

УДК 533.9 (552.08)

## **ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ НА СТРУКТУРНУЮ МИКРОНЕОДНОРОДНОСТЬ ШУНГИТОВ**

**Т. Ю. Товпенец**

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

Шунгитовые породы Онежской палеопротерозойской структуры представляют собой вулканогенно-осадочные докембрийские образования, различающиеся по генезису, минеральному составу, структуре и содержанию углеродистого вещества (шунгита). Шунгитовые породы характеризуются наличием промышленно полезных свойств, что позволяет рассматривать их как ценное многофункциональное минеральное сырье. В работе представлены результаты изучения структурной микронеоднородности шунгитов различного генезиса методами рамановской спектроскопии и электронной микродифракции. Установлено, что для шунгитов участков Захогино и Максово, отобранных из прожилков в породах и имеющих большую упорядоченность, разброс значений существенно выше, чем для шунгита в виде обособленных включений в породе. Для шунгита участка Максово в виде включений разброс значений существенно меньше, что свидетельствует о его меньшей микронеоднородности. Значение области когерентного рассеяния для шунгита участка Чеболакша имеет наибольшую величину, что свидетельствует о его максимальной упорядоченности. При этом разброс значений для разных микрообластей скола незначительный, что определяется меньшей микронеоднородностью шунгита и может быть связано с доминированием факторов метаморфизма над миграционными процессами. Установлено, что шунгит в пределах одного участка характеризуется наличием структурной микронеоднородности, которая отличается для разных проявлений и связана с их генезисом.

**Ключевые слова:** шунгит; генезис; рамановская спектроскопия; электронная дифракция.

### **T. Yu. Tovpenets. THE INFLUENCE OF FORMATION CONDITIONS ON THE STRUCTURAL MICRO HETEROGENEITY OF SHUNGITES**

Shungite rocks of the Onega Paleoproterozoic structure are volcanogenic-sedimentary Precambrian carbon-bearing formations that vary in genesis, mineral composition, structure and carbon (shungite) content. Shungite rocks have industrially useful properties due to which they can be considered as valuable multifunctional mineral raw materials. This paper presents the results of the study of the micro heterogeneity of the structural state of shungites of different geneses by Raman spectroscopy and electron microdiffraction. For the highly ordered shungites gathered from veins in Zazhogino and Maksovo sites, the range of values was significantly higher than for isolated shungite inclusions in the rock. On the contrary, for the Maksovo shungite having the form of separate inclusions in the rock, the spread of the values was much narrower, indicating its lower micro heterogeneity. The value of the coherent scattering region for Chebolaksha shungite was the highest, indicating a maximal structural order. The spread of values for different micro-areas of the sample is small, which is due to the lower micro heterogeneity of the shun-

gite, and can be associated with the dominance of metamorphism factors over migration processes. Shungite within one site was found to have a structural micro heterogeneity, which varies among occurrences and is associated with their genesis.

**Key words:** shungite; carbon; the genesis; Raman spectroscopy; electron diffraction.

---

## **Введение**

Шунгитовые породы Онежской палеопротерозойской структуры (Фенноскандинавский щит, Карельский кратон) [Онежская..., 2011] являются углеродсодержащими докембрийскими породами с нано- и микродисперсным распределением и характерной морфологией компонент. В их состав входит от 1 до 99 % углеродистого вещества (шунгита), а также кварц, сложные алюмосиликаты и карбонаты с незначительным содержанием сульфидов и других аксессуарных минералов. Шунгит является специфичной формой углерода, представляющей собой неграфитируемый фуллереноподобный углерод, отличающийся от графитового на уровне надмолекулярной, атомной и зонной (электронной) структуры [Ковалевский, 2009].

На территории Республики Карелия располагаются месторождения шунгитовых пород, которые входят в список ценных и перспективных полезных ископаемых не только указанного региона, но и России в целом. Уникальное сочетание физико-химических свойств этих пород определяет перспективы их практического применения во многих направлениях: в качестве сорбентов для очистки промышленных и бытовых стоков и водных бассейнов; в качестве радиозакранивающего строительного материала; заменителя кокса при производстве литейного чугуна; как активный наполнитель резин, пластмасс, красок, замазок и паст, а также во многих других направлениях. Однако в их практическом использовании возникает ряд проблем, основная из которых – неоднородность сырья в пределах месторождения как по химическому составу, так и по структурным параметрам углеродистого вещества (УВ) и пород в целом.

Задачей исследования является изучение структурной микронеоднородности рентгеноаморфных шунгитов (шунгитовых пород I типа с содержанием углерода > 96 %). На изменение структурного состояния шунгитов могут влиять такие факторы, как тип и неоднородность исходного вещества, вариации температуры и давления метаморфизма, термальное влияние внедренных интрузивных комплексов, выветривания, а также контактное воздействие различных минеральных компонент на преобразование углерода. Ранее было показано, что

для описания структурного состояния шунгита наиболее эффективно сочетание методов рамановской спектроскопии и электронной дифракции [Chazhengina, Kovalevski, 2017].

## **Материалы и методы**

Для исследования были отобраны пробы шунгитов из жил и прожилков в высокоуглеродистых породах с участков Загоино, Максого, Нигозеро и Чеболакша. Спектры комбинационного рассеяния УВ были получены на свежих сколах шунгитов на дисперсионном Раман-спектрометре Nicolet Omega XR с возбуждением аргоновым лазером с длиной волны 532 нм. Количественные характеристики рамановских спектров УВ (положение, интенсивность и ширина на половине высоты пиков) были рассчитаны разложением спектров по функции Гаусса – Лоренца при обработке в программе OMNIC. Для каждого образца было снято 20–25 спектров, построены кривые распределения их параметров по полуширине и рассчитаны средние значения и стандартные отклонения традиционными методами статистической обработки.

Электронно-дифракционные картины были получены на электронном просвечивающем микроскопе ЭМ-125 при ускоряющем напряжении 100 кВ на ультратонких сколах образца (около 10 нм). Микродифракционные картины обрабатывались с помощью программ Process-Diffraction и «Профиль» с определением дифракционных максимумов вблизи графитовых пиков 002 и 110, а также значений их интегральных ширин на половине высот (FWHM). Все аналитические исследования проводились на научном оборудовании Центра коллективного пользования Федерального исследовательского центра «Карельский научный центр Российской академии наук».

## **Результаты и обсуждение**

Полученные спектры комбинационного рассеяния исследованных шунгитов соответствуют спектрам углеродных неупорядоченных структур [Ferrari, Robertson, 2000], которые в области рассеяния первого порядка представлены наиболее интенсивными пика-

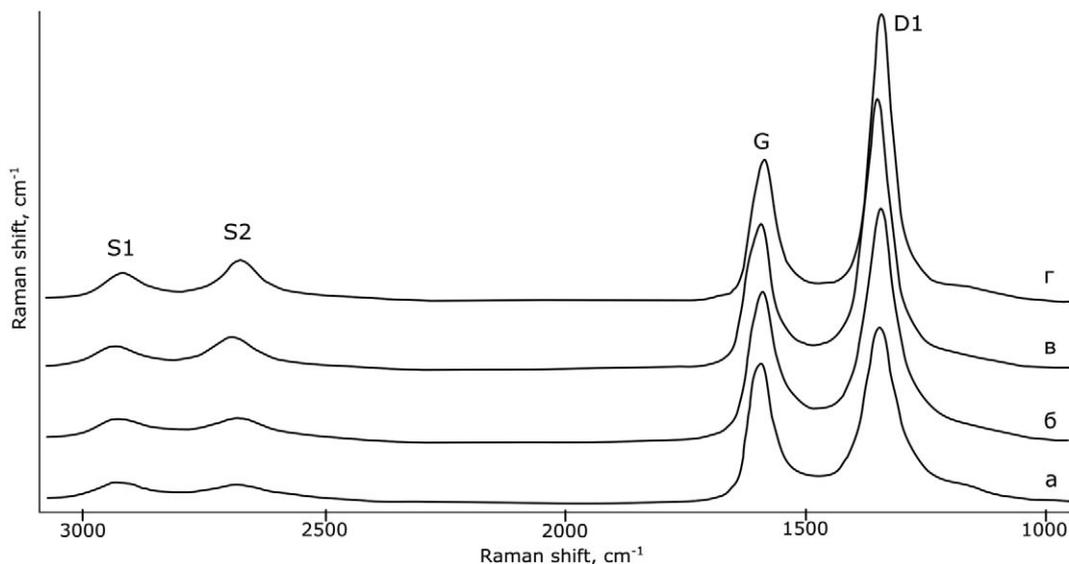


Рис. 1. Типичные рамановские спектры шунгитов с участков Чеболакша (а), Захогино (б), Максово (в) и Нигозеро (г)

Fig. 1. Typical Raman spectra of shungites from Chebolaksha (a), Zazhogino (б), Maksovo (в), Nigozero (г)

ми (рис. 1): D1 ( $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ ), появляющимся в аморфных и (или) дефектных фазах углерода, и графитовым пиком G ( $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$ ). В области рассеяния второго порядка в рамановских спектрах УВ присутствуют пики S1 ( $\sim 2690 \text{ cm}^{-1}$ ) и S2 ( $\sim 2940 \text{ cm}^{-1}$ ). Для всех исследуемых образцов интенсивность и полуширина линии D1 выше, чем линии G. Для количественной оценки степени внутрислойной упорядоченности шунгитов были использованы отношения высот и интегральных интенсивностей пиков в области рассеяния первого порядка, а именно пиков D1 и G ( $R1 = I_{D1}/I_G$ ). Уменьшение значения параметра R1 свидетельствует об увеличении упорядоченности шунгита. Для оценки межслойной упорядоченности шунгитов было использовано отношение интенсивностей пиков S1 и S2 ( $I_{S1}/I_{S2}$ ) в области рассеяния второго порядка [Chazhengina, Kovalevski, 2017].

Исследованные шунгиты характеризуются различной степенью упорядоченности (табл.). Для шунгитов участка Чеболакша в области рассеяния первого порядка соотношение интенсивностей  $I_{D1}/I_G$  было меньше, чем для всех остальных исследованных образцов, что говорит о наибольшей степени упорядоченности шунгитов этого проявления. В области рассеяния второго порядка наименьшее значение соотношения интенсивностей  $I_{S1}/I_{S2}$  наблюдалось также у шунгитов участка Чеболакша, а наибольшее – у шунгитов участка Нигозеро.

Ранее было показано [Товпенец, 2016], что шунгиты с участков Захогино и Максово являются неоднородными даже в пределах од-

ной залежи, однако шунгиты участка Захогино более упорядоченные, для них усредненное значение R1 больше, чем значение этого параметра для шунгитов участка Максово. При этом усредненное значение FWHM D1 для шунгитов участка Максово больше.

Для оценки степени упорядоченности шунгитов были определены размеры областей когерентного рассеяния La (табл.), которые рассчитывались по формуле [Ferrari, Robertson, 2000]:  $I(D)/I(G) = C(\lambda)/La$ , где коэффициент  $C(\lambda) \sim 44 \text{ \AA}$ .

Стандартное отклонение La свидетельствует о разбросе вычисленных значений, который определяется ошибкой эксперимента и структурной микронеоднородностью шунгита в пределах одного образца. Для шунгитов участков Захогино и Максово, отобранных из прожилков и имеющих большую упорядоченность, разброс значений существенно выше, чем для шунгита, находящегося в виде обособленных включений в породе, то есть микронеоднородность шунгита из прожилков больше. Для шунгита участка Максово из породы разброс значений существенно меньше, что указывает на его меньшую микронеоднородность. Это может быть связано с изменениями условий образования шунгита, в том числе при миграции исходного вещества.

Для шунгита участка Чеболакша, имеющего большую упорядоченность (табл.), рассчитанное значение La имеет максимальную величину, при этом разброс значений небольшой, что говорит о его меньшей микронеоднородности.

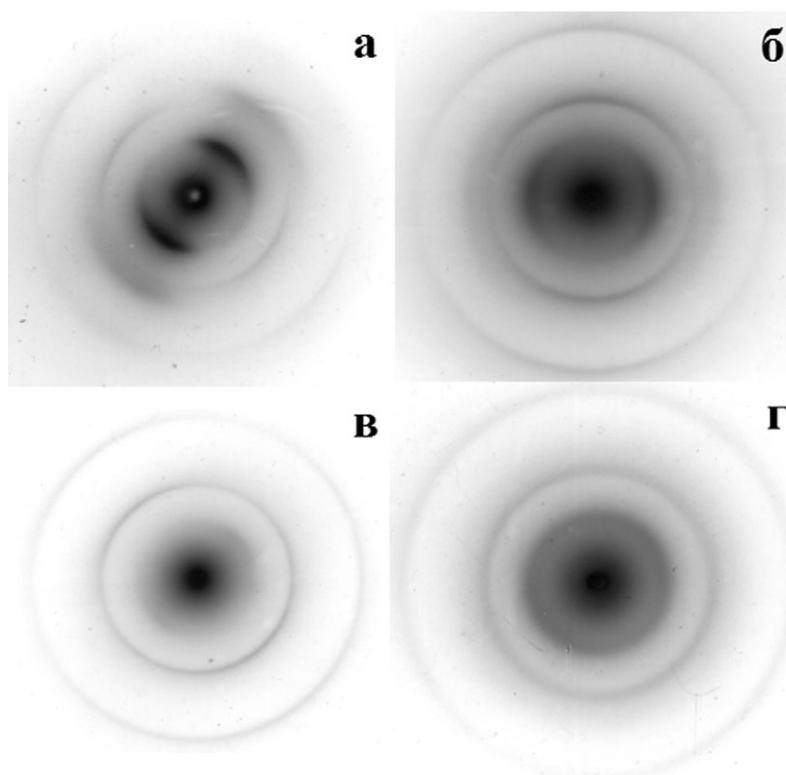
Средние значения  $R1$ ,  $I_{S1}/I_{S2}$  и  $La$  с учетом стандартных отклонений, полученные методом рамановской спектроскопии, для всех исследуемых образцов

Mean values of  $R1$ ,  $I_{S1}/I_{S2}$ ,  $La$  taking into account standard deviations for all studied samples

Название образца Sample name	$R1 = I_{D1}/I_G$	$I_{S1}/I_{S2}$	$La$ , нм
Захогино_#1 Zazhogino_#1	$1,72 \pm 0,32$	$1,11 \pm 0,21$	$2,65 \pm 0,22$
Захогино_#2 Zazhogino_#2	$2,23 \pm 0,22$	$1,46 \pm 0,1$	$1,99 \pm 0,18$
Максово_#1 Maksovo_#1	$1,75 \pm 0,15$	$1,49 \pm 0,2$	$2,53 \pm 0,23$
Максово_#2 Maksovo_#2	$2,19 \pm 0,07$	$1,56 \pm 0,09$	$2,01 \pm 0,06$
Нигозеро Nigozero	$2,14 \pm 0,03$	$1,67 \pm 0,07$	$2,06 \pm 0,03$
Чеболакша Chebolaksha	$1,52 \pm 0,05$	$1,07 \pm 0,1$	$2,9 \pm 0,1$

*Примечание.* Захогино\_#1, Максово\_#1 – шунгит из прожилков; Захогино\_#2, Максово\_#2 – шунгит в виде обособленных включений в шунгитовой породе.

*Note.* Zazhogino\_#1, Maksovo\_#1 – shungites gathered from veins; Zazhogino\_#2, Maksovo\_#2 – shungite in the form of separate inclusions in the shungite rock.



*Рис. 2.* Микродифракционные картины (электронограммы) шунгитов с участков Чеболакша (а), Захогино (б), Максово (в) и Нигозеро (г)

*Fig. 2.* Micro-diffraction patterns (electronograms) of shungites from Chebolaksha (a), Zazhogino (б), Maksovo (в), Nigozero (г)

Для дальнейших исследований использовался метод электронной микродифракции (рис. 2). Электронно-дифракционные картины исследованных шунгитов характеризуются различной степенью анизотропии – для шунгитов с участков Чеболакша и Максово она мак-

симальна, для шунгитов с участков Захогино и Нигозеро существенно меньше – и имеют различные полуширины межслоевых (002) и внутрислоевых (100, 110) максимумов.

Определение количественных характеристик степени упорядочения шунгитов по данным

картинам не вполне корректно ввиду азимутального усреднения интенсивностей распределения дифракционных максимумов. Однако приведенные микродифракционные картины демонстрируют структурную неоднородность шунгитов в пределах разных участков, что подтверждается результатами рамановской спектроскопии.

## Выводы

Исследованные шунгиты имеют различную степень упорядоченности. Максимальная степень упорядоченности была установлена для шунгита участка Чеболакша, который характеризуется по геологическим данным повышенным давлением. Более низкая степень упорядоченности наблюдалась у шунгита участка Нигозеро, образование которого происходило при наименьших давлениях. Для шунгитов участков Загогино и Максово, отобранных из прожилков и имеющих большую упорядоченность, разброс значений существенно выше, чем для шунгита, находящегося в виде обособленных включений в породе, что свидетельствует о его большей структурной микронеоднородности. Это может быть связано с миграционными процессами, вызывающими изменение структурной упорядоченности шунгита из прожилков в шунгитовой породе. Для шунгита участка Максово в виде включений в породе разброс значений существенно меньше, и это означает его меньшую микронеоднородность, вероятно, определяемую отсутствием миграционных процессов. Для шунгита участка Чеболакша, имеющего большую упорядоченность, рассчитанное значение  $L_a$  имеет максимальную величину, при этом разброс значений для разных микрообластей образца несущественный, что является признаком меньшей микронеоднородности

## References

Kovalevskii V. V. Shungit ili vysshii antraksolit? [Shungite or the higher anthraxolite?]. *Zap. RMO* [Proceed. of RMS]. 2009. No. 5. P. 97–105.

Onezhskaya paleoproterozoiskaya struktura (geologiya, tektonika, glubinnoe stroenie i minerageniya) [Onega Paleoproterozoic structure (geology, tectonics, deep structure and minerageny)]. Petrozavodsk: KarRC RAS, 2011. 431 p.

Tovpenets T. Iu. Issledovanie migratsionnogo shungita metodom Ramanovskoi spektroskopii [Investigation of the migratory shungite by the Raman spectroscopy method]. *Aktual'nye problemy geologii, geofiziki i geoekologii Severo-Zapada Rossii: Mat. XXVII molod. nauch. shk.-konf., posvyashch. pamyati chl.-korr. AN SSSR K. O. Krattsa i akademika RAN F. P. Mitro-*

шунгита и может быть связано с доминированием факторов метаморфизма (давления) над миграционными процессами.

Шунгит в пределах одного участка характеризуется наличием структурной микронеоднородности, которая отличается для разных проявлений и связана с условиями образования (давлением и миграцией углеродистого вещества). Таким образом, структурную микронеоднородность можно использовать как один из индикаторов условий образования шунгитов.

*Финансовое обеспечение исследований осуществлялось из средств федерального бюджета на выполнение государственного задания КарНЦ РАН (Институт геологии КарНЦ РАН) при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ № 17-05-01160.*

## Литература

Ковалевский В. В. Шунгит или высший антраксолит? // *Зап. РМО*. 2009. № 5. С. 97–105.

Онежская палеопротерозойская структура (геология, тектоника, глубинное строение и минерогения) / Ред. Л. В. Глушанин, Н. В. Шаров, В. В. Щипцов. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2011. 431 с.

Товпенец Т. Ю. Исследование миграционного шунгита методом Рамановской спектроскопии // *Актуальные проблемы геологии, геофизики и геоэкологии Северо-Запада России: Материалы XXVII молодежной науч. шк.-конф., посв. памяти чл.-кorr. АН СССР К. О. Кратца и академика РАН Ф. П. Митрофанова (Апатиты, 3–7 октября 2016)*. С. 48–50.

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

Ferrari A. C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon // *Phys. Rev.* 2000. B 61. P. 14095–14107.

*Поступила в редакцию 11.05.2018*

fanova (Apatity, 3–7 okt. 2016 g.) [Topical problems of geology, geophysics and geoecology of north-west Russia: proceed. XXVII youth scientific school-conf. dedicated to the memory of the corresponding member of the USSR Acad. of Sciences K. O. Krattts and academician F. P. Mitrofanov (Apatity, Oct. 3–7, 2016)]. P. 48–50.

Chazhengina S. Y., Kovalevski V. V. Raman spectroscopy of weathered shungites. *J. Raman Spectrosc.* 2017. 48(11). P. 1590–1596.

Ferrari A. C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Phys. Rev.* 2000. B 61. P. 14095–14107.

*Received May 11, 2018*

**СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРЕ:**

**Товпенец Татьяна Юрьевна**  
младший научный сотрудник  
Институт геологии КарНЦ РАН,  
Федеральный исследовательский центр  
«Карельский научный центр РАН»  
ул. Пушкинская, 11, Петрозаводск, Республика Карелия,  
Россия, 185910  
эл. почта: t.tovpenets@yandex.ru  
тел.: +79210172266

**CONTRIBUTOR:**

**Tovpenets, Tatiana**  
Institute of Geology, Karelian Research Centre,  
Russian Academy of Sciences  
11 Pushkinskaya St., 185910 Petrozavodsk, Karelia, Russia  
e-mail: t.tovpenets@yandex.ru  
tel.: +79210172266