

О ФАЗОВОМ СОСТАВЕ УГЛЕРОДА ШУНГИТОВЫХ ПОРОД МАКСОВСКОЙ ЗАЛЕЖИ

Садовничий Р. В.

*Институт геологии Карельского научного центра РАН,
romanpost1@rambler.ru*

Введение. Шунгитовые породы являются уникальными природными образованиями, в состав которых входят графеноподобный шунгитовый углерод (Рожкова, 2011) и различные минералы (кварц, силикаты, карбонаты и сульфиды). Содержание углерода колеблется от 5 до 98 %. Шунгитовые породы приурочены к образованиям людикийского и калевийского надгоризонтов палеопротерозоя (Онежская структура). На территории Карелии разрабатываются Зажогинская и Максовская залежи высокоуглеродистых шунгитовых пород крупного Зажогинского месторождения. Максовская залежь имеет в поверхностном срезе эллипсоидальную форму размером 500 на 700 м, а в разрезе представляет собой куполообразную структуру с максимальной мощностью пласта шунгитовых пород до 120 м. В северной части залежи отмечены карбонатно-биотитовые метасоматиты и несколько малых интрузий габбродолеритов. Шунгитовые породы Максовской залежи различаются по своему составу и строению, среди них выделяют разновидности с массивной, прожилковой, брекчиевой и слоистой текстурой (Атлас текстур..., 2006).

Объекты и методы. По результатам проведённых исследований (Садовничий, 2013), углерод шунгитовых пород Максовской залежи различается по морфологии. В шунгитовых породах с массивной текстурой, углерод выполняет функцию цементирующей массы (матрикса), в которой «цементируются» микрозёрна кварца, силикатов и сульфидов (рис 1, а). Постседиментационные процессы карбонатизации, дегидратации и уплотнения первичного шунгитового вещества, а также проявления дизъюнктивных дислокаций разного масштаба привели к брекчированию шунгитовых пород (Органическое вещество..., 1994). Шунгитовые брекчии состоят из обломков, представленных массивной шунгитовой породой, и окружающего их кварцевого и углерод-кварцевого цемента, в котором углерод в виде плёнок окаймляет зёрна кварца (рис. 1, б). Таким образом, в шунгитовых породах Максовской залежи можно выделить как минимум две морфологические разновидности углерода – «матричный» углерод массивных шунгитовых пород и «плёночный» углерод цемента брекчированных пород.

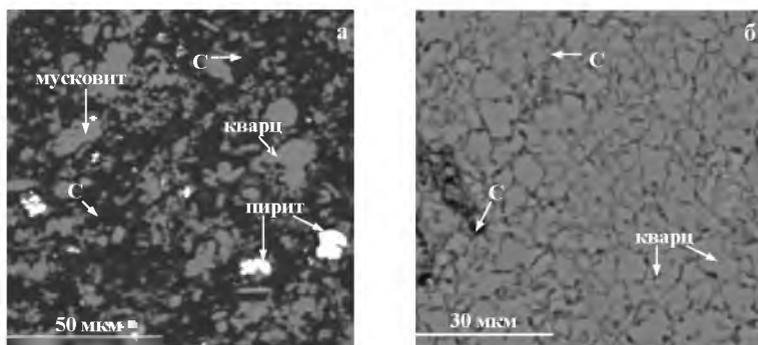


Рис. 1. Микрофотографии аншлифов: а – шунгитовая порода с массивной текстурой, б – «цементная» часть брекчированной шунгитовой породы

Целью работы было сравнение данных разновидностей шунгитового углерода методом термического анализа. Работы проводились на приборе NETZSCH STA 449F1, температурный максимум достигал 1200° С, скорость нагрева составляла 10 град./мин. Для исследования были отобраны образцы шунгитовой породы массивной и брекчиевой текстуры. Часть образцов брекчированных пород была раздроблена, из полученного материала были извлечены зёрна углеродсодержащего кварца, составляющего цементную часть пород. Данный кварц также исследовался методом термического анализа.

Результаты. Согласно с ранее проведёнными исследованиями (Zaidenberg et al, 1998), температура выгорания углерода прямо пропорциональна степени упорядоченности его структуры: чем меньше межплоскостное расстояние в шунгитовом углероде, то есть, чем более упорядочена его структура, тем выше температура выгорания. В соответствии с этим, по термическим характеристикам изученных образцов мы можем судить о степени упорядоченности в них углерода.

Проведенные исследования показали, что для шунгитовых пород с массивной текстурой на термограмме чаще всего наблюдался один симметричный пика горения углерода. Максимальная температура выгорания углерода варьировала в диапазоне от 608° до 690° С. Для шунгитовых пород с брекчиевой текстурой наиболее характерным было наличие двух и более пиков. Максимальная температура выгорания углерода установлена от 557° до 704° С. Каждый пик горения углерода соответствует его определённой фазе. Таким образом, шунгитовые брекчии являются неоднородными по фазовому составу входящего в них углерода. Сравнительные результаты термического анализа представлены на рис. 2. Кривая ДСК (дифференциально-сканирующая калориметрия) указывает на тепловой эффект реакции, ТГ (термогравиметрия) – на изменение массы образца).

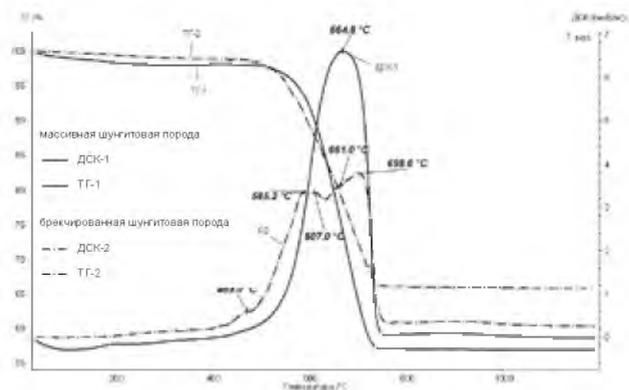


Рис. 2. Термограммы образцов массивной и брекчированной шунгитовых пород

Так как обломочная часть брекчированных шунгитовых пород представлена тем же углерод-кремнистым веществом, что и массивные шунгитовые породы (рис. 1, а), то один из пиков термограммы шунгитовых брекчий всегда будет соответствовать «матричному» углероду.

Помимо этого, методом термического анализа был исследован кварц, входящий в состав цемента шунгитовых брекчий. Материал был отобран при помощи бинокля из крупки раздробленной породы. Цвет кварцевых зёрен варьировал от белого до тёмно-серого, что было обусловлено наличием в них «плёночного» шунгитового углерода. Результаты исследования показали, что углерод в отобранном кварце представлен одной фазой и выгорает при температуре $692^{\circ}\text{--}722^{\circ}\text{C}$, что превышает среднюю температуру выгорания углерода в шунгитовых породах массивной текстуры. Содержание углерода в образцах кварца составляло 3,4 – 4,3 %. Сопоставление термограмм брекчированной шунгитовой породы и отобранного из неё кварца показано на рис. 3.

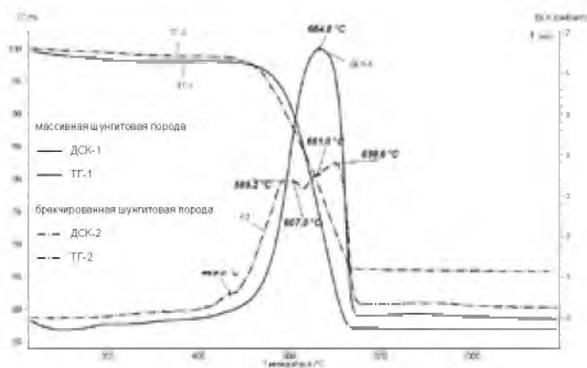


Рис. 2. Термограммы образцов массивной и брекчированной шунгитовых пород

Таким образом, «плёночный» углерод, входящий состав цемента шунгитовых брекчий, имеет более совершенную структуру, чем «матричный» углерод массивных шунгитовых пород. Вследствие этого, пик выгорания «плёночного» углерода цементной части на термограммах брекчированных шунгитовых пород будет соответствовать более высоким температурам, чем пик выгорания «матричного» углерода обломков. Результаты исследований, проведённых методами Рамановской спектроскопии и трансмиссионной электронной микроскопии (van Zuilen et al, 2012), также указывают на вариации степени структурной упорядоченности углерода в шунгитовых породах.

Выводы.

1. Результаты термического анализа показали, что наиболее однородными по фазовому составу углерода являются шунгитовые породы с массивной текстурой. Брекчированные шунгитовые породы чаще всего содержат две и более углеродных фаз, включая «матричный» углерод обломков и «плёночный» цемента.

2. Исследования «плёночного» углерода, входящего в состав углерод-кварцевой цементной части шунгитовых брекчий, методом термического анализа показали его более совершенную структуру, чем «матричного» углерода, что может быть вызвано физико-химическим взаимодействием углерода и поверхности минеральных зёрен в процессе кристаллизации породы.

3. Содержание в шунгитовых породах нескольких углеродных фаз согласуется с существующими представлениями о генезисе шунгитовых брекчий, согласно которым вслед за уплотнением и растрескиванием первоначальных шунгитовых пород шло поступление углеродсодержащих кремнистых растворов, которые заполняли образовавшиеся трещины. Таким образом, в состав породы входил углерод другой генерации, отличавшийся более высокой степенью структурной упорядоченности.

За помощь в проведении работы выражаю благодарность Рожковой Н. Н., Терновой Г. С. и Щипцову В. В.

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

Список литературы:

1. Атлас текстур и структур шунгитоносных пород Онежского синклинория / Ред. М. М. Филиппов, В. А. Мележик. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2006, 80 с.

2. Органическое вещество шунгитоносных пород Карелии (генезис, эволюция, методы изучения). Ред. М. М. Филиппов, А. И. Голубев,

П. В. Медведев и др. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 1994. 208 с.

3. Рожкова Н. Н. Наноуглерод шунгитов. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2011. 100 с.

4. Садовничий Р. В. Рожкова Н. Н. Минеральные ассоциации высокоуглеродистых шунгитовых пород Максовской залежи (Онежская структура) // Труды Карельского научного центра Российской академии наук. Серия Геология докембрия. 2014, №1, стр. 148–158.

5. Zaidenberg A.Z., Rozhkova N.N., Kovalevski V.V., Tupolev A.G. Shungite carbon and fullerenes // Fullerenes Science and Technology. 1998, V.6, N3, P.511–517.

6. Mark A. van Zuilen, Daniel Fliegel, Richard Wirth, Aivo Lepland, Yuangao Qu, Ania Schreiber, Alexander E. Romashkin, Pascal Philippot. Mineral-templated growth of natural graphite films // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2012, 83, 252–262.

ТИПОХИМИЗМ ЦИРКОНОВ ИЗ МЕСТОРОЖДЕНИЙ РЕДКО-МЕТАЛЬНЫХ ГРАНИТОВ ВОСТОЧНОГО ЗАБАЙКАЛЬЯ

Сагитова А.М., Баданиана Е.В.

*Санкт-Петербургский государственный университет,
adel-sagitova@yandex.ru*

Нами изучены морфология и состав цирконов Орловского, Спокойнинского, Этыкинского месторождений и Тургинского массива в Восточном Забайкалье.

Орловский массив является сателлитом Хангилайского интрузива. Интрузив расположен в центральной части Агинской палеозойской плиты, сложенной преимущественно слабометаморфизованными песчано-сланцевыми породами. На поверхности интрузив образует три массива: центральный по положению Хангилайский массив сложен двуслюдяными и мусковитовыми гранитами, западный сателлит – Орловский – представляет собой дифференцированный массив Li-F гранитов с танталовой минерализацией, восточный – Спокойнинский – сложен вольфрамоносными мусковит-альбитовыми гранитами (Сырицо, 2002).

Этыкинский массив представлен амазонит-альбитовыми гранитами с танталовой минерализацией. Расположенный в непосредственной близости Тургинский массив амазонитовых гранитов является безрудным (Сырицо, 2002).

Все изученные цирконы полупрозрачны, окрашены в буровато-желтые оттенки. Они представлены удлиненными призматическими кристаллами с пирамидальными окончаниями. Хорошо развиты грани (110)