загогино присутствуют неоднородные по форме и размерам кристаллы, мелкие глобулярные частицы размером десятки доли мкм. В конце циклов вымывания (рис. 2а) – преобладают однородные глобулярные кристаллы, средний размер частиц 1- 2 мкм. Обнаружена существенно различная морфология осадков, вымываемых из шунгитовых пород с кварцевой и алюмосиликатной минеральной составляющей. Анизотропные дендритные частицы- характерны для образца м. Барыженцы, в отличие от однородных кристаллов и глобул –для образцов Загогино и Максово (рис.2 а,б)



а)



б)

Рис.2. Микрофотографии осадков, полученные при вымывании шунгитов м. Загогино (а) и Барыженцы (б)

ВЫВОДЫ

1. Проведено сравнительное исследование состава фаз, вымываемых водой из пород с содержанием углерода 20-40 мас.% месторождений Максово (брекчированные разности), отобранных из кренового материала скважин, и Загоино (с гомогенным распределением тонкозернистых минералов), разрабатываемых в настоящее время, и участка Барыженцы, породы которого имеют преимущественно алюмосиликатную основу.
2. Кинетика вымывания тонкого материала в воду (выщелачивание) меняется в зависимости от глубины залегания породы и ее предыстории (выветривание, действие гидротермальных флюидов, механическая обработка).
3. Состав фаз, вымываемых из однородных и брекчированных пород, сводится к трем: углерод, карбонаты (в виде кальцита) и сульфаты (сульфиды при т.о.).
4. При последовательном вымывании углерод переходит в воду из всех шунгитовых пород, его концентрация в дисперсии возрастает при тонком измельчении породы и становится постоянной 12-14 вес.%.
5. Морфология вымываемого осадка повторяет особенности структуры минеральных компонентов: однородные фракционированные зерна – шунгитовых пород м. Загоино (и Максово) и слоистые, дендритные структуры – шунгитовые породы м. Барыженцы.

Авторы выражают благодарность А.Н.Сафронову и А.Н.Терновому за помощь в получении микрофотографий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Геология шунгитовых вулканогенно-осадочных образований протерозоя Карелии. Под ред. В.А. Соколова. – Петрозаводск: «Карелия», 1982. – 204 с.
2. Голубев А. И., Ахмедов А. М., Галдобина Л. П. Геохимия черносланцевых комплексов нижнего протерозоя Карело-Кольского региона. – Л., «Наука», 1983. – 193 с.
3. Иваникин П. Ф. Шунгиты: проблемы генезиса и классификация нового вида углеродистого сырья П. Ф. Иваникин, Л. П. Галдобина, Ю. К. Калинин // Советская геология. – 1987.-№12.-С. 40-47.
4. Рожкова Н.Н. Получение устойчивых водных дисперсий нанокластеров шунгитового углерода Н.Н. Рожкова, В.С. Рожкова, Г.И. Емельянова, Л.Е. Горленко, В.В. Лукин // Минералогия, петрология и минералогия докембрийских комплексов Карелии: материалы юбилейной научной сессии, посвященной 45-летию Института геологии Кар НЦ РАН и 35-летию Карельского отделения РМО. – Петрозаводск: Кар НЦ РАН, 2007. – С. 89-93.

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГАЗООБРАЗНОГО ХЛОРА С ШУНГИТОВЫМИ ПОРОДАМИ

**Рожкова Н.Н.¹, Туполев А.Г.¹, Ивашевская С.Н.¹,
Кукушкина Ю.А.², Соколов В.В.², Кравчик А.Е.²**

¹Институт геологии Карельского НЦ РАН, г. Петрозаводск, rozhkova@krc.karelia.ru

²Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, г. Санкт-Петербург., juku@mail.ioffe.ru

Вулканогенно-осадочные шунгитовые породы являются перспективным многоцелевым технологическим сырьем. Вариации состава и слабая воспроизводимость свойств разрабатываемых в настоящее время высокоуглеродистых пород являются основным препятствием для их использования в высокотехнологических процессах в качестве адсорбентов, катализаторов, наполнителей [1]. Для решения этой проблемы проводится модифицирование шунгитовых пород в атмосфере водяного пара, озона [2], высокотемпературная обработка в инертной атмосфере [3]. Однако, большинство из предложенных методов приводит к заметному уменьшению концентрации шунгитового углерода в породе и изменению параметров его структуры. При этом также изменяется фазовый состав минеральной составляющей шунгита [3].

Сильным окислителем, способным в значительной мере повлиять на минеральную составляющую шунгитовых пород является хлор. Ранее была исследована адсорбция газообразного хлора на шунгитовых породах двух типов: шунгит I разновидности м. Шуньга (ShI) и шунгит III разновидности м. Загоино (ShIII) [4]. Адсорбция проводилась при комнатной температуре. Согласно полученным данным, процесс взаимодействия шунгита с хлором удовлетворительно описывается уравнением $A=A_1(1-e^{-k_1t})+A_2(1-e^{-k_2t})$, что может свидетельствовать о наличии двух идущих параллельно по разным механизмам процессах. Более быстрый процесс (с индексом «1») связан, по-видимому, с физической сорбцией, второй – хемосорбционный процесс. При увеличении температуры адсорбция хлора уменьшается. Полученные результаты представлены в табл.1.