

УДК 553.9 (470.22)

МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ КВАРЦА ШУНГИТОВЫХ ПОРОД МАКСОВСКОЙ ЗАЛЕЖИ

Р. В. Садовничий, А. А. Михайлина, Н. Н. Рожкова, И. С. Инина

Институт геологии Карельского научного центра РАН

Представлены результаты изучения структурных параметров нескольких морфологических разновидностей кварца палеопротерозойских (2,1–1,9 млрд лет) шунгитовых пород Максовской залежи Зажогинского месторождения (Онежская структура, Карельский кратон) в сравнении с эталонными образцами кварца хемогенного, гидротермального и пегматитового генезиса. Методом рентгеноструктурного анализа были определены значения параметров кристаллической решетки, области когерентного рассеяния, индекса кристалличности и степени совершенства кристаллического строения для всех разновидностей и эталонов кварца. Сравнение полученных значений структурных параметров позволило разделить все изученные образцы кварца различной морфологии на две группы. Структурные параметры первой группы кварца шунгитовых пород близки к аналогичным значениям для хемогенного кварца, второй группы – к параметрам кварца гидротермального и пегматитового генезиса. Все изученные образцы кварца шунгитовых пород представлены хорошо раскристаллизованным наноразмерным α -кварцем.

Применение методов термического анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния позволило обнаружить шунгитовый углерод во всех образцах кварца. Зафиксированные различия в температуре выгорания углерода, входящего в состав различных образцов кварца, позволяют сделать вывод, что для каждой морфологической разновидности кварца характерен углерод с определенной вторичной структурой и степенью активности.

Показано влияние концентрации углерода в образцах на спектральные свойства кварца, что отражается в спектрах комбинационного рассеяния. Полученные близкие значения параметров кристаллического строения кварца различных типов шунгитовых пород могут быть обусловлены влиянием на рост кристаллов кварца наноструктурированного шунгитового углерода. Проведенные исследования свидетельствуют о том, что кварц, подобно углероду, является важной составляющей шунгитовых пород, определяющей основные физико-химические и технологические свойства пород Максовской залежи, и может рассматриваться как нетрадиционный вид минерального сырья.

Ключевые слова: шунгитовые породы; Карельский кратон; палеопротерозой; кварц; параметры элементарной ячейки; наноразмерные кристаллиты; Рамановская спектроскопия; термический анализ.

R. V. Sadovnichii, A. A. Mikhaylina, N. N. Rozhkova, I. S. Inina. THE MORPHOLOGICAL AND STRUCTURAL FEATURES OF QUARTZ OF SHUNGITE ROCKS OF MAKSOVO DEPOSIT.

The results of the study of the structural parameters of several morphological varieties of Palaeoproterozoic (2,1–1,9 Ga) shungite rock quartz from the Maksovo deposit of

Zazhoginsky field (the Onega structure, Karelian craton), compared with standard quartz samples of chemically precipitated, hydrothermal and pegmatite genesis, are reported. The parameter values of the crystalline lattice, the coherent scatter region and the crystallinity index and the degree of perfection of crystalline structure were estimated for all quartz varieties by X-ray structural analysis. The structural parameter values obtained were compared to divide all the morphologically different quartz samples analyzed into two groups. The structural parameters of shungite rock quartz of group I were found to be similar to those of chemically precipitated quartz, while those of group II to hydrothermal and pegmatite quartz. All of the shungite rock quartz samples analyzed are represented by well-crystallized nanosized α -quartz.

Shungite carbon was revealed in all quartz samples by thermal analysis and combined scattering spectroscopy methods. Differences in the burning-out temperature of the carbon, which is part of various quartz samples, have led us to conclude that carbon with a certain secondary structure and degree of activity is characteristic of each morphological quartz variety.

The effect of carbon concentration in the samples on the spectral properties of quartz, reflected in combined scattering spectra, is shown. The similar crystalline structure values of quartz from various shungite rock types could be due to the effect of nanostructured shungite carbon on the growth of quartz crystals. Our study has shown that quartz, like carbon, is an important constituent of shungite rocks responsible for the basic physico-chemical and technological properties of Maksovo rocks, and could be regarded as an untraditional type of mineral product.

Key words: shungite rocks; Karelian craton; Palaeoproterozoic; quartz; unit cell parameters; nano-sized crystallites; Raman spectroscopy; thermal analysis.

Введение

Шунгитовыми называют большую группу докембрийских (~2 млрд лет) углеродсодержащих горных пород Карелии [Шунгиты..., 1975], представляющих собой природные композиционные материалы, специфические свойства которых обусловлены структурой и свойствами шунгитового углерода и сложным минеральным составом [Калинин, Ковалевский, 2014]. Наиболее широкое площадное распространение шунгитовые породы имеют в районе северной части Онежского озера (Онежская структура), где они приурочены к образованиям людиковийского и калевийского надгоризонтов (палеопротерозой) [Шунгиты..., 1975; Онежская палеопротерозойская структура..., 2011]. Шунгитовые породы разнообразны по форме проявлений, времени формирования, генезису, вещественному составу и другим признакам [Борисов, 1956; Шунгиты..., 1975; Геология..., 1982; Органическое вещество..., 1994; Филиппов, 2002; Калинин и др., 2008; Ковалевский, 2009]. Одной из наиболее простых классификаций шунгитовых пород, основанной на разделении их по содержанию углерода, является классификация П. А. Борисова [1956], согласно которой шунгитовые породы делятся на пять групп: шунгит I (содержание углерода 98 %), шунгит II (60 %), шунгит III (35 %), шунгит IV (20 %) и шунгит V (5–10 %).

Шунгитовые породы Карелии уникальны в первую очередь за счет того, что в них содержится шунгитовое древнее метаморфизованное вещество, состоящее из углерода (>95 %), водорода (~1 %), азота (~0,75 %), серы (~0,3 %) и кислорода (до 1,5 %). Шунгитовый углерод характеризуется многоуровневой фрактальной структурой, образовавшейся в результате последовательной агрегации графеновых фрагментов (~1 нм). Турбостратные стопки (~1,5–2,5 нм) и глобулярная композиция стопок со средним линейным размером ~6 нм определяют вторичные и третичные уровни структуры. Агрегаты глобул размером в десятки нанометров завершают структуру. Наноразмерная графеноподобная структура шунгитового углерода позволяет рассматривать шунгитовые породы в качестве перспективного сырья для нанотехнологий [Рожкова, 2011; Sheka, Rozhkova, 2014; Razbirin et al., 2014].

Минеральная составляющая шунгитовых пород представлена главным образом кварцем, карбонатами, слюдами, полевыми шпатами и сульфидами [Геология..., 1982; Филиппов и др., 1995]. Одним из основных петрогенных компонентов минеральной составляющей шунгитовых пород различных групп является кремнезем, входящий в состав кварца и сложных силикатов [Шунгиты..., 1975, Филиппов и др., 1998]. При этом информация о составе и структурных особенностях кварца крайне ограничена даже для широко используемых

высокоуглеродистых шунгитовых пород Зажогинского месторождения, в которых кварц составляет основу минеральной компоненты [Шунгиты..., 1984; Органическое вещество..., 1994].

Зажогинское месторождение высокоуглеродистых шунгитовых пород, расположенное в Медвежьегорском районе Республики Карелия, является частью Толвуйской синклинали второго порядка, осложненной складками более высоких порядков [Органическое вещество..., 1994]. Породы месторождения входят в состав верхней подсвиты заонежской свиты людиковийского надгоризонта, в которой выделяют три пачки, из них первые две являются крупными циклами массового накопления органического вещества [Шунгиты..., 1975; Филиппов, 2002]. Шунгитовые породы Зажогинского месторождения относятся ко II, III и IV разновидностям по классификации П. А. Борисова. Вмещающими породами являются пепловые и хемогенные (альбит-кремнистые и карбонатные) туфы, лидиты, доломиты, алевролиты и долериты [Михайлов, Леонтьев, 2006].

В состав месторождения входят двенадцать залежей [Михайлов, Леонтьев, 2006], в том числе Максовская. В плане Максовская залежь имеет эллипсоидальную форму размером 500 на 700 м, а в разрезе представляет собой антиклинальную куполообразную структуру, имеющую максимальную мощность 120 м. Залежь постепенно выклинивается на юге, западе и севере, а на востоке смыкается с Калейской. Стратиграфически залежь относится к шестому горизонту второй пачки верхней подсвиты заонежской свиты людиковийского надгоризонта [Филиппов, 2002]. В центральной части залежи разведочными работами была вскрыта интрузия долеритов; в северной части развит купол карбонатно-биотитовых метасоматитов и окремненных туфов, там же встречаются прослои лидитов. Текстура шунгитовых пород Максовской залежи является массивной, слоистой, прожилковой или брекчиевой [Атлас..., 2006]. Распределение шунгитовых пород с различной текстурой имеет сложный характер, но в целом определяется тенденция увеличения степени брекчированности пород при движении к кровле и центру залежи [Фирсова, Шатский, 1988]. Породы с наиболее ярко выраженной массивной текстурой больше всего развиты в нижних частях залежи. Слоистые породы развиты на флангах структуры и на Максовской залежи представлены в меньшей степени, чем другие разновидности. Химический состав шунгитовых пород непостоянен, содержание углерода

варьирует в пределах 21–40 вес. %, при этом основным компонентом пород является SiO_2 – 25–65 вес. % [Органическое вещество..., 1994]. Таким образом, шунгитовые породы Максовской залежи обладают кремнистой минеральной основой, лишь в ее приподошвенных частях встречаются породы, в которых существенна доля карбонатов [Там же].

Изучение шунгитовых пород Максовской залежи методом рентгенофазового анализа подтвердило, что основным минералом в них является кварц, различающийся по морфологии выделений [Садовничий, Рожкова, 2014]. При исследовании шунгитовых пород с содержанием углерода 3,5; 30 и 98 вес. % методом малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) были получены схожие структурные характеристики входящего в их состав кварца, а именно – близкий размер кристаллитов (~60 нм) и наличие структуры с фрактальной поверхностью, что отличает кварц шунгитовых пород от кварцитового кварца. Аналогичные разветвленные структуры могут быть получены из коллоидных суспензий, в процессе твердения которых сохраняются структуры исходного коллоида [Кривандин и др., 2000].

Широкая распространенность кварца, его чувствительность к изменению условий кристаллизации позволяют использовать данный минерал при решении ряда геологических проблем, в частности, генезиса пород [Светова и др., 2012]. В то же время изучение особенностей взаимодействия кварца и углерода в шунгитовых породах важно для определения новых подходов к оценке качества шунгитового сырья, а также поиска и разработки новых, высокотехнологичных направлений его использования. В связи с этим целью настоящей работы стало изучение особенностей состава, структуры и свойств кварца шунгитовых пород Максовской залежи Зажогинского месторождения.

Разновидности кварца шунгитовых пород

Изучение образцов шунгитовых пород Максовской залежи методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) [Садовничий, Рожкова, 2014] позволило выделить в них несколько морфологических разновидностей кварца.

1. Кварц, входящий в состав шунгитовых пород массивной текстуры (рис. 1, а) и в состав обломочной части пород прожилковой и брекчиевой текстуры. Данный кварц является частью углерод-кварцевого агрегата, представляющего собой достаточно однородный комплекс, состоящий в основном из шунгитового углерода и кварца (рис. 1, б) (все

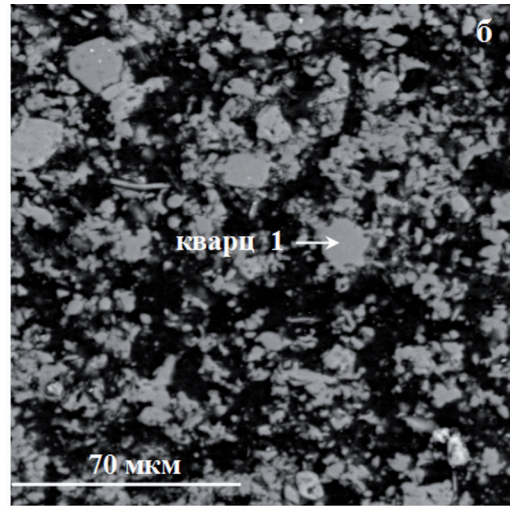
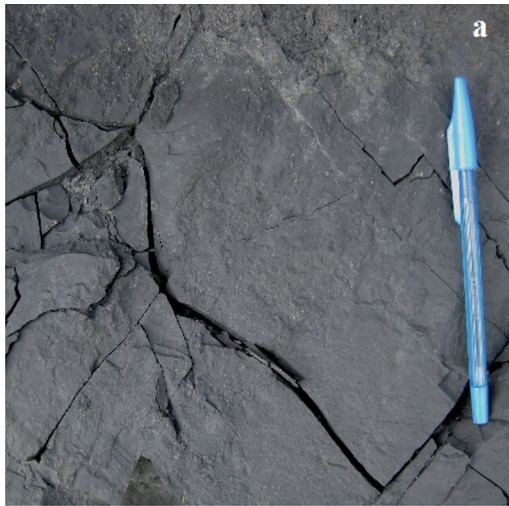


Рис. 1. Шунгитовые породы массивной текстуры; здесь и на рис. 2, 3: а – скол породы, б – электронно-микроскопическое изображение (BSE-детектор)

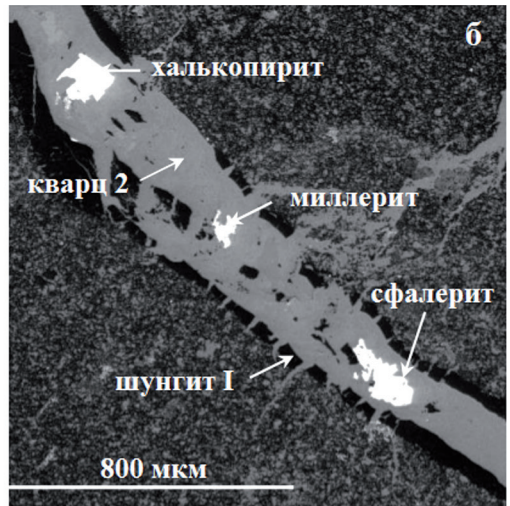


Рис. 2. Шунгитовые породы прожилковой текстуры

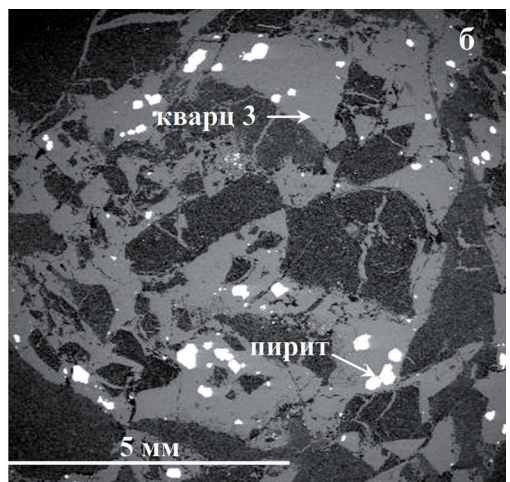
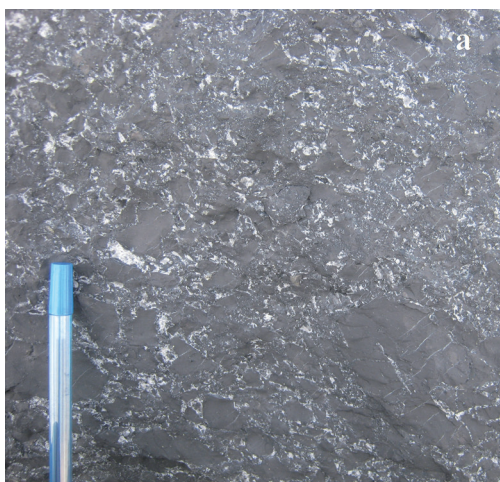


Рис. 3. Шунгитовые породы брекчиевой текстуры

электронно-микроскопические изображения получены при помощи детектора отраженных электронов (BSE)). Зерна кварца ксеноморфны, границы и углы закруглены; размер варьирует от нескольких десятков мкм и ниже. Шунгитовый углерод равномерно распределен между зернами кварца. Содержание углерода в данном минеральном агрегате изменяется в широких пределах. Вследствие данных факторов визуально кварц первой морфологической разновидности не определяется. Диагностика и изучение его морфологии возможны лишь при использовании электронной микроскопии.

2. Кварц из различных по морфологии прожилков, секущих шунгитовые породы. Прожилки имеют сложный и прерывистый характер распространения; протяженность варьирует от нескольких см до первых метров. Мощность прожилков колеблется от долей мм до нескольких см (рис. 2, а); в редких случаях в породах залежи наблюдаются отдельные протяженные жилы мощностью до 15 см, от которых отходят многочисленные менее мощные ответвления. Система прожилков обычно полигональная или субпараллельная; также встречаются комбинации различных по форме и мощности прожилков. Сложены в основном параллельно-шестоватыми агрегатами кварца и серицита; в меньшей степени представлены пирит, сфалерит, миллерит, рутил и другие минералы, а также шунгит I [Борисов, 1956] (рис. 2, б). В крупных жилах присутствуют обломки вмещающей породы.

3. Кварц, входящий в состав цементной составляющей шунгитовых брекчий (рис. 3, а). В брекчированных шунгитовых породах обломки, состоящие из углерод-кварцевого агрегата, аналогичного тому, что слагает шунгитовые породы массивной текстуры, погружены в существенно кварцевый цемент (рис. 3, б). В состав цемента входят также серицит, пирит и шунгитовый углерод. В зависимости от содержания и морфологии выделения шунгитового углерода в цементе брекчий меняется и его окраска: тонкораспыленное углеродистое вещество придает цементу черный цвет (*черноцементная брекчия*); осколки, микропрожилки, обособления, линзочки – сероватый [Фирсова и др., 1986]. При минимальном содержании углерода цемент шунгитовой брекчии приобретает светлую окраску (*белоцементная брекчия*). В цементной составляющей белоцементных брекчий структура кварца гранобластовая; размер зерен минерала растет по мере удаления от обломков больших размеров. В сколе породы кварц хорошо диагностируется по белому цвету и стеклянному блеску (обломочная

составляющая брекчий имеет матовый блеск). Часто в породе наблюдаются сочетания черного и белого цемента в различных соотношениях. Форма цементной части сложная, сетчатая; границы часто нечеткие, извилистые; соотношение обломочной и цементной составляющих варьирует в широких пределах.

Таким образом, в шунгитовых породах Максовской залежи выделяются как минимум три морфологических разновидности кварца, каждая из которых является индикатором определенных геологических процессов.

Объекты и методы

Кварц первой морфологической разновидности обладает микронными размерами и находится в тесном срастании с шунгитовым углеродом. В связи с этим механическое выделение и последующее селективное изучение кварца не представлялось возможным. В то же время данный минерал может быть исследован в составе углерод-кварцевого агрегата (см. рис. 1, б), в котором он является одним из основных компонентов. Для этого в западной части Максовской залежи были отобраны образцы шунгитовой породы массивной текстуры (массивные шунгитовые породы), на 95 % сложенные углерод-кварцевым агрегатом (образцы М-50, М-54 и М-58). Цвет пород черный, однородный; структура афанитовая. Содержание углерода по данным термического анализа колеблется от 30 до 42 вес. %, содержание кремнезема – от 45 до 56 вес. %. Пробоподготовка состояла в механическом истирании образцов до порошка фракции < 70 мкм (использовался истиратель ИВ-4); для изучения влияния углерода на свойства кварца образец М-58 дополнительно был подвергнут термической обработке с целью удаления углерода. Термическая обработка проводилась в течение 6 часов при температуре 600 °С до постоянного веса.

Для изучения кварца второй морфологической разновидности были отобраны образцы из секущих шунгитовые породы протяженных кварцевых жил мощностью 10–15 см. Образцы (М-121 и М-00) представлены крупнозернистым дымчатым кварцем, в котором визуально диагностировались включения шунгита I.

Кварц третьей морфологической разновидности входит в состав цементной части брекчированных шунгитовых пород. Для его изучения из белоцементной шунгитовой брекчии, предварительно раздробленной до фракции 3–5 мм, при помощи бинокля были выбраны наиболее хорошо диагностируемые зерна кварца. При этом отобранный кварц был

представлен несколькими разновидностями: молочно-белый, дымчатый, прозрачный (горный хрусталь), черный (включения углерода), с красным и желтым оттенком, обусловленным примесью железистых минералов [Ананьева, Коровкин, 2003]. Часто наблюдалось срастание нескольких цветовых разновидностей кварца в одном зерне. В тех случаях, когда кварц имел черный цвет, главным отличительным признаком при его отделении от обломочной части, представленной углерод-кварцевым агрегатом, являлся характерный для кварца стеклянный блеск. Зерна, в которых наблюдалось срастание кварца (цементной составляющей) и обломочной составляющей, не отбирались. Номера образцов кварца третьей морфологической разновидности – М-18, М-46, М-66.

Кроме этого, для изучения в северо-западной части залежи дополнительно были отобраны два образца шунгитовой породы массивной текстуры (М-24, М-26), состоящих на 86–88 вес. % из кремнезема и на 4–6 вес. % из углерода. По своему строению и составу данные породы близки к лидитам, представляющим собой кремнистые породы с невысоким содержанием углерода (1–5 вес. %) [Геология..., 1982; Атлас..., 2006]. Для них характерны афанитовая структура, черный цвет, матовый блеск, раковистый излом и высокая твердость. Ввиду того, что присутствие лидитов в северо-западной части Максовской залежи было подтверждено результатами детальнейших разведочных работ [Михайлов, Купряков, 1985], указанные образцы в данной работе мы будем называть лидитами.

Для сравнения структурных параметров кварца шунгитовых пород в качестве эталонов были взяты хорошо изученные образцы кварца различного генезиса, любезно предоставленные Е. Н. Световой. Первым эталоном (Q-1) являлся кварц месторождения Желанное (Приполярный Урал), имеющий гидротермальное происхождение [Кузнецов и др., 2011]. Образец Q-1 представлял собой прозрачные идиоморфные кристаллы горного хрусталя призматической формы; размер кристаллов составлял 3–5 см. В качестве второго эталона был взят образец силицита (Q-2) Койкарской структуры, Ведлозерско-Сегозерский зеленокаменный пояс. Цвет образца серый, текстура тонкослоистая; минеральный состав представлен халцедоном (частично перекристаллизован в кварц), серицитом, калиевым полевым шпатом, биотитом. Образование силицитов связано с поступлением в бассейн кремнезема и алюминия, что в свою очередь было обусловлено активной fumarольной деятельностью, наступившей вслед

за ослаблением вулканических извержений [Светова, 1988]. Таким образом, кремнезем, составляющий основу силицитов, является хемогенным. Третьим эталоном стал образец молочно-белого кварца (Q-3), слагающего блоковые участки ядер пегматитов метаморфогенного генезиса (чупинская группа).

В работе использовался метод сканирующей электронной микроскопии (микроскоп «VEGA II LSH») с микрозондовым анализом (энергодисперсионный микроанализатор «INCA Energy 350»). Расчет химического состава (при работе с микроанализатором) осуществлялся в программном комплексе «The microanalysis suite issue 17» (Oxford instruments).

Содержание углерода в исследуемых образцах определяли с помощью термического анализа (прибор NETZSCH STA 449F1), при скорости нагрева 10 град/мин на воздухе.

Изучение химического состава образцов проводилось при помощи метода рентгенофлуоресцентного анализа (спектрометр ARL ADVAT'X Thermo Fisher Scientific).

Спектры комбинационного рассеяния (КР) исследуемых образцов в диапазоне 100–3500 см⁻¹ получены на дисперсионном спектрометре Nicolet Almega XR (Thermo Scientific), при длине волны лазера 532 нм. Диапазон анализируемых частот позволяет одновременно проводить анализ углерода и кварца шунгитовых пород. Обработка спектров проводилась в программе Omnic.

Рентгенографирование исследуемых образцов выполнялось на автоматическом дифрактометре ARL X'TRA. Рентгенограммы исследуемых образцов кварца шунгитовых пород и эталонных образцов кварца Q-1, Q-2, Q-3 были получены в области углов 2θ: 2–156,5°, с шагом 0,01°, время набора импульсов – 3 сек. на CuK_α излучении.

В качестве эталона при анализе структуры кварца шунгитовых пород использовался образец кристаллического кварца месторождения Кожим (Полярный Урал) [Картенко и др., 1971].

Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ был выполнен с помощью пакета прикладных программ WinXRD, ICDD (DDWiew2008). Определены параметры кристаллической решетки (a, b, c) и объем элементарной ячейки (V) кварца шунгитовых пород и эталонов (табл. 1).

Область когерентного рассеяния (ОКР) рассчитана по формуле Дебая–Шеррера:

$$\text{ОКР} = 0,9 * \lambda / \cos \theta * b,$$

где λ – длина монокроматической волны CuK_{α1} = 1,540562 Å; b – ширина пика на половине высоты линии; θ – угол дифракции.

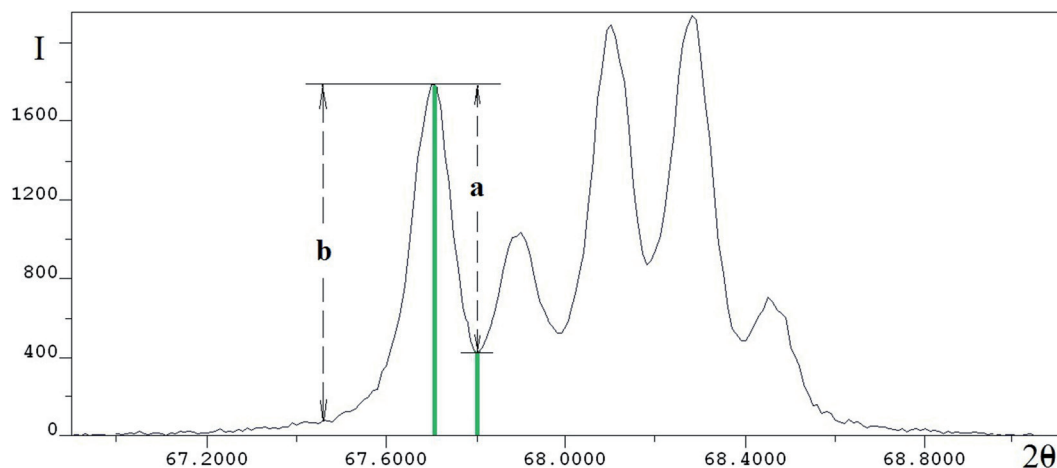


Рис. 4. Фрагмент дифрактограммы кварца с квинтиплетным пиком на $67,7^\circ$. Параметры a , b определяются для расчета индекса кристалличности

Для расчета ОКР исследуемых образцов кварца использовался максимальный по интенсивности пик дифракционного отражения (101) на $2\theta \approx 26,6^\circ$ ($d \approx 3,34 \text{ \AA}$).

Помимо этого определялись степень совершенства кристаллического строения (СКС) и индекс кристалличности (ИК) кварца шунгитовых пород.

Степень СКС характеризуется степенью уширения дифракционного отражения (234) относительно уширения этого же отражения для эталонного образца. Поэтому СКС определяли как отношение полуширины отражения на $2\theta \sim 153,5^\circ$ для эталона кварца из месторождения Кожим к полуширине отражения при той же величине угла для исследуемого образца в процентах [Юргенсон, Тумаров, 1980].

Индекс кристалличности (ИК) определяется из интенсивности квинтиплетного пика (рис. 4) с индексами отражения (212) в области углов $2\theta \approx 67^\circ, \dots, 69^\circ$ [Klug, Alexander, 1954] по формуле:

$$\text{ИК} = 10 \cdot F \cdot a / b,$$

где F – коэффициент масштабирования, принятый за 1; b – интенсивность пика; a – разница интенсивностей, как показано на рис. 4 [Murata, Norman, 1976].

Результаты исследований

Рентгенофазовый анализ показал, что максимальную интенсивность в исследуемых образцах имеет линия (101) при $2\theta \sim 26^\circ$ основного компонента – кварца (см. табл. 1). На этом пике проводилось определение области когерентного рассеяния (ОКР) после использования функции фонового вычитания. В рентгеновской дифракции ОКР называется характерная область кристалла, рассеивающая

рентгеновское излучение когерентно и независимо от других таких же областей. Размер ОКР, как правило, отождествляют со средним размером кристаллитов [Алешина, Шиврин, 2004].

При сравнении полученных значений параметров решетки кварца (см. табл. 1) видно, что удаление углерода не сказалось на параметрах элементарной ячейки и размере кристаллита кварца массивной породы (М-58). Все исследуемые образцы содержат хорошо закристаллизованный α -кварц, что показывают полученные структурные параметры гексагональной решетки. Средние значения параметров решетки кварца первой и третьей разновидности, а также лидитов в пределах ошибки эксперимента близки, и их можно сопоставить с параметрами решетки эталонного образца кварца Q-1 и силицита Q-2: $a, b = 4,9140(1) \text{ \AA}$, $c = 5,4056(1) \text{ \AA}$ (см. табл. 1). Тогда как анализируемые параметры элементарной ячейки кварца второй разновидности отличаются более низкими значениями и, таким образом, находятся ближе к параметрам решетки кварца пегматитов (Q-3): $a, b = 4,9132(4) \text{ \AA}$, $c = 5,4052(8) \text{ \AA}$.

Размер кристаллитов (ОКР) кварца первой, третьей разновидности и лидитов колеблется в пределах 79,2–90,1 нм и сравним с размерами кристаллита горного хрусталя (Q-1) и кварца силицитов (Q-2) – 83,9 и 86,2 нм соответственно. Наименьшие размеры кристаллитов характерны для кварца второй морфологической разновидности (63,4–74,5 нм), их можно также сопоставить с размерами кварца пегматитов (57,1 нм) (см. табл. 1).

Экспериментально установлено, что кварц пегматитов характеризуется наиболее совершенным кристаллическим строением и наименьшим разбросом параметров элементарной ячейки. На параметры элементарной

Таблица 1. Параметры структуры кварца исследуемых образцов

№ п/п	Образец	Описание	Ө град	a=b, Å	c, Å	V, Å	ОКР, Å	ИК	СКС, %	Фазовый состав
1	М-58 углерод выжигался	Кварц первой морфологи- ческой разновидности	26,59	4,9140 (2)	5,4057 (3)	113,05	835,1 (1)	7,37	64	кварц
2	М-58 исходный		26,59	4,9140 (1)	5,4058 (2)	113,05	816,6 (1)	6,26	64	кварц
3	М-54		26,64	4,9136 (1)	5,4053 (1)	113,02	792,2 (1)	6,35	62	кварц, мусковит
4	М-50		26,61	4,9138 (2)	5,4054 (5)	113,03	901,1 (1)	6,34	68	кварц, мусковит
5	М-121	Кварц второй морфологи- ческой разновидности	26,65	4,9135 (1)	5,4050 (2)	113,01	745,2 (1)	7,88	67	кварц, мусковит
6	М-00		26,57	4,9137 (2)	5,4055 (3)	113,04	639,0 (1)	7,88	89	кварц
7	М-46	Кварц третьей морфологи- ческой разновидности	26,61	4,9138 (1)	5,4051 (2)	113,03	849,9 (1)	8,06	110	кварц
8	М-66		26,58	4,9141 (1)	5,4054 (2)	113,04	877,2 (1)	7,50	77	кварц
9	М-24	Лидиты	26,61	4,9138 (1)	5,4056 (2)	113,03	829,2 (1)	5,53	53	кварц, мусковит
10	М-26		26,61	4,9139 (1)	5,4055 (2)	113,04	915,6 (1)	6,67	63	кварц, мусковит
11	Q-1	Горный хрусталь (м. Желанное)	26,58	4,9140 (1)	5,4056 (1)	113,04	838,5 (1)	7,31	76	кварц, альбит, микроклин, мусковит
12	Q-2	Силицит (Койкары)	26,59	4,9137 (1)	5,4054 (2)	113,02	862,4 (1)	7,77	64	кварц, альбит, микроклин, мусковит
13	Q-3	Пегматитовый кварц (Чупа)	26,59	4,9132 (4)	5,4052 (8)	113,00	570,7 (1)	6,71	77	кварц
14	эталон	Кварц (м. Кожим)		4,9133 (1)	5,4052 (1)	113,00		8,34	*	эталон

ячейки кварца пегматитов оказывает влияние множество факторов, среди которых сложно выделить преобладающие. В то же время для кварца гидротермального генезиса преобладающим фактором является температура кристаллизации кварца [Картенко и др., 1971]. При этом кварц гидротермального генезиса характеризуется наибольшим разбросом значений параметров элементарной ячейки и часто обнаруживает несовершенства кристаллического строения. Проведенный авторами анализ показал, что несовершенства связаны с уменьшением областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей и с напряжениями 2-го рода. Высказано предположение, что структурные характеристики кварца гидротермального генезиса связаны с критической температурой воды и водных растворов (374–375 °С) [Картенко и др., 1971].

В этой связи для характеристики кварц-содержащих пород вводятся такие структурные параметры, как индекс кристалличности

и степень совершенства кристаллического строения.

Индекс кристалличности (ИК) позволяет оценить однородность ориентации кристаллитов в образцах кварца. Слабоизмененные кварциты, представляющие собой химически чистую хемогенно-осадочную породу, имеют довольно высокие значения индекса кристалличности 7,1...7,8 [Разва и др., 2014]. В то же время авторами отмечается повышение степени кристалличности изначально химически чистых кварцитов под влиянием гипергенных процессов в локальных участках, особенно в зонах повышенного дробления. В работе сделано предположение, что повышение степени кристалличности кварцитов связано с наложенными процессами метаморфизма, в результате которых происходит образование кристаллической фазы α -кварца. Однако указано, что рассчитанные по предлагаемой [Murata, Norman, 1976] методике значения ИК кварцитов могут использоваться для сравнительной оценки степени

Таблица 2. Данные термического анализа исследуемых образцов

Образец	Температура фазового перехода $\alpha - \beta$ кварца, °С	Температура горения углерода (max), °С	Изменение веса до $T < 400$ °С, %	Концентрация углерода, вес. %
М-58	564	675	1,99	41,0
М-50	565	690	1,91	36,7
М-121	574	479; 526; 587; 642,3	0,43	0,35
М-00	575	–	0,16	–
М-18	570	699	1,10	5,28
М-66	570	707; 720	0,36	3,68
М-26	574	670	0,93	3,87
Q-1	567	–	1,41	–
Q-2	575	–	0,10	–
Q-3	567	–	0,30	–

метаморфизма и чистоты кварца в пределах одного месторождения.

Исходя из значений ИК, полученных для кварца шунгитовых пород Максовской залежи (см. табл. 1), можно выделить две группы, отличающиеся по величине ИК: кварц второй и третьей разновидности имеет несколько большие значения ИК (7,50–8,06), чем кварц первой разновидности (6,26–6,34) и лидиты (5,53–6,67). При этом у кварца, входящего в состав пробы массивной шунгитовой породы, прошедшей термообработку, значение ИК выше, чем у кварца из той же, но исходной породы (7,37 и 6,26 соответственно).

Степень совершенства кристаллического строения (СКС) обусловлена как состоянием порядок-беспорядок в классическом понимании этого термина, так и дефектностью упаковки кристаллической решетки вследствие различной раскристаллизованности отдельных участков или микроблочности строения кристалла. В кварце состояние порядок-беспорядок, влияющее на степень совершенства кристаллической решетки, может быть обусловлено нерегулярностью в распределении кремнекислородных тетраэдров или их групп. Было высказано предположение, что СКС кварца опосредованно зависит от скорости изменения термодинамических параметров условий кристаллизации (температур, давления, концентраций) и наложенных процессов [Юргенсон, Тумаров, 1980]. Значения степени СКС могут являться одним из показателей сравнения качества изучаемых образцов и промышленного кварца гидротермальных жил [Светова и др., 2014].

Кварц первой морфологической разновидности и лидиты имеют несколько пониженные значения СКС (62–68 и 53–63 % соответственно) и по этому показателю приближаются к кварцу силицитов Q-2 (СКС 64 %). Кварц

второй и третьей морфологических разновидностей шунгитовых пород характеризуется большими значениями СКС (67–89 и 77–110 % соответственно), сопоставимыми с показателями СКС горного хрусталя Q-1 (76 %) и кварца пегматитов Q-3 (77 %).

Определить содержание и свойства рентгеноаморфного углерода и кварца шунгитовых пород в исследуемых образцах позволили методы термического анализа и комбинационного рассеяния.

Все исследуемые образцы шунгитовой породы массивной текстуры содержат углерод, характеризующийся одним экзотермическим пиком с максимумом в диапазоне температур 585–690 °С [Садовничий, Рожкова, 2014]. Например, для массивной породы М-58 содержание углерода составляет 41,0 вес. %, термограмма является типичной для шунгитового углерода (рис. 5), максимум экзотермического пика при 675 °С (табл. 2). Фазовый переход $\alpha - \beta$ кварца выражен слабо при 564 °С.

В одном образце кварца второй разновидности (М-121) также был определен углерод, концентрация которого не превышает 0,43 вес. % (см. рис. 5). Анализ полученных термограмм для образца кварца М-121 (максимумы экзотермических эффектов 479; 526; 587; 642,3 °С – ниже, чем это характерно для шунгитового углерода) позволяет сделать вывод о большей активности углерода по сравнению с углеродом массивных шунгитовых пород и связанным с кварцем третьей разновидности (см. табл. 2). На всех термограммах хорошо выражен фазовый переход $\alpha - \beta$ кварца при температуре 572–575 °С. Во втором образце кварца М-00 углерод не был обнаружен.

Для всех образцов кварца третьей разновидности (М-18, М-66) характерно содержание углерода от 3,68 до 5,28 вес. %. При этом углерод, входящий в состав указанных проб,

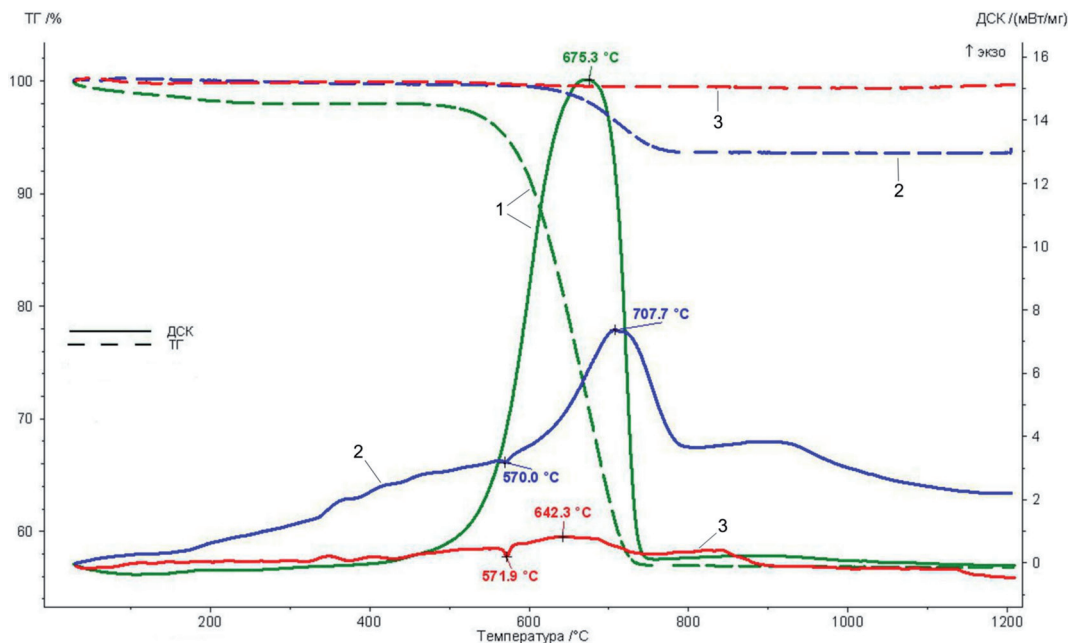


Рис. 5. Кривые термического анализа ТГ, ДСК образцов кварца из массивной шунгитовой породы М-58 (1), кварца брекчированной породы М-66 (2) и жильного кварца М-121(3)

характеризуется высокими значениями максимума экзотермических пиков – от 699 до 720 °С, что выше средних значений температур, характерных для шунгитового углерода. Согласно ранее проведенным исследованиям [Zaidenberg et al., 1998], температура выгорания углерода прямо пропорциональна степени упорядоченности его структуры. Из этого можно сделать вывод, что углерод, входящий в состав цементной составляющей шунгитовых брекчий, характеризуется более высокой степенью структурной упорядоченности, чем углерод массивных шунгитовых пород и углерод, связанный с кварцем второй разновидности. На всех термограммах ярко выражен фазовый переход кварца $\alpha - \beta$ при температуре 570 °С (см. табл. 2). На рис. 5 показана термограмма образца кварца М-66.

На термограмме образца лидита (М-26) хорошо выражен один экзотермический пик с максимумом при температуре 670 °С, что в целом характерно для шунгитового углерода и объединяет лидиты и высокоуглеродистые шунгитовые породы массивной текстуры. На термограмме лидита четко регистрируется фазовый переход кварца $\alpha - \beta$. Содержание углерода составляет 3,87 вес. %.

Все исследуемые образцы при нагревании до 400 °С теряют воду и летучие соединения, количество которых коррелирует с содержанием углерода; наибольшие потери наблюдаются для высокоуглеродистых шунгитовых пород массивной текстуры и составляют

1,9–2,0 вес. %, наименьшие – в кварце второй разновидности – 0,16 вес. % (см. табл. 2).

Спектры КР образцов кварца приведены на рис. 6. На спектре КР образца (М-50) присутствуют все характеристические линии углерода [Ferrari, Robertson, 2000]. Их положение является типичным для шунгитового углерода: линии первого порядка G и D₁ на частоте 1582 и 1341 см⁻¹ соответственно и линии второго порядка – на частотах 2678, 2920, 3200 см⁻¹. Линия кварца образца первой разновидности (М-50) – слабая (см. рис. 6). Полный спектр кварца получен на образцах кварца второй и третьей разновидностей (М-00 и М-18 соответственно). На спектрах этих образцов также присутствуют линии, характеризующие шунгитовый углерод (табл. 3). Анализ спектров позволил сопоставить положения максимумов основных линий, их ширины на полувысоте ($\Delta\nu_{D_1, G}$), а также параметр отношения интенсивностей основных линий $R_1 = IG/ID_1$ (см. табл. 3). Наблюдается незначительный сдвиг положения максимумов G и D пиков от 1582 до 1603 см⁻¹ и от 1341 до 1347 см⁻¹ соответственно. Увеличивается отношение интенсивностей IG/ID₁ от 1,22 до 1,42 и уменьшается ширина линий G (от 67 до 48 см⁻¹) и D₁ (от 75 до 29 см⁻¹) на спектрах кварца первой и второй разновидности. Отличительной особенностью образца кварца второй разновидности является отсутствие линии второго порядка в спектре КР углерода. При этом ширина линий кварца образца М-00 заметно меньше по сравнению с образцом кварца третьей разновидности (рис. 7). Следует

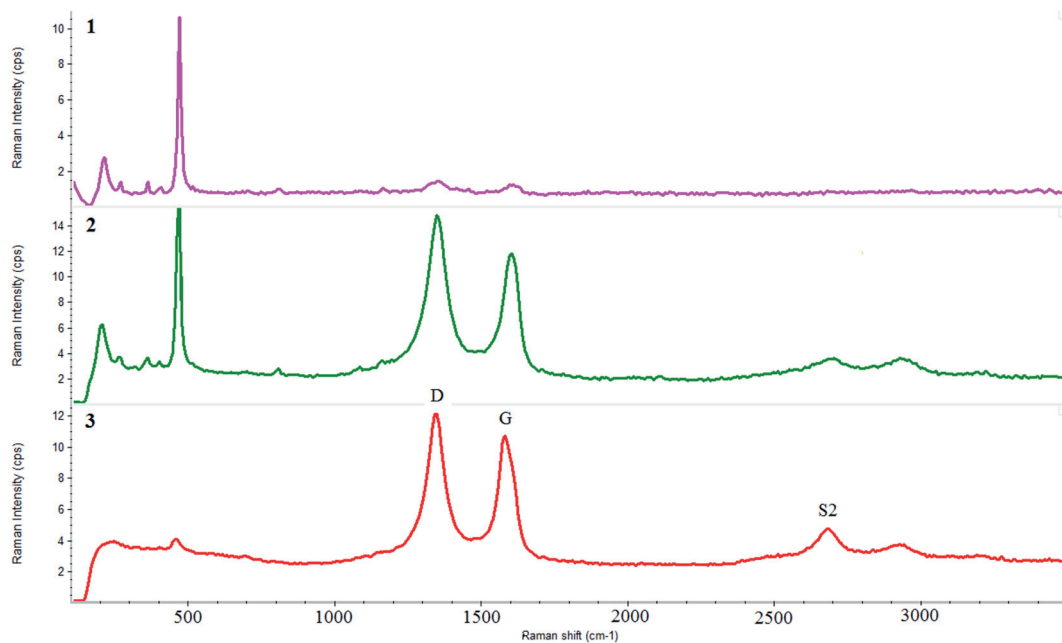


Рис. 6. Спектры комбинационного рассеяния образцов: 1 – М-00, 2 – М-18, 3 – М-50

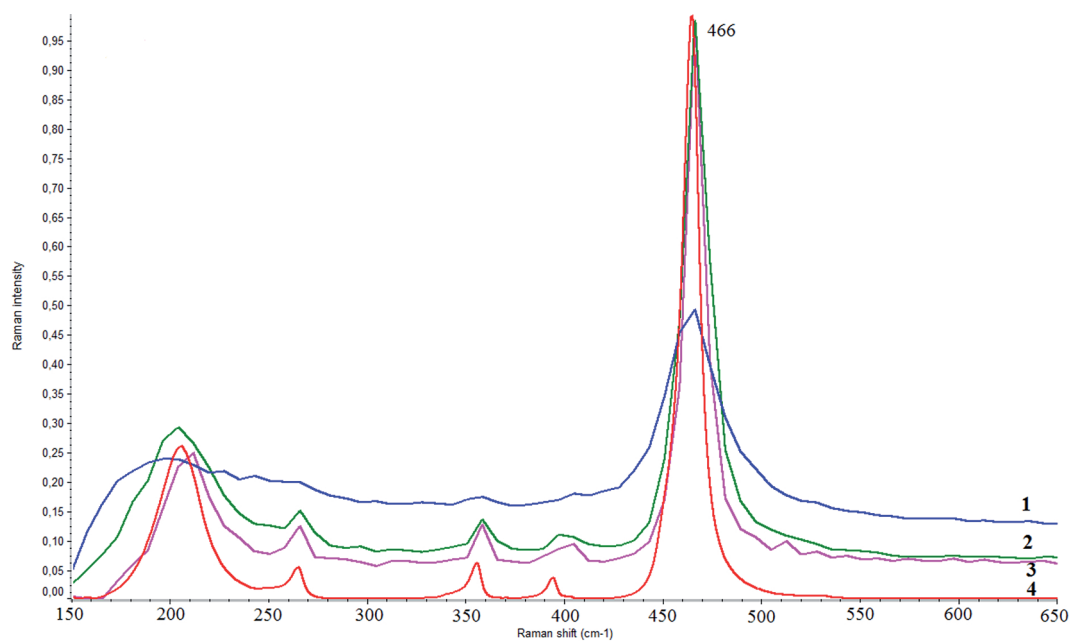


Рис. 7. Спектры КР α -кварца: 1 – М-50, 2 – М-18, 3 – М-00, 4 – эталонный спектр кварца месторождения Linopolis, Minas Gerais, Brasil (из базы данных RRUFF Raman Minerals)

заметить, что термический анализ оказался менее чувствительным методом при определении углерода на поверхности кварца в образце М-00 (см. табл. 2).

Таким образом, углерод присутствует во всех исследуемых образцах кварца, что показано методами термического анализа и комбинационного рассеяния. Свойства углерода и кварца взаимообусловлены: при изменении концентрации углерода изменяется степень

покрытия зерен кварца, что отражается в изменении интенсивности и ширины основных линий КР кварца, но одновременно изменяется вторичная структура и активность углерода.

Выводы

Для описания морфологических и структурных особенностей кварца шунгитовых пород использовались методы СЭМ, рентгено-

Таблица 3. Параметры, определенные из спектров КР исследуемых образцов

Образцы	Линии углерода					Линии кварца		
	D_1 , см ⁻¹	$\Delta\nu_{D_1}$, см ⁻¹	G, см ⁻¹	$\Delta\nu_G$, см ⁻¹	$R_1 = ID_1/IG$	Второй порядок, см ⁻¹	Частоты основных пиков, см ⁻¹	$\Delta\nu_Q$, см ⁻¹
M-50	1341	67	1582	75	1,22	2493 2678 2920 3200	239 452 652	173 187 139
M-00	1347	48	1605	29	1,42	–	209 264 357 401 466	23 8 4 14 12
M-18	1346	62	1598	74	1,36	2462 2694 2928 3189	202 259 352 400 463	34 55 47 38 15

структурного анализа, термического анализа и спектроскопии КР.

Основным компонентом минеральной составляющей шунгитовых пород различных текстурных типов, представленных на Максовской залежи, является хорошо закристаллизованный α -кварц, который входит в состав углерод-кварцевого агрегата, жил и прожилков, а также цементной составляющей шунгитовых брекчий.

Определены параметры кристаллической ячейки и размеры кристаллитов кварца трех разновидностей. Параметры решетки кварца первой, третьей разновидностей и лидитов близки друг к другу и сопоставимы с параметрами решетки эталонного образца кварца горного хрусталя и силицита, а кварца второй разновидности – с параметрами решетки кварца пегматитов.

Размер кристаллитов кварца первой, третьей разновидностей и лидитов лежит в диапазоне 79–90 нм, несколько меньше размеры кристаллитов кварца второй разновидности – 63–74 нм. Таким образом, кварц шунгитовых пород Максовской залежи является наноразмерным.

Оценка индекса кристалличности кварца шунгитовых пород позволяет разделить его на две группы: кварц второй и третьей разновидности имеет несколько большие значения ИК (7,50–8,06), чем кварц первой разновидности и лидиты (5,53–6,67).

По степени совершенства кристаллического строения кварц первой морфологической разновидности и лидиты приближаются к кварцу силицитов, тогда как СКС кварца второй и третьей разновидностей характеризуется значениями, сопоставимыми с показателями СКС горного хрусталя и кварца пегматитов.

Исследования методами термического анализа и спектроскопии комбинационного

рассеяния показали наличие шунгитового углерода во всех образцах кварца. Зафиксированные различия в температуре выгорания углерода позволяют сделать вывод, что с кварцем первой разновидности и лидитами связан углерод, типичный для шунгитовых пород, с кварцем второй разновидности – более активный углерод, с кварцем третьей разновидности – более упорядоченный углерод.

Структурные свойства углерода и кварца взаимообусловлены: при изменении концентрации углерода изменяется степень покрытия зерен кварца, что отражается в изменении интенсивности и ширины основных линий КР кварца.

Проведенные исследования свидетельствуют о том, что кварц шунгитовых пород является специфической составляющей, определяющей их основные физико-химические и технологические свойства. Все текстурные типы шунгитовых пород, по-видимому, благодаря наноструктурированному шунгитовому углероду сохраняют хорошо раскристаллизованный наноразмерный кварц, который можно рассматривать как отдельный вид минерального сырья шунгитовых пород.

За помощь в проведении и обсуждении работы авторы выражают благодарность В. В. Щипцову, В. А. Колодею, А. Н. Терновому и Г. С. Терновой.

Работа поддержана грантами ОНЗ РАН-5 и РФФИ № 13-03-00422.

Литература

Алешина Л. А., Шиврин О. Н. Рентгенография кристаллов. Петрозаводск: ПетрГУ, 2004. 320 с.

- Ананьева Л. Г., Коровкин М. В. Минералого-геохимическое изучение кварцитов Антоновской группы месторождений // Известия Томского политехнического университета. 2003. Т. 306, № 3. С. 50–55.
- Атлас текстур и структур шунгитоносных пород Онежского синклинория / Ред. М. М. Филиппов, В. А. Мележик. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2006. 80 с.
- Борисов П. А. Карельские шунгиты. Петрозаводск: Госиздат КФССР, 1956. 92 с.
- Геология шунгитоносных вулканогенно-осадочных образований протерозоя Карелии / Ред. В. А. Соколов. Петрозаводск: Карелия, 1982. 208 с.
- Калинин Ю. К., Калинин А. И., Скоробогатов Г. А. Шунгиты Карелии – для новых стройматериалов, в химическом синтезе, газоочистке, водоподготовке и медицине. СПб.: УНЦХ СПбГУ, ВВМ, 2008. 219 с.
- Калинин Ю. К., Ковалевский В. В. Шунгитовые породы и базиты: особенности совместного генезиса // Геология и полезные ископаемые Карелии. Петрозаводск, 2014. Вып. 17. С. 94–103.
- Картенко Н. Ф., Сидоренко Г. А., Соломкина С. Г., Дубыкина А. С. О влиянии условий образования и примесей на параметры элементарной ячейки природного кварца // Рентгенография минерального сырья. М.: Недра, 1971. № 8. С. 8–41.
- Ковалевский В. В. Шунгит или высший антраксолит? // Записки РМО. 2009. № 5. С. 97–105.
- Кривандин А. В., Соловьева А. Б., Шаталова О. В., Рожкова Н. Н. Характеристика минеральной фазы шунгитовых пород методом МУРР / Труды междунар. симпозиума «Углеродсодержащие формации в геологической истории». Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2000. С. 115–116.
- Кузнецов С. К., Лютоев В. П., Шанина С. Н. и др. Особенности качества жильного кварца уральских месторождений // Известия Коми научного центра УрО РАН. 2011. № 4 (8). С. 65–72.
- Михайлов В. П., Купряков С. В. Отчет о результатах детальной разведки Юго-Восточной (Максовской) залежи Забогинского месторождения шунгитовых пород за 1982–1985 гг. Петрозаводск, 1985 (Фонды ПГО «Севзапгеология»).
- Михайлов В. П., Леонтьев А. Г. Шунгитовые породы // Минерально-сырьевая база Республики Карелия. Книга 2: Неметаллические полезные ископаемые. Подземные воды и лечебные грязи. Петрозаводск: Карелия, 2006. С. 113–123.
- Онежская палеопротерозойская структура (геология, тектоника, глубинное строение и минерагения) / Отв. ред. Л. В. Глушанин, Н. В. Шаров, В. В. Щипцов. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2011. 431 с.
- Органическое вещество шунгитоносных пород Карелии (генезис, эволюция, методы изучения) / Ред. М. М. Филиппов, А. И. Голубев, П. В. Медведев и др. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 1994. 208 с.
- Разва О. С., Ануфриенкова А. М., Коровкин М. В. Оценка степени преобразования кварцитов методом рентгеновской дифракции // Современные наукоемкие технологии. 2014. № 7. С. 27–28.
- Рожкова Н. Н. Наноглерод шунгитов. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2011. 100 с.
- Рожкова Н. Н., Михайлина А. А., Рожков С. С. Nanostructure of shungite carbon in nature, dispersions and hybrid materials // Геология и полезные ископаемые Карелии. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2014. Вып. 17. С. 86–93.
- Садовничий Р. В., Рожкова Н. Н. Минеральные ассоциации высокоуглеродистых шунгитовых пород Максовской залежи (Онежская структура) // Труды КарНЦ РАН. 2014. № 1. С. 148–158.
- Светова А. И. Архейский вулканизм Ведлозерско-Сегозерского зеленокаменного пояса Карелии. Петрозаводск: Карел. фил. АН СССР, 1988. 148 с.
- Светова Е. Н., Светов С. А., Данилевская Л. А. Редкие и редкоземельные элементы в кварце как индикаторы условий минералообразования // Труды КарНЦ РАН. 2012. № 3. С. 137–144.
- Светова Е. Н., Скамницкая Л. С., Светов С. А. Минералого-геохимическая характеристика палеопротерозойских кварцевых конгломератов как нетрадиционного источника кварцевого сырья // Технологическая минералогия в оптимизации процессов рудоподготовки и обогащения минерального сырья: сборник статей по материалам докладов VIII Российского семинара по технологической минералогии. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2014. С. 132–141.
- Филиппов М. М., Голубев А. И., Ромашкин Е. Е., Рычанчик Д. В. Минеральная составляющая шунгитовых пород Карелии: первичный состав, источники вещества и связь с шунгитовым углеродом // Литология и полезные ископаемые. 1995. № 5. С. 513–525.
- Филиппов М. М., Медведев П. В., Ромашкин А. Е. О природе шунгитов Южной Карелии // Литология и полезные ископаемые. 1998, № 3, С. 323–332.
- Филиппов М. М. Шунгитоносные породы Онежской структуры. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2002. 282 с.
- Филиппов М. М. Рамановская спектроскопия как метод изучения глубоко углефицированного органического вещества. Часть 1. Основные направления использования // Труды КарНЦ РАН. 2014. № 1. С. 115–134.
- Фирсова С. О., Шатский Г. В., Купряков С. В. О шунгитовых брекчиях // II Всесоюзное совещание по геохимии углерода. М., 1986. С. 285–287.
- Фирсова С. О., Шатский Г. В. Брекчии в шунгитовых породах Карелии и особенности их генезиса // ДАН СССР, 1988. Т. 302. С. 177–180.
- Шунгиты Карелии и пути их комплексного использования / Под ред. В. А. Соколова и Ю. К. Калинина. Петрозаводск: Карелия, 1975. 240 с.
- Шунгиты – новое углеродистое сырье / Под ред. В. А. Соколова, Ю. К. Калинина, Е. Ф. Дюккиева. Петрозаводск: Карелия, 1984. 184 с.
- Юргенсон Г. А., Тумаров Г. Т. О совершенстве кристаллического строения жильного кварца // Известия высших учебных заведений. Геология и разведка. 1980. № 6. С. 50–59.
- Ferrari A. C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon // Physical review B. 2000. Vol. 61, No 20. P. 14095–14107.

Klug H. P., Alexander L. E. X-ray diffraction procedures, for poly crystalline and amorphous materials // New York John Wiley & Sons. 1954. P. 716.

Murata K. J., Norman II M. B. An index of crystallinity for quartz // American Journal of Science. 1976. Vol. 276. P. 1120–1130.

Razbirin B. S., Rozhkova N. N., Sheka E. F. et al. Fractals of graphene quantum dots in photoluminescence of shungite // JETP. 2014. Vol. 145, No 5. P. 838–850.

References

Aleshina L. A., Shvirin O. N. Rentgenografija kristallov [X-ray analysis of crystals]. Petrozavodsk: PetrGU, 2004. 320 p.

Anan'eva L. G., Korovkin M. V. Mineralogo-geohimicheskoe izuchenie kvarcitolov Antonovskoj gruppy mestorozhdenij [Mineralogical and geochemical study of quartzite from Antonovsk deposit clusters]. *Izvestija Tomskogo politehnicheskogo universiteta [Proceedings of Tomsk polytechnic university]*. 2003. Vol. 306, No 3. P. 50–55.

Atlas tekstur i struktur shungitonosnyh porod Onezhskogo sinklinorija [The atlas of textures and structures of shungite-bearing rocks from the Onega Synclinorium]. Eds. M. M. Filippov, V. A. Melezhik. Petrozavodsk: KarRC of RAS, 2006. 80 p.

Borisov P. A. Karel'skie shungity [Karelian shungites]. Petrozavodsk: Gos'izdat KFSSR, 1956. 92 p.

Filippov M. M., Golubev A. I., Romashkin E. E., Ry-chanchik D. V. Mineral'naja sostavljajushhaja shungitovyh porod Karelii: pervichnyj sostav, istochniki veshhestva i svjaz' s shungitovym uglerodom [The mineral component of shungite rocks in Karelia: primary structure, sources and relation to shungite carbon]. *Litologija i poleznye iskopaemye [Lithology and mineral resources]*. 1995. No 5. P. 513–525.

Filippov M. M., Medvedev P. V., Romashkin A. E. O prirode shungitov Juzhnoj Karelii [On the nature of shungites in the South Karelia]. *Litologija i poleznye iskopaemye [Lithology and mineral resources]*. 1998. No 3. P. 323–332.

Filippov M. M. Shungitonosnye porody Onezhskoj struktury [Shungite rocks of the Onega structure]. Petrozavodsk: KarRC of RAS, 2002. 282 p.

Filippov M. M. Ramanovskaja spektroskopija kak metod izuchenija gluboko uglefirovannogo organicheskogo veshhestva. Chast' 1. Osnovnye napravlenija ispol'zovanija [Raman spectroscopy as a method for investigation of highly carbonized organic matter. Part 1: major applications]. *Trudy Karel'skogo nauchnogo centra RAN [Transactions of KarRC RAS]*. 2014. No 1. P. 115–134.

Firsova S. O., Shatskij G. V., Kupryakov S. V. O shungitovykh brekchijakh [On shungite breccias]. II Vsesoyuznoe soveshchanie po geokhimii ugleroda [The 2nd All-Union conference on carbon geochemistry]. Moscow, 1986. P. 285–287.

Firsova S. O., Shatskij G. V. Brekchii v shungitovyh porodah Karelii i osobennosti ih genezisa [Breccia in shungite rocks of Karelia and features of their genesis].

Sheka E. F., Rozhkova N. N. Shungite as loosely packed fractal nets of graphene-based quantum dots / Int. J. Smart Nano Mat. doi:10.1080/19475411.2014.885913. P. 1–16.

Zaidenberg A. Z., Rozhkova N. N., Kovalevski V. V., Tupolev A. G. Shungite carbon and fullerenes // Fullerenes Science and Technology. 1998. Vol. 6, No 3. P. 511–517.

DAN SSSR [Proceedings of USSR AS]. 1988. Vol. 302. P. 177–180.

Geologija shungitonosnyh vulkanogenno-osadochnykh obrazovanij proterozoja Karelii [Geology of shungite volcanogenic-sedimentary formations of the Proterozoic Karelia]. Ed. V. A. Sokolov. Petrozavodsk: Karelija, 1982. 208 p.

Jurgenson G. A., Tumarov G. T. O sovershenstve kristallicheskogo stroenija zhil'nogo kvarca [On the perfection of the crystal structure of vein quartz]. *Izvestija vysshih uchebnykh zavedenij geologija i razvedka [Proceedings of higher educational establishments, geology and exploration]*. 1980. No 6. P. 50–59.

Kalinin Yu. K., Kalinin A. I., Skorobogatov G. A. Shungity Karelii – dlja novykh strojmaterialov, v himicheskom sinteze, gazoocistke, vodopodgotovke i medicine [Shungites of Karelia – new construction materials, chemical synthesis, gas purification, water treatment and medicine]. St. Petersburg: UNCH SPbGU, VVM, 2008. 219 p.

Kalinin Ju. K., Kovalevskij V. V. Shungitovyje porody i bazity: osobennosti sovmestnogo genezisa [Shungite rocks and basites: features of the joint genesis]. *Geologija i poleznye iskopaemye Karelii [Geology and Mineral Resources of Karelia]*. Iss. 17. Petrozavodsk, 2014. P. 94–103.

Kartenko N. F., Siderenko G. A., Solomkina S. G., DUBYKINA A. S. O vlijanii uslovij obrazovanija i primesej na parametry jelementarnoj jachejki prirodnogo kvarca [Effects of formation conditions and impurities on the unit cell parameters of natural quartz]. *Rentgenografija mineral'nogo syr'ja [X-ray analysis of raw materials]*. Moscow: Nedra, 1971. No 8. P. 8–41.

Kovalevskij V. V. Shungit ili vysshij antraksolit? [Shungite or the higher anthraxolite?]. *Zapiski RMO [Proceedings of RMS]*. 2009. No 5. P. 97–105.

Krivandin A. V., Solov'eva A. B., Shatalova O. V., Rozhkova N. N. Harakteristika mineral'noj fazy shungitovykh porod metodom MURR [Characteristics of the mineral phase of shungite rocks by SAXS]. *Trudy mezhdunarodnogo simpoziuma «Uglerodsoderzhashhie formacii v geologicheskoj istorii» [Proceedings of international symposium «Carbon containing formations in geological history»]*. Petrozavodsk: KarRC of RAS, 2000. P. 115–116.

Kuznecov S. K., Ljutoev V. P., Shanina S. N., Svetova E. N., Sokerina N. V. Osobennosti kachestva zhil'nogo kvarca ural'skih mestorozhdenij [Peculiarities of vein quartz quality, the Urals deposits]. *Izvestija*

Komi nauchnogo centra UrO RAN [Proceedings of Komi science centre, UB RAS]. 2011. No 4 (8). P. 65–72.

Mihajlov V. P., Kuprjakov S. V. Otchjot o rezul'tatah detal'noj razvedki Jugo-Vostochnoj (Maksovskoj) zalezhi Zazhoginskogo mestorozhdenija shungitovyh porod za 1982–1985 gg. [Report on the results of detailed exploration of the Southeast (Maksovo) deposit of the Zazhogino shungite field in 1982–1985]. Petrozavodsk, 1985 (Funds of PGA «Sevzapgeologija»).

Mihajlov V. P., Leont'ev A. G. Shungitovyje porody. Mineral'no-syr'evaja baza Respubliki Karelija. Kniga 2: Nemetallicheskie poleznye iskopaemye. Podzemnye vody i lechebnye grjazi [Shungites. Mineral resources base of the Republic of Karelia. Book 2: Non-metallic minerals. Underground water and mud]. Petrozavodsk: Karelija, 2006. P. 113–123.

Onezhskaja paleoproterozojskaja struktura (geologija, tektonika, glubinnoe stroenie i mineragenija) [Palaeoproterozoic onega structure (geology, tectonics, deep structure and minerageny)]. Eds. L. V. Glushanin, N. V. Sharov, V. V. Shhipcov. Petrozavodsk: KarRC of RAS, 2011. 431 p.

Organicheskoe veshhestvo shungitonosnyh porod Karelii (genezis, jevoljucija, metody izuchenija) [The organic matter of Karelian shungite rocks (genesis, evolution and the methods of study)]. Eds. M. M. Filippov, A. I. Golubev, P. V. Medvedev et al. Petrozavodsk: KarRC of RAS, 1994. 208 p.

*Razva O. S., Anufrienkova A. M., Korovkin M. V. Ocenka stepeni preobrazovanija kvarcitov metodom rentgenovskoj difrakcii [Assessment of quartzite degree of conversion by X-ray diffraction]. *Sovremennye naukoemkie tehnologii [Modern high technologies]. 2014. No 7. P. 27–28.**

Rozhkova N. N. Nanouglerod shungitov [The nano-carbon of shungites]. Petrozavodsk: KarRC of RAS, 2011. 100 p.

*Rozhkova N. N., Mihajlina A. A., Rozhkov S. S. Nanostrukturny shungitovogo ugleroda v prirode, dispersijah i gibridnyh materialah [The nanostructures of shungite carbon in nature, dispersions and hybrid materials]. *Geologija i poleznye iskopaemye Karelii [Geology and mineral resources of Karelia]. Petrozavodsk: KarRC of RAS, 2014. Iss. 17. P. 86–93.**

*Sadovnichii R. V., Rozhkova N. N. Mineral'nye asociacii vysokouglerodistyh shungitovyh porod Maksovskoj zalezhi (Onezhskaja struktura) [The mineral associations of carbon-rich shungite rocks of the Maksovo deposit (the Onega structure)]. *Trudy Karel'skogo nauchnogo centra RAN [Transactions of KarRC RAS]. 2014. No 1. P. 148–158.**

Shungity Karelii i puti ih kompleksnogo ispol'zovanija [Shungites of Karelia and ways of their integrated use]. Eds. V. A. Sokolov, Ju. K. Kalinin. Petrozavodsk: Karelija, 1975. 240 p.

Shungity – novoe uglerodistoe syr'jo [Shungites – the new carbonaceous raw materials]. Eds. V. A. Sokolov, Ju. K. Kalinin, E. F. Djukkiev. Petrozavodsk: Karelija, 1984. 184 p.

Svetova A. I. Arhejskij vulkanizm Vedlozersko-Segozerskogo zelenokamennogo pojasa Karelii [Archean volcanism in the Vedlozero-Segozero greenstone belt of Karelia]. Petrozavodsk: Karel'skij filial AN SSSR, 1988. 148 p.

Svetova E. N., Skamnickskaja L. S., Svetov S. A. Mineralogo-geohimicheskaja harakteristika paleoproterozojskix kvarcevyh konglomeratov kak netradicionnogo istochnika kvarcevogo syr'ja [Mineralogical and geochemical characteristic of Paleoproterozoic quartz conglomerates as a non-traditional sources of quartz]. Tehnologicheskaja mineralogija v optimizacii processov rudopodgotovki i obogashhenija mineral'nogo syr'ja. Sbornik statej po materialam dokladov VIII Rossijskogo seminaru po tehnologicheskoj mineralogii. Petrozavodsk: KarRC of RAS, 2014. P. 132–141.

*Svetova E. N., Svetov S. A., Danilevskaja L. A. Redkie i redkozemel'nye jelementy v kvarce kak indikatorij uslovij mineraloobrazovanija [Rare and rare earth elements in quartz as indicators of minerogenesis]. *Trudy Karel'skogo nauchnogo centra RAN [Transactions of KarRC RAS]. 2012. No 3. P. 137–144.**

*Ferrari A. C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disorders and amorphous carbon. *Physical review B. 2000. Vol. 61, No 20. P. 14095–14107.**

Klug H. P., Alexander L. E. X-ray diffraction procedures, for poly crystalline and amorphous materials. New York John Wiley & Sons. 1954. P. 716.

*Murata K. J., Norman II M. B. An index of crystallinity for quartz. *American Journal of Science. 1976. Vol. 276. P. 1120–1130.**

*Razbirin B. S., Rozhkova N. N., Sheka E. F., Nelson D. K., Starukhin A. N. Fractals of graphene quantum dots in photoluminescence of shungite. *JETP. 2014. Vol. 145, No 5. P. 838–850.**

*Sheka E. F., Rozhkova N. N. Shungite as loosely packed fractal nets of graphene-based quantum dots. *Int. J. Smart Nano Mat. doi: 10.1080 / 19475411.2014.885913. P. 1–16.**

*Zaidenberg A. Z., Rozhkova N. N., Kovalevski V. V., Tupolev A. G. Shungite carbon and fullerenes. *Fullerene Science and Technology. 1998. Vol. 6, No 3. P. 511–517.**

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ:

Садовничий Роман Васильевич

аспирант
Институт геологии Карельского научного центра РАН
ул. Пушкинская, 11, Петрозаводск,
Республика Карелия, Россия, 185910
эл. почта: romanpost1@rambler.ru
тел.: (8142) 766173

Михайлина Анна Аркадьевна

старший лаборант-исследователь
Институт геологии Карельского научного центра РАН
ул. Пушкинская, 11, Петрозаводск,
Республика Карелия, Россия, 185910
эл. почта: eniaam@list.ru
тел.: (8142) 780189

Рожкова Наталья Николаевна

зав. лабораторией, д. х. н.
Институт геологии Карельского научного центра РАН
ул. Пушкинская, 11, Петрозаводск,
Республика Карелия, Россия, 185910
эл. почта: rozhkova@krc.karelia.ru
тел.: (8142) 780189

Ирина Ирина Степановна

ведущий физик
Институт геологии Карельского научного центра РАН
ул. Пушкинская, 11, Петрозаводск,
Республика Карелия, Россия, 185910
эл. почта: inina@krc.karelia.ru
тел.: (8142) 783630

CONTRIBUTORS:

Sadovnichiy, Roman

Institute of Geology, Karelian Research Centre,
Russian Academy of Sciences
11 Pushkinskaya St., 185910 Petrozavodsk,
Karelia, Russia
e-mail: romanpost1@rambler.ru
tel.: (8142) 766173

Mikhaylina, Anna

Institute of Geology, Karelian Research Centre,
Russian Academy of Sciences
11 Pushkinskaya St., 185910 Petrozavodsk,
Karelia, Russia
e-mail: eniaam@list.ru
tel.: (8142) 780189

Rozhkova, Natalia

Institute of Geology, Karelian Research Centre,
Russian Academy of Sciences
11 Pushkinskaya St., 185910 Petrozavodsk,
Karelia, Russia
e-mail: rozhkova@krc.karelia.ru
tel.: (8142) 780189

Inina, Irina

Institute of Geology, Karelian Research Centre,
Russian Academy of Sciences
11 Pushkinskaya St., 185910 Petrozavodsk,
Karelia, Russia
e-mail: inina@krc.karelia.ru
tel.: (8142) 783630