

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 550.4 + 550.8.05 + 550.84

### **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ШУНГИТОВЫХ ПОРОД РАЗЛИЧНЫХ СТРАТИГРАФИЧЕСКИХ УРОВНЕЙ ЗАОНЕЖСКОЙ СВИТЫ**

**Ю. Е. Дейнес, В. В. Ковалевский, И. В. Кочнева, И. А. Мошников, В. С. Рожкова**

*Институт геологии КарНЦ РАН, ФИЦ «Карельский научный центр РАН», Петрозаводск, Россия*

Проведены исследования шунгитовых пород, приуроченных к залежам, находящимся на разных стратиграфических уровнях заонежской свиты палеопротерозоя Карелии. По результатам исследования углеродистого вещества (шунгита) с помощью рамановской спектроскопии оценены пиковые температуры метаморфизма. Показано, что наименьшие температуры (316–324 °С) характерны для шунгитовых пород шестого горизонта, а наибольшие – для образцов второго горизонта (356–379 °С), как при существенном различии, так и при относительном постоянстве значений этого параметра для разных пород одного горизонта. Проведено изучение физико-химических свойств шунгитовых пород, важных для их практического использования, сорбционной активности и электрофизических свойств. Наименьшую сорбционную активность и электрическую проводимость имеют породы шестого горизонта, хотя эта зависимость не является вполне однозначной и определяется также свойствами углеродистого вещества, его содержанием и распределением.

**Ключевые слова:** шунгитовые породы; петрохимические модули; стратиграфия; сорбционная активность; эффективность экранирования.

**Yu. E. Deines, V. V. Kovalevski, I. V. Kochneva, I. A. Moshnikov, V. S. Rozhkova. PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF SHUNGITE ROCKS FROM DIFFERENT STRATIGRAPHIC LEVELS OF THE ZAONEGA FORMATION**

Shungite rocks confined to deposits located at different stratigraphic levels of the Zaonega Formation of the Paleoproterozoic in Karelia have been studied. The peak metamorphism temperatures were estimated using Raman spectroscopy to study the carbonaceous matter (shungite). The lowest temperatures (316–324 °C) were shown for shungite rocks in the sixth horizon, and the highest for samples in the second horizon (356–379 °C). In some horizons peak temperatures were relatively uniform, while in others they varied significantly among samples. The physical and chemical properties of shungite rocks im-



ния и преобразования шунгитовых пород влияли на изменения структурных характеристик углеродистого вещества шунгитовых пород [Chazhengina, Kovalevski, 2017] и, как следствие, на их свойства. В работе сделана попытка выявления особенностей физико-химических свойств шунгитовых пород залежей, развитых по горизонтам, находящимся на разных стратиграфических уровнях.

### Характеристика объекта исследования

Объектом исследования являлись четыре залежи шунгитовых пород Онежского синклинория, развитые по разным шунгитоносным горизонтам: одна по второму (Лебещина), одна по четвертому (Карнаволок) и две по шестому (Березовец, Мироновская). Отобрано по три образца шунгитовых пород с каждой из залежей с содержанием  $C_{орг.}$  от 25 до 50 %.

### Материалы и методы

Определение содержания петрогенных элементов в пробах выполнялось методами количественного химического анализа [Пономарев, 1961]. Работы проводились в Аналитической лаборатории ИГ КарНЦ РАН (г. Петрозаводск). Данные химических анализов пересчитывались на безуглеродистую основу (минеральную компоненту шунгитовых пород).

Рамановские спектры углеродистого вещества (УВ) были получены с порошков на дисперсионном Раман-спектрометре Nicolet Almega XR (длина волны 532 нм) в ИГ КарНЦ РАН. Количественные характеристики спектров рассчитаны в программе OMNIC. Для каждого образца снято около 20 спектров, построены кривые распределения, рассчитаны средние значения и стандартные отклонения. Пиковые температуры метаморфизма исследованных образцов оценивались по УВ с использованием уравнения:  $T(^{\circ}C) = 91,4(R2)^2 - 556,3(R2) + 676,3$  [Аоуа, 2010], которое было оптимизировано для условий регионального метаморфизма и опробовано, в частности, на метаморфических породах Японии [Mori, 2019].

Оценка адсорбционной активности шунгитовых пород различных стратиграфических уровней проводилась по адсорбции метиленового синего (МС) и метанилового желтого (МЖ) из водных растворов. За меру активности принималось количество красителя, поглощенного из раствора навеской исследуемого материала (фракция > 1 мм) в статических условиях. Концентрацию красителя в растворе определяли с применением рамановской спектроскопии

по методике, предложенной в работе [Rozhko, Kovalevski, 2019].

Эффективность экранирования шунгитовых пород определялась на порошковых образцах коаксиальным методом электромагнитного спектрального анализа в диапазоне частот от 100 кГц до 1 ГГц (приборы SMV11 и SMV8.5). Оценка электропроводности осуществлялась с помощью измерителя L, C, R E7-8 (частота 1 кГц) двухэлектродным методом.

### Результаты и обсуждение

Для выявления различий шунгитовых пород были рассчитаны петрохимические модули, многолетняя практика использования которых показала их эффективность при изучении осадочных пород [Юдович, Кетрис, 2000]. В табл. 1 представлен средний химический состав шунгитовых пород и петрохимические модули.

Содержание  $C_{орг.}$  в изученных образцах изменяется в широких пределах (от 25 до 50 мас. %), все они относятся к типу кахитолитов [Юдович, Кетрис, 2000]. По составу минеральной компоненты исследуемые шунгитовые породы разделяются на три группы: нормосилиты (ГМ = 0,11–0,20 – VI горизонт), миосили-

Таблица 1. Химический состав шунгитовых пород  
Table 1. Chemical composition of shungite rocks

Компоненты и модули Components and modules	Горизонты шунгитоносных пород Horizons of shungite rocks			
	VI	VI	IV	II
n	3	3	3	3
SiO <sub>2</sub>	82,51	86,04	72,62	68,58
TiO <sub>2</sub>	0,45	0,37	0,81	0,74
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,96	6,12	12,68	15,48
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,78	3,44	4,85	6,12
MnO	0,06	0,02	0,02	0,04
MgO	1,37	0,88	1,93	1,73
CaO	1,05	0,18	0,81	0,21
Na <sub>2</sub> O	0,30	0,12	1,66	4,65
K <sub>2</sub> O	2,31	2,74	4,31	2,42
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,20	0,09	0,31	0,05
$C_{орг.}$ TOC	39,32	29,49	47,01	39,81
Сумма Sum	100,00	100,00	100,00	100,00
Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O	2,61	2,86	5,96	7,06
ГМ GM	0,15	0,12	0,25	0,33
AM	0,10	0,07	0,17	0,23

Примечание. Составы пересчитаны на безуглеродистую составляющую (минеральную компоненту шунгитовых пород). n – количество образцов. ГМ – гидролизатный модуль  $(TiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3 + FeO + MnO) / SiO_2$ , AM – алюмокремневый модуль  $(Al_2O_3 / SiO_2)$ .

Note. Compositions are recalculated to carbon-free component (mineral component of shungite rocks). n – number of samples. GM =  $(TiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3 + FeO + MnO) / SiO_2$ , AM =  $Al_2O_3 / SiO_2$ .

ты (ГМ = 0,21–0,30 – IV горизонт) и сиаллиты (ГМ = 0,31–0,55 – II горизонт).

Построив модульную диаграмму AM – Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O, которая является самой информативной для разделения шунгитовых пород на горизонты, можно выделить три группы точек, соответствующие образцам, отобранным из II, IV и VI горизонта. Можно заметить, что породы нижележащего шунгитоносного горизонта менее кремнистые и более щелочные, с повышенным содержанием глинозема.

Результаты проведенных исследований физико-химических свойств представлены в табл. 2. Показано, что наименьшая пиковая температура метаморфизма (316–324 °С) характерна для шунгитовых пород шестого горизонта, а наибольшая – для образцов второго горизонта (356–379 °С). Для различных пород одного горизонта наблюдается как существенное различие, так и относительное постоянство пиковых температур метаморфизма. Например, для пород четвертого горизонта (Карнаволок) пиковая температура метаморфизма практически одинакова, а для образцов второго горизонта (Лебещина) существенно различается. Эта особенность сохраняется даже в пределах одного образца: для пород шестого горизонта пиковая температура метаморфизма фактически соответствует средней, приведенной в таблице, а для образца Л13/1 может изменяться от 363 до 393 °С, что свидетельствует о существенной структурной неоднородности углеродистого вещества этой шунгитовой породы.

Следует также отметить, что для разных групп образцов шестого горизонта (Мироновская и Березовец) наблюдается существенное различие в пиковых температурах метаморфизма. При этом породы Мироновской залежи очень близки по значениям этого параметра к породам четвертого горизонта (Карнаволок), что свидетельствует о наличии неучтенных геологических факторов при разделении шунгитовых пород по стратиграфическим уровням.

Результаты исследования физико-химических свойств шунгитовых пород, важных для их практического использования, свидетельствуют о наличии общей тенденции увеличения сорбционной активности и проводимости пород при увеличении пиковой температуры метаморфизма. Наименьшую сорбционную активность и электрическую проводимость имеют породы шестого горизонта, а для пород четвертого и второго горизонта наблюдается их общее увеличение, хотя эта зависимость не является вполне однозначной и определяется также свойствами углеродистого вещества, его содержанием и распределением. В частности, выявлено, что для шунгитовых пород из разных залежей характерна различная адсорбционная емкость по этим индикаторам (табл. 2), которая изменяется от 1,9 до 25 мг/г для МС и от 3,1 до 15 мг/г для МЖ. При этом не наблюдается прямой корреляции между процентным содержанием углерода и адсорбционной активностью шунгитовых пород, которая различается не только по количественным параме-

Таблица 2. Физико-химические свойства шунгитовых пород

Table 2. Physical and chemical properties of shungite rocks

Горизонты шунгитоносных пород Horizons of shungite rocks		C, %	R2	T <sub>пик</sub> T <sub>peak</sub> (°C)	МС (мг/г) MB (mg/g)	МЖ (мг/г) MY (mg/g)	pH	SE (dB <sub>100 МГц</sub> ) (dB <sub>100 MHz</sub> )	σ (См/м) (S/m)
II	Л13/1	31	0,602	379	16,6	5,3	5,47	44,3	350
	Л14	42	0,621	367	7,0	4,6	5,34	48,5	518
	ЛП 8/59	45	0,649	356	15,9	7,3	5,63	51,5	760
IV	К1	49	0,649	354	25,0	15,0	5,8	44,9	390
	К2	42	0,651	353	11,5	5,8	5,95	48,0	530
	К3	44	0,654	351	9,8	4,3	6,04	46,5	435
VI	Мр1	25	0,665	347	11,9	7,5	6,4	40,2	230
	Мр2	36	0,678	341	8,5	3,1	6,2	35,5	130
	Мр3	41	0,658	350	15,2	10,4	6,8	45,3	385
	Б7	26	0,714	324	7,0	3,6	3,25	18,4	15
	Б10	31	0,737	316	1,9	3,1	3,23	20,1	22
	Б24	30	0,733	317	8,9	4,4	3,3	19,7	18

Примечание. R2 – параметры рамановских спектров, T<sub>пик</sub> – пиковые температуры метаморфизма (± 7 °С), МС – сорбция метиленового синего, МЖ – сорбция метанилового желтого, pH – кислотность водных вытяжек, SE – эффективность экранирования, σ – электрическая проводимость.

Note. R2 – parameters of Raman spectra, T<sub>peak</sub> – peak metamorphism temperatures (± 7°C), MB – sorption of methylene blue, MY – sorption of methanyl yellow, pH – acidity of water extracts, SE – screening effectiveness, σ – electrical conductivity.

трам, но также и по соотношению сорбционной активности к МС и МЖ, т. е. по отношению к поверхностным функциональным группам кислотного и основного характера. Такие вариации по сорбционной активности к МС и МЖ и по проводимости важны для многих технологических процессов и обусловлены априори различиями в условиях образования (генезиса) углеродистого вещества выбранных шунгитовых пород. Это, в свою очередь, позволяет использовать выявленные закономерности не только чтобы выделить промышленные типы шунгитовых пород по направлениям их наиболее эффективного использования, но также обратить внимание на определение тонких закономерностей их генезиса.

## Заключение

В исследованных шунгитовых породах наблюдается прямая зависимость между суммой щелочей ( $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ ) и алюмокремниевым модулем ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ), а также отчетливая обратная зависимость между содержаниями  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Породы более высоких горизонтов менее щелочные, более кремнистые, чем нижележащие. Выявленные закономерности могут служить надежным поисковым признаком при разведке новых залежей шунгитовых пород Онежского синклинали, а также позволяют проводить корреляцию скважин.

С помощью рамановской спектроскопии по углеродистому геотермометру оценены пиковые температуры метаморфизма. Показано, что наименьшие температуры (316–324 °С) характерны для шунгитовых пород шестого горизонта, а наибольшие – для образцов второго горизонта (356–379 °С), как при существенном различии, так и при относительном постоянстве значений для различных пород одного горизонта. Определены параметры физико-химических свойств шунгитовых пород, важных для их практического использования, сорбционной активности и электрофизических свойств. Наименьшую сорбционную активность и электри-

ческую проводимость имеют породы шестого горизонта, хотя эта зависимость не является вполне однозначной и определяется также свойствами углеродистого вещества, его содержанием и распределением.

*Исследования выполнены в рамках темы НИР КарНЦ РАН «Геология и генезис месторождений, минералогия и технология шунгитовых пород Онежской структуры».*

## Литература

*Геология шунгитоносных вулканогенно-осадочных образований протерозоя Карелии / Под ред. В. А. Соколова. Петрозаводск: Карелия, 1982. 208 с.*

*Дейнес Ю. Е. Литохимические признаки шунгитоносных горизонтов Онежского синклинали // Труды КарНЦ РАН. 2018. № 11. С. 111–115. doi: 10.17076/geo846*

*Пономарев А. И. Методы химического анализа силикатных и карбонатных горных пород. М.: АН СССР, 1961. 414 с.*

*Филиппов М. М. Шунгитоносные породы Онежской структуры. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2002. 280 с.*

*Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Основы литохимии. СПб.: Наука, 2000. 479 с.*

*Aoya M., Kouketsu Y., Endo S., Shimizu H., Mizukami T., Nakamura D., Wallis S. R. Extending the applicability of the Raman carbonaceous-material geothermometer using data from contact metamorphic rocks // J. Metamorph. Geol. 2010. Vol. 28(9). P. 895–914.*

*Chazhengina S. Y., Kovalevski V. V. Raman spectroscopy of weathered shungites // J. Raman Spectrosc. 2017. Vol. 48(11). P. 1590–1596. doi: 10.1002/jrs.5188*

*Mori Y., Shigeno M., Miyazaki K., Nishiyama T. Peak metamorphic temperature of the Nishisonogi unit of the Nagasaki Metamorphic Rocks, western Kyushu, Japan // J. Mineral. Petrol. Sci. 2019. Vol. 114. P. 170–177.*

*Rozhkova V. S., Kovalevski V. V. Determination of adsorption of cationic and anionic dyes onto shungite by Raman spectroscopy // Spectroscopy. 2019. Vol. 34(7). P. 45–54.*

*Поступила в редакцию 31.01.2020*

## References

*Deines Yu. E. Litokhimicheskie priznaki shungitonosnykh gorizontov Onezhskogo sinklinoriya [Lithochemical features of shungite rock horizons in the Onega structure]. Trudy KarNTs RAN [Trans. KarRC RAS]. 2018. No. 11. P. 111–115. doi: 10.17076/geo846*

*Filippov M. M. Shungitonosnye porody Onezhskoi struktury [Shungite rocks of the Onega structure]. Petrozavodsk: KarRC RAS, 2002. 280 p.*

*Geologiya shungitonosnykh vulkanogenno-osa-dochnykh obrazovaniy proterozoya Karelii [Geolo-*

*gy of schungite volcanic-sedimentary formations of the Proterozoic in Karelia]. Ed. V. A. Sokolov. Petrozavodsk: Karelia, 1982. 208 p.*

*Ponomarev A. I. Metody khimicheskogo analiza silikatnykh i karbonatnykh gornykh porod [Methods of chemical analysis of silicate and carbonate rocks]. Moscow: AN SSSR, 1961. 414 p.*

*Yudovich Ya. E., Ketris M. P. Osnovy litokhimii [Fundamentals of lithochemistry]. St. Petersburg: Nauka, 2000. 479 p.*

Aoya M., Kouketsu Y., Endo S., Shimizu H., Mizukami T., Nakamura D., Wallis S. R. Extending the applicability of the Raman carbonaceous-material geothermometer using data from contact metamorphic rocks. *J. Metamorph. Geol.* 2010. Vol. 28(9). P. 895–914.

Chazhengina S. Y., Kovalevski V. V. Raman spectroscopy of weathered shungites. *J. Raman Spectr.* 2017. Vol. 48(11). P. 1590–1596. doi: 10.1002/jrs.5188

Mori Y., Shigeno M., Miyazaki K., Nishiyama T. Peak metamorphic temperature of the Nishisono-

gi unit of the Nagasaki Metamorphic Rocks, western Kyushu, Japan. *J. Mineral. Petrol. Sci.* 2019. Vol. 114. P. 170–177.

Rozhkova V. S., Kovalevski V. V. Determination of adsorption of cationic and anionic dyes onto shungite by Raman spectroscopy. *Spectroscopy.* 2019. Vol. 34(7). P. 45–54.

Received January 31, 2020

## СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ:

### Дейнес Юлия Евгеньевна

научный сотрудник  
Институт геологии КарНЦ РАН,  
Федеральный исследовательский центр  
«Карельский научный центр РАН»  
ул. Пушкинская, 11, Петрозаводск, Республика Карелия,  
Россия, 185910  
эл. почта: deines@krc.karelia.ru

### Ковалевский Владимир Викторович

заведующий лаб. геологии и технологии шунгитов  
Отдела минерального сырья, д. г.-м. н.  
Институт геологии КарНЦ РАН,  
Федеральный исследовательский центр  
«Карельский научный центр РАН»  
ул. Пушкинская, 11, Петрозаводск, Республика Карелия,  
Россия, 185910  
эл. почта: kovalevs@krc.karelia.ru

### Кочнева Ирина Владимировна

ведущий технолог  
Институт геологии КарНЦ РАН,  
Федеральный исследовательский центр  
«Карельский научный центр РАН»  
ул. Пушкинская, 11, Петрозаводск, Республика Карелия,  
Россия, 185910  
эл. почта: kochneva@krc.karelia.ru

### Мошников Игорь Анатольевич

научный сотрудник  
Институт геологии КарНЦ РАН,  
Федеральный исследовательский центр  
«Карельский научный центр РАН»  
ул. Пушкинская, 11, Петрозаводск, Республика Карелия,  
Россия, 185910  
эл. почта: igorm@krc.karelia.ru

### Рожкова Виктория Сергеевна

младший научный сотрудник  
Институт геологии КарНЦ РАН,  
Федеральный исследовательский центр  
«Карельский научный центр РАН»  
ул. Пушкинская, 11, Петрозаводск, Республика Карелия,  
Россия, 185910  
эл. почта: vrozhk@krc.karelia.ru

## CONTRIBUTORS:

### Deines, Yulia

Institute of Geology, Karelian Research Centre,  
Russian Academy of Sciences  
11 Pushkinskaya St., 185910 Petrozavodsk, Karelia, Russia  
e-mail: deines@krc.karelia.ru

### Kovalevski, Vladimir

Institute of Geology, Karelian Research Centre,  
Russian Academy of Sciences  
11 Pushkinskaya St., 185910 Petrozavodsk, Karelia, Russia  
e-mail: kovalevs@krc.karelia.ru

### Kochneva, Irina

Institute of Geology, Karelian Research Centre,  
Russian Academy of Sciences  
11 Pushkinskaya St., 185910 Petrozavodsk, Karelia, Russia  
e-mail: kochneva@krc.karelia.ru

### Moshnikov, Igor

Institute of Geology, Karelian Research Centre,  
Russian Academy of Sciences  
11 Pushkinskaya St., 185910 Petrozavodsk, Karelia, Russia  
e-mail: igorm@krc.karelia.ru

### Rozhkova, Victoria

Institute of Geology, Karelian Research Centre,  
Russian Academy of Sciences  
11 Pushkinskaya St., 185910 Petrozavodsk, Karelia, Russia  
e-mail: vrozhk@krc.karelia.ru