

## ВЫВОДЫ

1. Проведено сравнительное исследование состава фаз, вымываемых водой из пород с содержанием углерода 20-40 мас.% месторождений Максово (брекчированные разности), отобранных из kernового материала скважин, и Загогино (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 предьстории (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. Загогино (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 шунгитоносных 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. Лунин // Минералогия, петрология и минерагения 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.<sup>1</sup>, Туполев А.Г.<sup>1</sup>, Ивашевская С.Н.<sup>1</sup>,  
Кукушкина Ю.А.<sup>2</sup>, Соколов В.В.<sup>2</sup>, Кравчик А.Е.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Институт геологии Карельского НЦ РАН, г. Петрозаводск, rozhkova@krc.karelia.ru

<sup>2</sup>Физико-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 высокотехнологичных 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. Загогино (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.

Таблица 1  
Значения констант уравнения сорбции хлора на шунгитах

Константы адсорбции	Шунгит I	Шунгит III
$A_1, \%$	0.04	1.35
$K_1, \text{мин}^{-1}$	0.185	0.5
$A_2, \%$	0.15	0.75
$K_2, \text{мин}^{-1}$	$3.4 \cdot 10^{-3}$	$20 \cdot 10^{-3}$
$*S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$	0.5	18

\*Посадочная площадка атома хлора  $8\text{\AA}^2$ .

Для увеличения пористости шунгитов проводили обработку газообразным хлором ShI и ShIII при  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  для удаления минеральной составляющей и развития пористой структуры в шунгитовой матрице. Хлорирование в стационарных условиях позволяет увеличить суммарный объем пор за счет развития мезопор при отсутствии микропор. При увеличении температуры хлорирования отмечается рост макропористости [3].

Для получения из шунгита углеродных микропористых адсорбентов была проведена высокотемпературная обработка шунгита, обеспечивающая карбидизацию минеральных включений, преимущественно  $\text{SiO}_2$ , за счет углеродной составляющей с последующим хлорированием. Хлорирование осуществлялось при  $950\text{ }^\circ\text{C}$  и скорости подачи хлора  $0.07\text{ г}/(\text{мин} \cdot \text{см}^2)$  [3].

Целью данной работы было исследование влияния высокотемпературной обработки хлором на состав, структуру и свойства основных компонентов шунгитовых пород.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования были взяты порошки ( $< 40\text{ мкм}$ ) шунгитов м. Шуньга (ShI) и м. Зажиго (ShIII). Термохимическая обработка проводилась в электрической печи с графитовым нагревателем в потоке хлора при температуре  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ .

Структурные параметры углерода были определены на порошках шунгита до и после обработки хлором с помощью рентгеновской дифракции на дифрактометре STOE-Stadi-P на излучении  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ , монохроматором служил изогнутый кристалл германия Ge (111) (съемка на прохождение) и на дифрактометре STOE ТНЭТА-ТНЭТА на излучении  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ , в первичном пучке – Göbel mirror, в отраженном пучке монохроматором служил кристалл графита (съемка на малых углах). В качестве эталона использованы данные для графита, взятые из базы данных PDF-2.

Морфологические особенности составляющих шунгитов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа VEGA II LSH TESCAN приставкой для микрозондового анализа.

Пикнометрическую плотность определяли с помощью газового пикнометра Micromeritics AccuPyc 1330 instrument в атмосфере гелия. Адсорбционно-структурный анализ был проведен на приборе Micromeritics ASAP 2020 installation по низкотемпературной ( $-196\text{ }^\circ\text{C}$ ) адсорбции-десорбции азота. Удельную поверхность определяли по БЭТ в области давлений  $0.05\text{--}0.30\text{ р/ро}$ .

### РЕЗУЛЬТАТЫ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ШУНГИТОВ

По данным элементного анализа (табл.2) видно, что термохимическая обработка (ТХО) приводит к обогащению шунгитов: концентрация углерода увеличивается с 30 до 64.7 вес.% – для ShIII при этом удаление основной минеральной составляющей кварца (и кремнезема) незначительно, о чем свидетельствует уменьшение по Si с 13,2 до 12,2 вес.% (табл.2).

Таблица 2

#### Изменение состава и свойств шунгитов при термохимической обработке

Показатели Свойства	Sh III		Sh I	
	исходный	После ТХО	исходный	После ТХО
Потеря массы после ТХО, вес. %	–	69,3	–	10,9
Элементный состав, масс %	C – 36,92	64,73	C – 91,6	99,2
	O – 37,98	21,68	O – 4,91	–
	Al – 2,17	1,26	Al – 0,26	–
	Si – 13,17	12,16	Si – 1,29	–
	S – 2,33	–	S – 0,47	0,17
	K – 0,82	–	K – 0,31	0,41
	Fe – 5,41	–	Fe – 0,25	–
	Na – 0,56	–	Ca – 0,47	0,26
	Mg – 0,64	–		Cl – 0,41
Основные фазы	$\text{SiO}_2$	$\text{SiO}_2$	$\text{C}+\text{SiO}_2$	C
Пикнометрическая плотность, $\text{г}/\text{см}^3$	2,47	2,18	2,02	2,15
Удельный объем пор (азот), $\text{см}^3/\text{г}$	0,01	0,09	0,003	0,23
Удельная поверхность по БЭТ (азот), $\text{м}^2/\text{г}$	26,2	50,2	12,8	24,1

Для ShI содержание углерода увеличилось с 91,6 до 99,2 вес.% после ТХО. Рентгеноструктурный анализ на ShI показал отсутствие кварца после ТХО (рис.1), тогда как в исходном шунгите он содержался в количестве 1.29 вес.% по данным элементного анализа. Элементный анализ также подтвердил удаление Si после ТХО (табл.2). Следует отметить появление Cl после ТХО в составе ShI, что обусловлено, по-видимому, его сорбцией на шунгите. Это же подтверждает увеличение пикнометрической плотности после ТХО (табл.2).

Химическая стойкость шунгитового углерода подтверждается данными рентгеноструктурного анализа (рис.1 а,б). В пределах погрешности эксперимента структурные параметры шунгитового углерода не изменяются. Рентгенограммы, полученные в геометрии Дебая – Шеррера, имеют лучшую статистику, поэтому параметр  $L_c$  рассчитывался, исходя из этих данных [5]. Так как пики (100) и (101) разрешились только при малоугловой съемке, то параметр  $L_a$  оценивался исходя из этих данных. Полученные параметры приведены в табл.3.

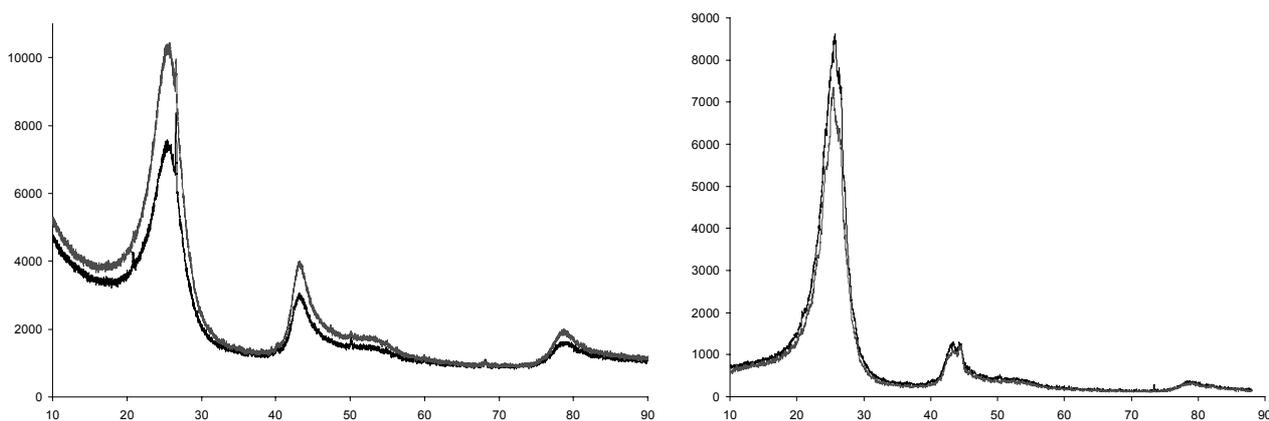


Рис. 1а,б. Рентгенограммы образцов ShI исходного (темная) и после ТХО (светлая), полученные при съемке на прохождение (а) и при малоугловой съемке (б)

Таблица 3

Брэгговские углы и межплоскостные расстояния для исследуемых образцов шунгита

h k l	Графит [41-1487]		Исходный		После ТХО		$D_{002}=L_c, \text{нм}$	$D_{100}=L_a, \text{нм}$
	$2\theta, \text{град}$	d, Å	шунгит					
			$2\theta, \text{град}$	d, Å	$2\theta, \text{град}$	d, Å		
0 0 2	26.382	3.3756	26.2(1)	3.40(3)	26.2(1)	3.40(3)	2.2/2.3(1)*	
1 0 1	44.393	2.0390	43.4(1)	2.08(4)	43.2(1)	2.09(4)		6.0/6.7(5)*
0 0 4	54.543	1.6811	53.2(1)	1.72(4)	52.8(1)	1.73(4)		
1 1 0	77.245	1.2341	78.8(1)	1.21(4)	78.8(1)	1.21(4)		

\*В числителе – для исходного, в знаменателе – после ТХО.

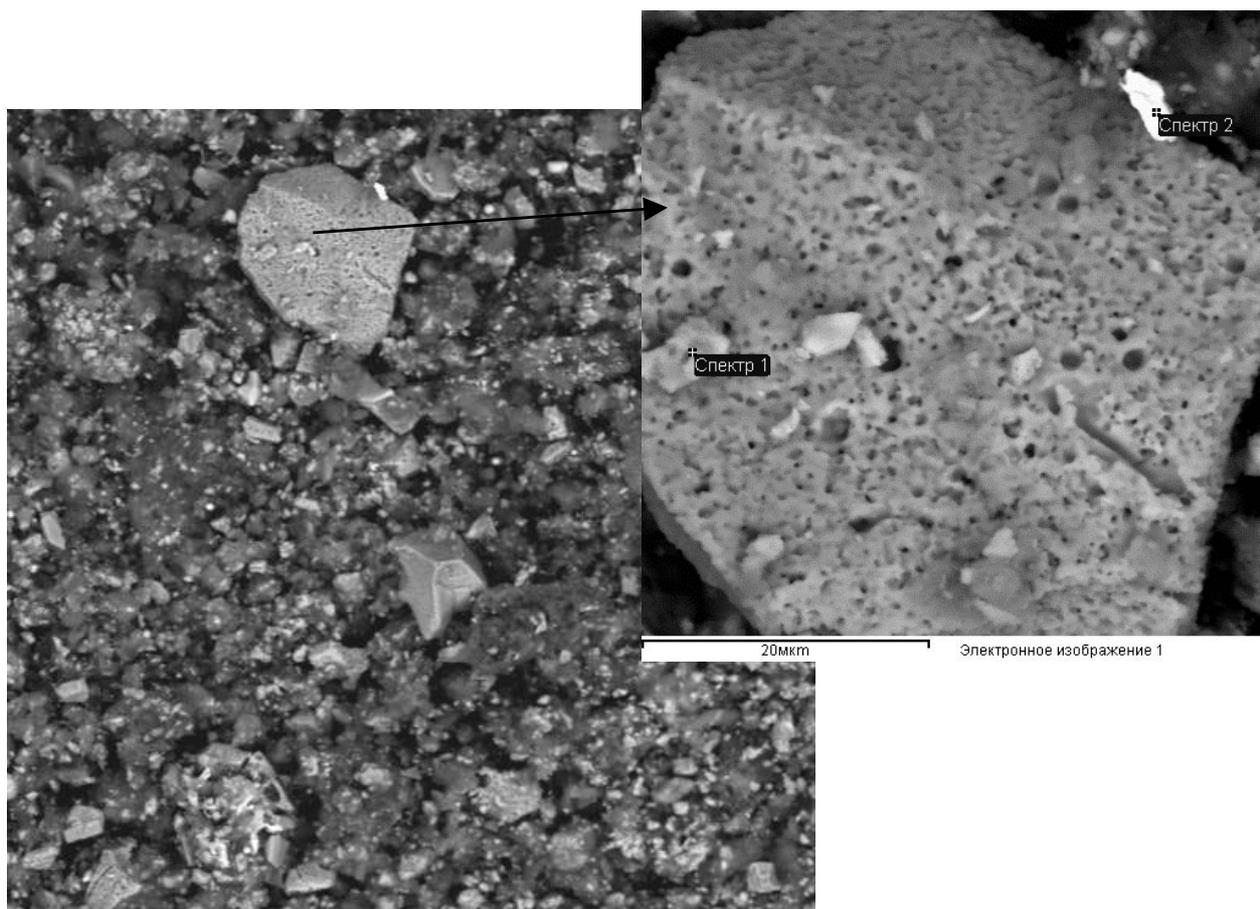
Удельная поверхность по азоту увеличивается незначительно для обоих типов шунгитов с 26,2 до 50,2 м<sup>2</sup>/г – для ShI, и с 12.8 до 24.1 – для ShIII. На основании проведенных анализов можно говорить о том, что не удалось удалить из шунгита основную примесь SiO<sub>2</sub>. Это свидетельствует о том, что SiO<sub>2</sub> находится в закапсулированном состоянии, что и приводит к незначительному изменению удельной поверхности.

Данное предположение было проверено при анализе морфологии компонентов шунгитов с помощью сканирующей электронной микроскопии (рис.2). Однородная поверхность кристаллов кварца в исходном шунгите становится изъеденной микропор после ТХО. Для удаления кристаллического кварца необходимо подобрать температурный режим и время обработки.

## ВЫВОДЫ

1. Термохимическая обработка шунгитов хлором позволяет удалить основные примеси, кроме кварца.
2. Для удаления кристаллического кварца необходимо подобрать температурный режим обработки.
3. Увеличение удельной поверхности и удельного объема пор происходит за счет удаления примесей. Структурные параметры шунгитового углерода при этом не изменяются.

Работа Р.Н.Н. поддержана грантом РФФИ-08-04-98825, И.С.Н. поддержана грантом Института неорганической и аналитической химии Франкфуртского университета.



**Рис.2. Микрофотография порошка ShIII после термохимической обработки.**

Крупные частицы – кристаллический кварц. На вставке – поверхность частицы кварца, покрытая сеткой пор

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Рожкова Н.Н., Емельянова Г.И., Горленко Л.Е., Лунин В.В. Шунгитовый углерод и его модифицирование // Рос. Хим. Ж. 2004. Т. XLVIII, №5. С. 107-115.
2. Горленко Л.Е., Емельянова Г.И., Тихонов Н.А., Фионов А.В., Рожкова Н.Н., Лунин В.В. Влияние низкотемпературного газофазного окисления шунгитов на их структуру и каталитическую активность // ЖФХ, 2005, Т.79, С. 1-7.
3. Федоров Н.Ф., Ивахнюк Г.К., Бабкин О.Э., Зорин Г.А., Самотин В.В. Синтез и сорбционные свойства углеродных адсорбентов на основе шунгитов // ЖПХ, 1986, №7, С.1618-1620.
4. Туполев А.Г. Взаимодействие шунгита с галогенами // Результаты изучения геологии докембрия. Опер.-инф. мат., Петрозаводск, 1982, С. 49-52.
5. David W. I. F., Shankland K., van de Streek J., Pidcock E., Motherwell W. D. S., Cole J. C.. DASH: a program for Crystal Structure Determination from Powder Diffraction Data J. Appl. Cryst., V.39, 2006, P.910-915.

### СДВИГОВЫЕ СТРУКТУРНЫЕ ПАРАГЕНЕЗИСЫ В ГНЕЙСАХ ЧУПИНСКОЙ СВИТЫ (беломорский комплекс пород Балтийского щита)

**Ручьёв А.М.**

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

Гнейсы чупинской свиты – продукты поэтапного архей-протерозойского (2,9-1,75 млрд. лет назад) эндогенного изменения относительно однородного терригенного протолита [3], отвечающие генетическому ряду, как минимум, четырех последовательно развивавшихся естественных минеральных фаций пород – совокупностей минеральных парагенезисов (метаморфических разновидностей гнейсов), характеризующихся единством интенсивных и различием экстенсивных факторов равновесия природных систем [4].