

---

*В. С. Рожкова, И. В. Кочнева, В. В. Ковалевский*

## **МИНЕРАЛОГИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ШУНГИТОВЫХ ПОРОД С ВОДОЙ**

### **Введение**

Шунгитовые породы образуют большую группу углеродсодержащих вулканогенно-осадочных докембрийских пород Карелии, выявленных главным образом в Онежской структуре на площадях в несколько тысяч квадратных километров. Шунгитовые породы представляют собой углерод-минеральные композиционные материалы с микро- и нанодисперсным распределением и характерной морфологией минеральных и углеродистой компонент. В состав шунгитовых пород входит шунгит (от 1 до 99%), а также кварц, сложные алюмосиликаты и карбонаты с незначительным содержанием сульфидов и других акцессорных минералов. Шунгит состоит из углерода со следами N, O, H и S и содержит органически связанные с ним слоистые и кластерные примеси различных микроэлементов. В составе минеральной фракции выявлены такие минералы, как мусковит, эпидот, апатит, биотит, роговая обманка, плагиоклаз, пироксен, рутил и турмалин, обусловленные поступлением пирокластического материала и его разрушением. Также обнаружены рудные минералы: пирит, сфалерит, халькопирит и сульфиды различных поступлений. В зависимости от свойств углерода, содержания и параметров минералов, а также их распределения изменяются физико-химические свойства пород.

К настоящему времени показано, что шунгитовые породы являются ценным сырьем для современных технологий. В частности, в рамках решения экологических проблем показана перспективность шунгитовых сорбентов для очистки воды от органических и неорганических веществ. Шунгитовые сорбенты способны извлекать из сточных вод целлюлозно-бумажных производств широкий спектр органических веществ, таких, как фенол, олеиновая кислота, амилвый спирт, веществ лигноуглеводного комплекса древесных и торфяных гидролизатов, водорастворимых смол термолитиза целлюлозы и древесины. Хорошие результаты получены при использовании шунгитовых сорбентов для очистки производственных стоков от нефтепродуктов. Очистка воды шунгитом оказалась более эффективной, чем обработка хлором, коагуляция, электрохимическая обработка

(Шунгиты..., 1984; Дюккиев и др., 1993). Достигнута степень очистки до норм сброса воды в рыбохозяйственные водоемы. Выявлена способность шунгитовых фильтров обеззараживать сточные воды после биологической очистки от бактериальных клеток, извлекать фосфор. В настоящее время шунгитовые породы используются в бытовых фильтрах для подготовки питьевой воды. Вместе с тем, несмотря на широкое применение в водоочистке и водоподготовке, фактически не проводилось минералогическое исследование процессов гидролиза шунгитовых пород различного генезиса. О гипергенезе минералов шунгитовых пород судят по вторичным признакам, в основном используя образцы одного, Зажогинского месторождения (Копяткевич, Суханов, 2000; Бородулина, Рыжаков, 2008). Трудность и проблематичность минералогического подхода вызвана прежде всего сложным составом пород и мелкодисперсным характером распределения минеральной и углеродистой компонент. В надежде восполнить этот пробел и проведение данное исследование, которое возможно рассматривать не как законченную работу, а скорее как попытку разработки методических подходов к изучению минералогических аспектов взаимодействия шунгитовых пород с водой.

### **Методика эксперимента**

Исследования изменения состава минеральной фракции шунгитовых пород при взаимодействии с водой проводились на сканирующем электронном микроскопе VEGA 11 LSH фирмы TESCAN с энергетической анализирующей приставкой INCA Energy фирмы OXFORD Instruments. Поскольку шунгитовые породы содержат мелкодисперсные минеральные компоненты, сопоставимые по размерам с диаметром области рассеяния электронного пучка, то с одной контрольной точки снималось несколько анализов разными операторами. Исследуемый минерал подлежал дальнейшему анализу при совпадении данных результатов. Аншлифы шунгитовых пород помещались в дистиллированную воду объемом 1 литр и выдерживались в течение 80 суток. Для определения состава вещества, переходящего из шунгитовых пород в воду, навески массой  $75,00 \pm 0,01$  г (размер

частиц 5–20 мм) заливали дистиллированной водой объемом 100 мл и выдерживали в течение 5 суток в стандартных условиях (Копяткевич, Суханов, 2000). После этого раствор отфильтровывали и выпаривали при температуре 80 °С. Данную процедуру повторяли несколько раз с периодичностью в 5 суток, параллельно осуществлялось измерение рН получаемых водных сред. Морфология и состав сухих остатков водных вытяжек исследовались с помощью электронного микроскопа VEGA 11 LSH, а их структурное состояние – с помощью электронной микроdifракции (электронный микроскоп ЭМ-125) и рентгенографии (ДРОН-3М).

### Результаты и обсуждение

Процессы выветривания горных пород определяют ряд факторов, в том числе структурой, составом, размером и совершенством порообразующих минералов, а также текстурно-структурными особенностями самих пород, в частности, пористостью, трещиноватостью и наличием пленок выветривания (Оллиер, 1987). В целом процессы выветривания отдельных минералов определены вполне однозначно. Например, кварц очень устойчив к химическому выветриванию, полевые шпаты менее устойчивы, плагиоклазы, особенно с кальцием, выветриваются гораздо легче. Наличие хорошей спайности в кристаллах обуславливает их более интенсивное выветривание, как, например, для пироксенов. В то же время амфиболы более устойчивы к выветриванию, чем пироксены (Оллиер, 1987; Азимов, Бушмин, 2007). Однако в более сложных, многокомпонентных системах процессы выветривания изучены недостаточно полно.

Для исследования были выбраны шунгитовые породы III типа из месторождений Лебещина и Чеболакша, которые характеризуются различным генезисом, составом минеральных компонент и структурой углеродистого вещества. Образцы из месторождения Лебещина являются представителями шунгитовых пород натрового ряда (табл. 1). Углеродистое вещество (УВ) образует матрицу с хорошо развитой макропористостью и вкраплениями мелкодисперсных кристаллов. Исследование реплик с извлечениями позволило установить слоистый характер скола углеродистой матрицы и наличие в ней относительно крупных кристаллов кварца и альбита и более мелких – хлорита и слюды. Все кристаллы образуют, как правило, небольшие скопления и имеют, за исключением слюды, слабые следы огранки. Электронномикроскопическое наблюдение тонких сколов образца на просвет при большом увеличении выявило следы глобулярного строения УВ, преобладающим элементом

надмолекулярной структуры которого являются микро-слои, а также иглоподобные области – ламеллы. Исследование молекулярной структуры УВ, проведенное с помощью микроdifракции электронов, свидетельствует о его существенной анизотропии.

Образцы из месторождения Чеболакша, представляющие шунгитовые породы калиевого ряда (табл. 1), характеризуются хорошо развитой макропористостью углеродистой матрицы и наличием в ней довольно крупных кристаллов кварца и пирита и более мелких – слюды и ортоклаза, образующих небольшие скопления. При большем увеличении выявляются сфероидные частицы углеродистого вещества, образующие матрицу и покрывающие поверхность отдельных кристаллов. Причем каждая частица характеризуется явно выраженной глобулярной структурой с хорошо развитой слоистостью. По данным электронной микроdifракции углеродистое вещество является анизотропным.

На рис. 1 представлено изображение одного из исследованных участков аншлифа шунгитовых пород в исходном состоянии и после длительной выдержки в воде. В целом морфоструктура поверхности аншлифа существенно не изменилась, хотя на поверхности наблюдается появление новообразований (стрелки на рис. 1), которые содержат в основном SiO<sub>2</sub> (табл. 2) и могут быть представлены в виде опалового кремнезема или криптокристаллического халцедона (Оллиер, 1987). Наибольшие изменения зафиксированы для пирита, в элементном составе которого после 80-дневной выдержки в воде появляется значительное количество кислорода, что свидетельствует об интенсивных процессах его окисления (табл. 3). При этом согласно известным схемам выветривания сульфидов (Оллиер, 1987), на первой стадии происходит образование сульфата и серной кислоты. Появление серной кислоты вызывает резкое падение рН водной среды (рис. 2) и, в свою очередь, инициирует процессы преобразования других минералов шунгитовых пород.

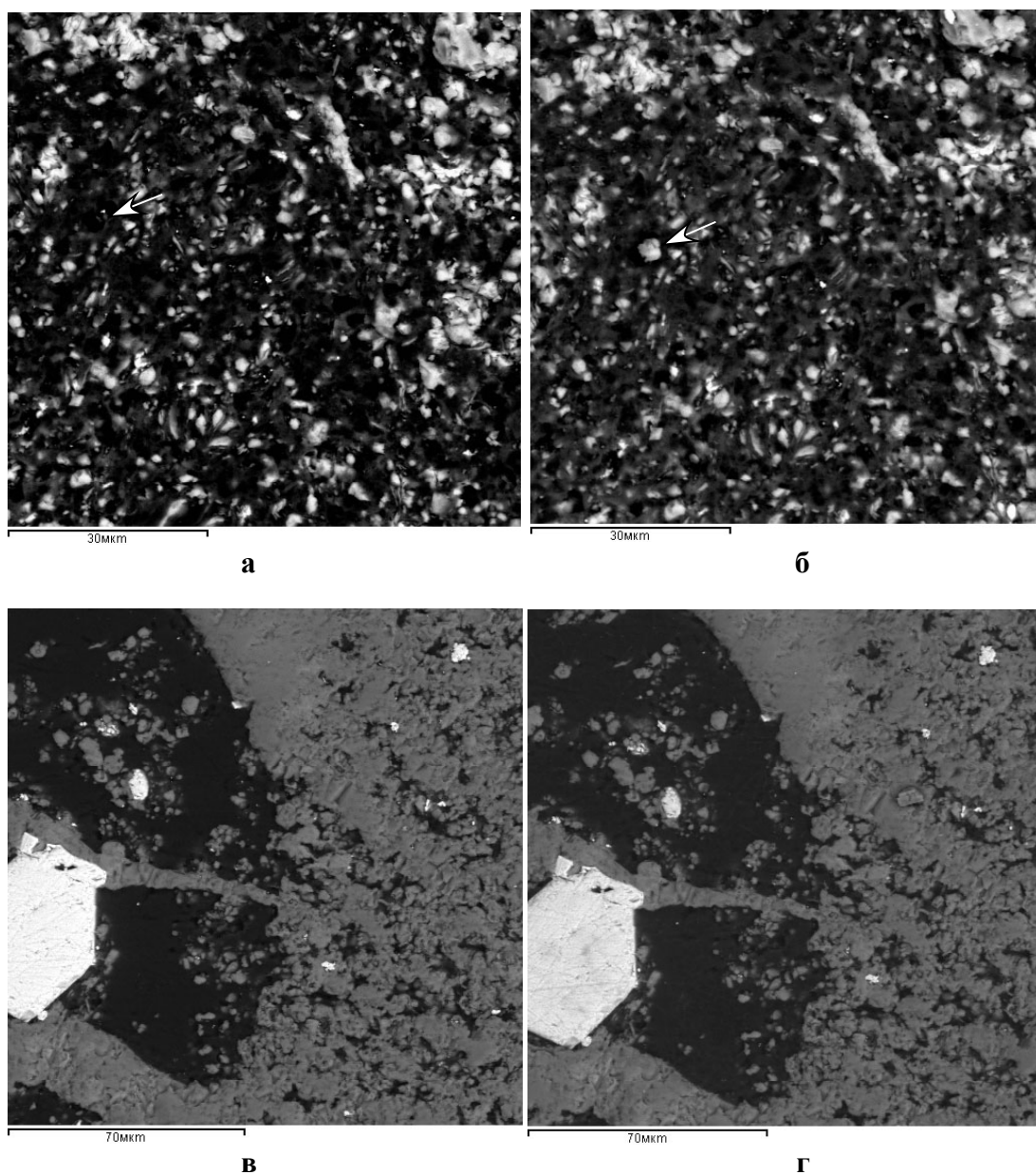
Выветривание различных минералов альбита в шунгитовой породе из месторождения Лебещина однотипно и связано с уменьшением Na<sub>2</sub>O и CaO в формульном составе (от 1,006 до 0,844 и от 1,004 до 0,933 для минералов, представленных в табл. 2) при относительном постоянстве SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Вместе с тем для клинопироксенов примерно одинакового химического состава процесс вымывания принципиально различен, что подтверждает «бесполезность чисто химического подхода к изучению выветривания» (Оллиер, 1987, с. 86) и требует более тщательного изучения текстурно-структурных особенностей отдельных минералов шунгитовых пород в процессе гидролиза.

Таблица 1

Результаты химического анализа исследованных шунгитовых пород

Месторождение	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	ппп
Лебещина	31,5	0,39	7,21	3,45	3,05	0,098	4,53	1,78	2,54	0,06	44,9
Чеболакша	61,3	0,21	3,66	2,30	0,71	0,016	0,52	0,21	0,004	1,71	28,8

Примечание. Потери при прокаливании (ппп) включают углерод.



**Рис. 1.** Растровые электронномикроскопические снимки шлифов шунгитовых пород из месторождений Лебещина (а, б) и Чеболакша (в, г) в исходном состоянии (а, в) и после 80-дневной выдержки в воде (б, г). Стрелками отмечен исходный участок (а) и новообразование, появившееся на этом участке (б)

Таблица 2

**Сопоставительный химический состав минералов шунгитовых пород из месторождения Лебещина в исходном состоянии (исх.) и после гидролиза (гидр.)**

	Альбит		Альбит		Клинопироксен		Клинопироксен		Хлорит		Новообразования
	Исх.	Гидр.	Исх.	Гидр.	Исх.	Гидр.	Исх.	Гидр.	Исх.	Гидр.	
SiO <sub>2</sub>	69,77	71,38	69,08	70,67	52,33	44,44	51,24	57,89	27,60	24,68	99,25
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,33	18,54	18,76	18,25	3,50	4,76	2,53	1,05	14,07	9,79	0,75
FeO					21,98	31,60	23,98	12,36	49,45	57,61	
MgO					13,19	12,04	12,78	15,74	7,20	6,22	
CaO			0,32	0	9,00	7,16	9,47	12,96	1,68	1,70	
Na <sub>2</sub> O	11,90	10,08	11,85	11,09							

Примечание. Результаты анализа следует рассматривать как полуколичественные вследствие присутствия углерода и мелкодисперсного распределения минеральных компонент.

Таблица 3

**Сопоставительный химический состав минералов шунгитовых пород из месторождения Чеболакша в исходном состоянии (исх.) и после гидролиза (гидр.)**

	Пирит		Ортоклаз		Ортоклаз		Слюда	
	Исх.	Гидр.	Исх.	Гидр.	Исх.	Гидр.	Исх.	Гидр.
SiO <sub>2</sub>			64,36	66,9	67,27	67,46	57,13	59,8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			18,92	18,1	18,18	17,20	29,38	28,08
FeO (Fe)	30,3	20,8					1,24	1,51
MgO							2,31	1,34
K <sub>2</sub> O			15,8	15,0	14,55	14,27	9,93	10,06
(O)	0	44,6						
(S)	69,7	34,7						

Примечание. Для пирита содержание элементов в атомных процентах.

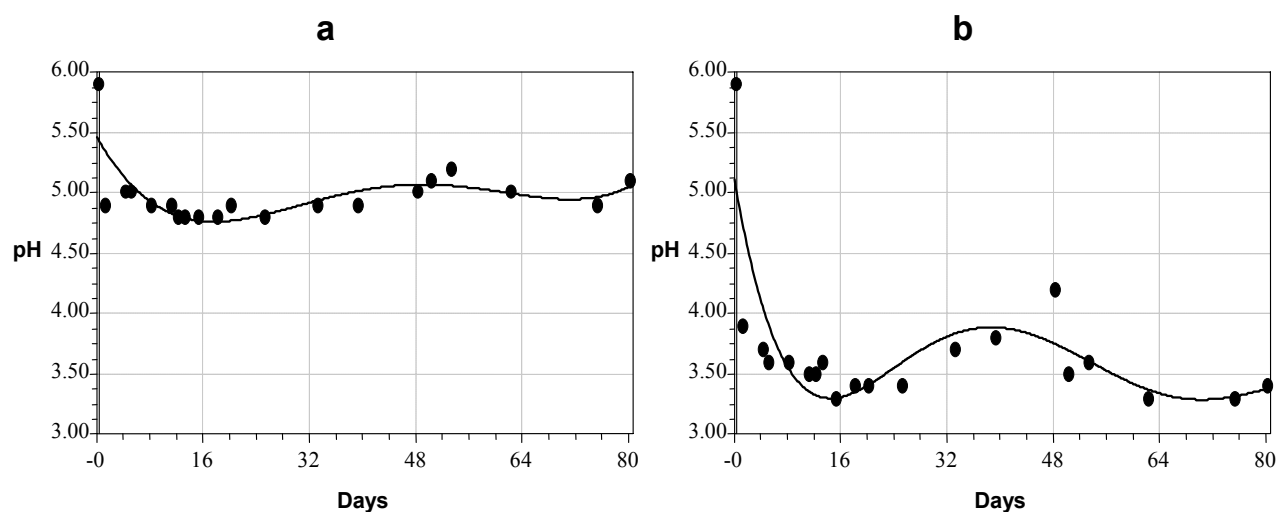


Рис. 2. Характер изменения pH-водных вытяжек из шунгитовых пород месторождений Лебещина (а) и Чеболакша (б)

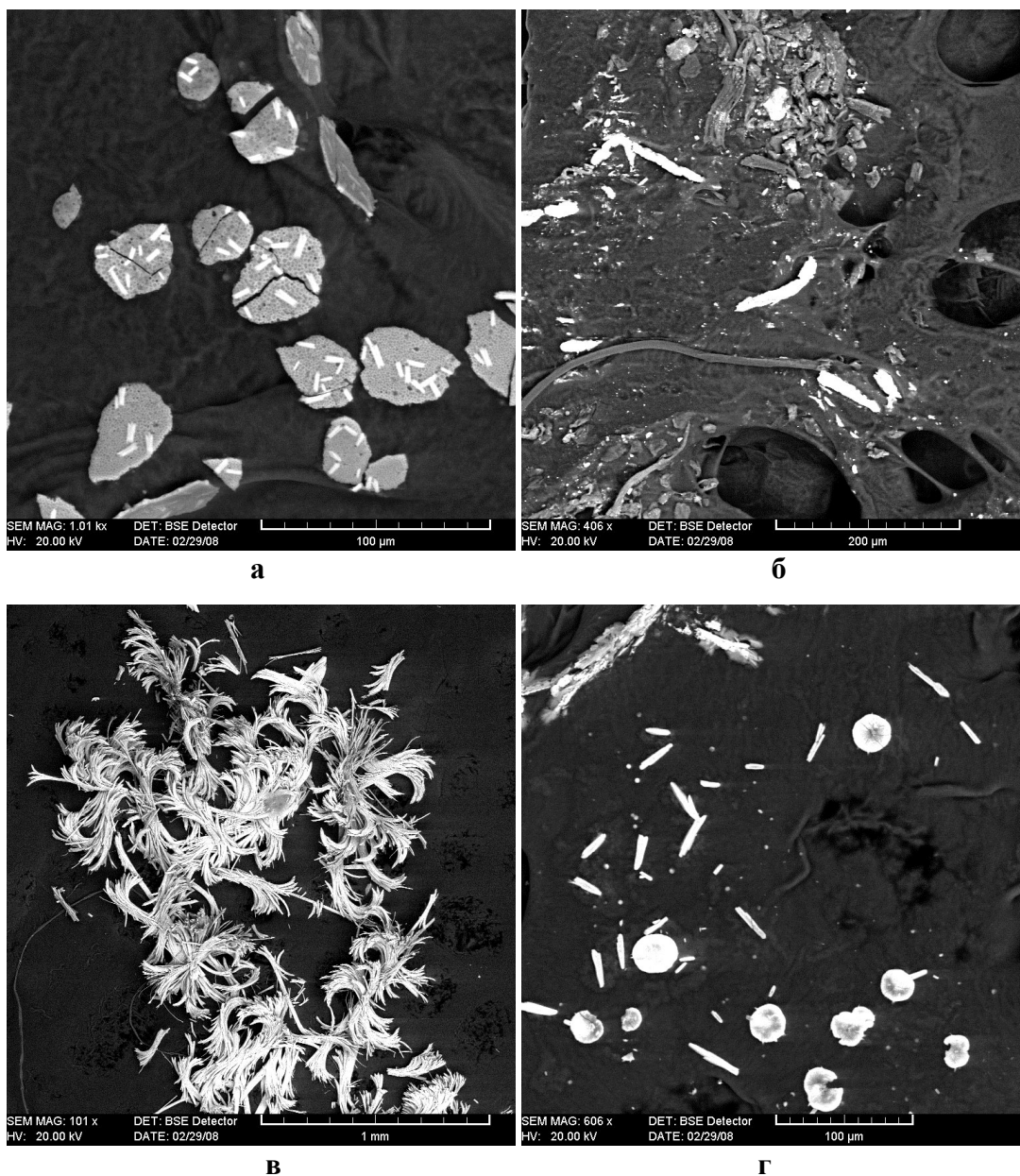
Таблица 4

**Химический состав минералов, обнаруженных в выпаренных остатках водных вытяжек шунгитовых пород через 5 и 25 суток**

	Месторождение Лебещина		Месторождение Чеболакша	
	5 суток (бассанит+гексагидрит+?)	25 суток (бассанит+ гипс+гексагидрит+ ?)	5 суток (бассанит+?)	25 суток (бассанит+Mg-Fe гидроксокарбонат+?)
MgO	3,69	1,52		3,99
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		21,29		4,61
SiO <sub>2</sub>	2,69	1,03		2,21
SO <sub>3</sub>	59,61	1,31	49,14	61,58
CaO	24,28	14,0	50,86	9,54
FeO		8,48		13,41
NiO				2,26
CuO				2,41
Na <sub>2</sub> O	5,58			
K <sub>2</sub> O	2,80	11,43		0,97
		10,03		1,33

Характер длительного взаимодействия шунгитовых пород с водой контролировался измерением pH водных вытяжек. Во временном промежутке от нескольких часов до 15 суток наблюдается резкое уменьшение pH водной вытяжки от 5,9 (pH дистиллированной воды) до 4,9 для образца месторождения Лебещина и 3,3 для образца месторождения Чеболакша (рис. 2). В интервале от 16 до 80 суток характер изменения pH становится различным для этих типов шунгитовых пород. Так, для первых наблюдается бо-

лее плавное изменение, чем для вторых. Для контроля процессов вымывания шунгитовых пород проводилось исследование выпаренных остатков водных вытяжек после 5- и 25-дневной выдержки (рис. 3, табл. 4). Изучение сухих остатков с помощью электронной микродифракции показало значительную неоднородность как по размерам образовавшихся из растворов кристаллов, так и по структурному состоянию конденсированного вещества – от аморфного до кристаллического. Рентгенодифракционные спектры



**Рис. 3.** Растровые электронномикроскопические снимки сухих остатков, образовавшихся из водных вытяжек шунгитовых пород из месторождений Лебещина (а, б) и Чеболакша (в, г) после 5- (а, в) и 25-дневной выдержки (б, г)

содержат большое количество пиков, полная расшифровка которых является весьма трудоемкой и не входит в задачи данного исследования. Вместе с тем полученные данные свидетельствуют об образовании в процессе выпаривания водных вытяжек бассанита ( $\text{CaSO}_4 \cdot 0,67\text{H}_2\text{O}$ ), гипса ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), гексагидрита ( $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), магнево-железистого водного гидрокарбоната ( $\text{Mg}_{10}\text{Fe}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{24} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) и других кристаллогидратов.

### Выводы

1. Шунгитовые породы различного генезиса имеют различный характер взаимодействия с водой, что

определяется не только химическим, но также минеральным составом и, возможно, структурно-текстурными особенностями пород и сопровождается как выветриванием, так и образованием новых минеральных компонентов при гидролизе.

2. Для водных вытяжек всех типов шунгитовых пород наблюдается резкое уменьшение pH (увеличение кислотности) в пределах выдержки от нескольких часов до 15 суток и последующее изменение величины этого параметра, свидетельствующее о сложности процессов взаимодействия шунгитовых пород с водой.

3. Выветривание минералов, образующих шунгитовые породы, определяется преимущественным вы-

мыванием отдельных элементов с изменением их кристаллохимических формул.

*Авторы благодарят А. Н. Сафронова за проведение рентгенодифракционных исследований.*

## ЛИТЕРАТУРА

*Азимов П. Я., Бушмин С. А.* Растворимость минералов метаморфических и метасоматических пород в гидротермальных растворах разной кислотности: термодинамическое моделирование при 400–800 °С и 1–5 кбар // *Геохимия*. 2007. № 12. С. 1305–13.

*Бородулина Г. С., Рыжаков А. В.* О возможности использования шунгита для очистки водопроводной воды // *Научные основы химии и технологии переработки комплексного сырья и синтеза на его основе функциональных материалов: Материалы науч. конф. Ч. 2. Апатиты*, 2008. С. 105–108.

*Дюккиев Е. Ф., Зайденберг А. З., Заверткин А. С. и др.* Проблемы изучения и краткие итоги технологиче-

ских исследований шунгитовых пород // *Проблемы геологии докембрия Карелии*. Петрозаводск, 1993. С. 119–123.

*Копяткевич М. С., Суханов А. А.* Изучение процесса вымывания водой материала породы из шунгитов Карелии // *Углеродсодержащие формации в геологической истории: Тр. междунар. симпоз. Петрозаводск*, 2000. С. 134–139.

*Оллиер К.* Выветривание. М., 1987.

*Шунгиты – новое углеродистое сырье / Под ред. Соколова В. А., Калинин Ю. К., Дюккиева Е. Ф.* Петрозаводск, 1984. 182 с.