

Толвуйской структуры // Углеродсодержащие формации в геологической истории: Тр. междунар. симпоз. (2–7 июня 1998 г., Петрозаводск). Петрозаводск, 2000. С. 149–156.

6. Филиппов М. М., Кевлич В. И., Медведев П. В. Биту-молитовые породы Онежской структуры – перспективное сырье для получения концентратов шунгитового вещества // Материалы 2-й междунар. науч. конф. «Про-

блемы рационального использования природного и техногенного сырья Баренцева региона в технологии строительных и технических материалов». Петрозаводск, 2005. С. 183–185.

7. Остапенко П. Е. (ред.). Технологическая оценка минерального сырья. Опробование месторождений. Характеристика сырья. М., 1990. 268 с.

## ШУНГИТОВЫЕ ПОРОДЫ – КРИСТАЛЛОГЕНЕЗ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

*В. В. Ковалевский*

Институт геологии Карельского НЦ РАН, Петрозаводск; [kovalevs@krc.karelia.ru](mailto:kovalevs@krc.karelia.ru)

Шунгитовые породы являются природными композиционными материалами, состав которых весьма разнообразен как по содержанию углерода и минеральных компонент, так и по их структурному состоянию. Как правило, в каждой шунгитовой породе содержится многокомпонентный по своей структуре углерод (шунгит), что связано с совокупностью внешних (локальных геологических) и внутренних (углерод-минеральный кристаллогенез) факторов. Несмотря на это разнообразие, для углерода характерно наличие глобул – фуллереноподобных образований, содержащих пакеты плавно изогнутых углеродных слоев, охватывающих нанопоры [1, 2].

Шунгитовые породы включают в свой состав помимо углерода большой спектр макро- и микроэлементов. Ранее было выявлено, что макроэлементы (Si, Fe, Ti, Al, Ca, Mg, Mn, K, Na) входят, в основном, в породообразующие минералы, такие как кварц, слюда, хлорит, альбит, кальцит и доломит, а микроэлементы (Cu, Zn, Co, Ni, Cr, V, Mo, Pb, S, As, Se и пр.) связаны с акцессорными, преимущественно сульфидными минералами. Среди них пирит, виоларит, халькопирит, сфалерит, миллерит и другие, а также слоистые силикаты – роскоэлит и парагонит [3].

Акцессорные микрокристаллы с определенным элементным составом имеют характерную для них форму и строение. Микрокристаллы с преобладающим содержанием Fe, Ti, Ni и V распределены довольно равномерно в углеродной матрице, часто в ассоциации со сложными алюмосиликатами, и, как правило, являются монокристаллическими, часто окатанными или со слабыми следами огранки. Напротив, As, Nb, Sb и Ba, содержащие включения, представлены в виде поликристаллических агрегатов различной формы. Между включениями и матрицей неупорядоченного углерода выявлено наличие двух типов переходных областей. Первые состоят из слоев более упорядоченного углерода с межплоскостным расстоянием 0,34 нм на поверхности микрокристаллов, а вторые – из слоев слож-

ного строения с межплоскостным расстоянием, изменяющимся от 0,2 до 0,5 нм. В ряде случаев выявлена определенная корреляция во взаимной ориентации слоев в кристаллах и переходных областях. Вместе с тем в шунгитовом углероде обнаружены нанокристаллы не только без переходных областей, но даже без четких границ раздела, что свидетельствует о возможности их роста непосредственно из исходного шунгитового протовещества. Неуглеродные включения в виде атомарных монослоев, интеркалирующих углерод, имеют длину до 100 нм и повторяют глобулярную конфигурацию изогнутых графеновых слоев. При этом межслоевые расстояния (002) увеличиваются от 0,34 до 0,6 нм. Наноразмерные кластеры неуглеродных элементов выявляются по повышенному контрасту в плоскости углеродного слоя и имеют размеры порядка нанометра.

Таким образом, можно выделить следующие особенности природного кристаллогенеза шунгитовых пород:

- Шунгитовый углерод представляет собой фуллереноподобный метастабильный углерод;
- Минеральные компоненты характеризуются мелкодисперсным распределением в виде кристаллов, слоев внедрений и нанокластеров в шунгитовом углероде;
- Шунгитовая порода является результатом сложного углерод-минерального структурообразования, что непосредственно отражается в наличии переходных областей на границах раздела углерод – минералы.

К настоящему времени не вызывает сомнения, что именно суммарный эффект присутствия углерода и минеральных компонент обуславливает уникальное сочетание физико-химических свойств пород в целом, что определяет перспективы их практического использования в металлургии в качестве кокса, в химии – как катализатора, при очистке воды – как эффективного сорбента, а также как активного наполнителя композиционных материалов [4, 5]. В целом данные направления базиру-

ются, в основном, на использовании структурных особенностей и свойств пород, сформировавшихся в ходе природных процессов. Вместе с тем на современном этапе разработки шунгитового направления наиболее актуальным становится определение схем рационального использования шунгитовых пород и выявление наукоемких технологий, дающих наибольший экономический эффект при наименьших затратах этого уникального сырья. Именно поэтому наиболее эффективным представляется направление, связанное с изучением и использованием продуктов глубокой модификации шунгитовых пород, которые приводят к коренному изменению их структуры и свойств.

В этой связи необходимо отметить, что в отношении шунгитовых пород сложился ряд стереотипов, которые, с одной стороны, обусловлены объективными свойствами пород в определенных физико-химических и технологических процессах, а с другой – не учитывают тонкие особенности природного кристаллогенеза и могут тормозить разработку принципиально новых направлений использования шунгитовых пород. Среди них, в частности, следующие: основная активная компонента пород – шунгитовый углерод, и чем больше углерода в породе – тем лучше, что предполагает обогащение шунгитовых пород; чем более мелкое дробление пород – тем более активный углерод, что определяет необходимость тонкого помола. При этом минеральные составляющие шунгитовых пород делятся на полезные и балластные, например: углерод – полезен во всех процессах, кварц – полезен в некоторых процессах, слоистые алюмосиликаты – балластные минералы в большинстве процессов, сульфиды, в том числе пирит, как сернистые соединения – вредные компоненты.

Наиболее простым способом, который может инициировать процессы кристаллогенеза в технологических условиях, является температурная обработка. Заметное изменение структуры шунгита начинается при 1500 °С и имеет прогрессивный характер по мере увеличения температуры. Преобразование углерода заключается в слиянии глобул, которое вызывает объединение наноразмерных пор и графеновых слоев с образованием полых наночастиц большего размера, подобных технологически синтезированным гиперфуллереновым структурам [1]. Повышение температуры до 2700 °С и более не приводит к графитации шунги-

та, что свидетельствует о его принадлежности к «жестким», или неграфитируемым, природным углеродам. Одновременное воздействие высокой температуры и давления (стандартная методика получения алмазов «карбонадо» – 1300 °С, 8 ГПа) способствует образованию сфероидных структур, которые согласно микродифракционным данным не являются алмазами, хотя и имеют некоторые признаки алмазоподобия.

Мелкодисперсный характер распределения и большая площадь контакта углеродной и минеральных компонент определяют возможность их взаимного кристаллогенеза, в том числе образования при повышенных температурах карбидов и силицидов. Различие шунгитовых пород по типу породообразующих минералов и микроэлементному составу может вызывать образование различных по морфологии и структурному состоянию автоморфоз. И здесь уместно вспомнить, что именно слюда при повышенной температуре распадается и «запускает» целую серию химических реакций, а из пирита выделяется железо, которое является активным катализатором. Соблюдение определенных условий позволяет получить карбиды кремния, имеющие микрокристаллическое строение и хорошо выраженную огранку. Однако наиболее интересными и многообещающими в технологическом аспекте являются микро- и нановолокнистые карбиды кремния. В шунгитовых породах с одинаковыми породообразующими минералами, но различным микроэлементным составом возможен синтез моно- или поликристаллических, а также аморфных нановолокнистых карбидов кремния, имеющих различную морфоструктуру, длину и диаметр. Многообразие автоморфоз карбида кремния свидетельствует о различных механизмах их роста, которые могут определяться изменением кинетических процессов кристаллогенеза под влиянием микропримесей [6]. В целом возможно установить такие условия обработки, при которых шунгитовая порода трансформируется в совокупность гиперфуллереновых структур и нановолокнистых карбидов кремния, которые по определению являются наносистемами и могут быть востребованы в современных наукоемких нанотехнологиях.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ и Республики Карелия (грант 05-05-97520С).*

1. Ковалевский В. В. Структурное состояние шунгитового углерода // Журн. неорг. химии. 1994. Т. 39, № 1. С. 31–35.

2. Юшкин Н. П. Глобулярная надмолекулярная структура шунгита: данные растровой туннельной микроскопии // ДАН. 1994. Т. 337, № 6. С. 800–803.

3. Зайденберг А. З., Рожкова Н. Н., Ковалевский В. В., Генералов М. Е. Использование метода РСМА в исследовании минерального вещества шунгитов // Тез. междунар. симпоз. «Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях». М., 1997. С. 219.

4. Шунгиты – новое углеродистое сырье / Под ред.

В. А. Соколова, Ю. К. Калинина, Е. Ф. Дюккиева. Петрозаводск, 1984. 182 с.

5. Kovalevski V. V., Melezhih V. A. The Karelian shungite: unique geological occurrence, unusual structure and properties, new practical applications // Rammlmair D., Mederer J., Oberther Th., Heimann R. B. & Pentinghaus H. (Eds.). Applied Mineralogy in Research, Economy, Technology, Ecology and Culture, 2000. V. 1. A.A.Balkema/Rotterdam/Brookfield, the Netherlands. P. 363–366.

6. Гликин А. Э. Полиминерально-метасоматический кристаллогенез. СПб., 2004. 320 с.