

Замена воды на слабо полярный ИПС и неполярные толуол и CCl_4 привела к уменьшению толщины полученных пленок. Протяженные структуры, напоминающие цепочки, наблюдаются только в пленках из ИПС и отсутствуют в пленках из толуола и CCl_4 .

На снимке пленки из водной дисперсии наночастиц ШУ видна структура, напоминающую сетку (рис. 3 а). Средний размер глобулярных кластеров в центре ячеек сетки составляют ~ 100 нм. Размер пор ≤ 100 нм для данной водной дисперсии ШУ. Для водных дисперсий отличительной чертой является глобулярная форма агрегатов.

В дисперсии, где растворителем является ИПС, частицы более вытянутые, имеют эллипсоидную форму. Агрегаты уже не такие размытые, а имеют очерченные края, образуют цепочки (рис. 3 б). Сетки здесь нет, частицы анизотропны.

На пленке из дисперсий ИПС и CCl_4 наблюдается образование агрегатов в виде пачек. Агрегаты оказываются неустойчивыми под пучком электрона СЭМ.

Для пленки, полученной из толуольной дисперсии (взята надосадочная жидкость) характерны агрегаты из слоистых частиц и агрегаты с размытыми краями. Анизотропия здесь больше, чем у образца с CCl_4 .

Выводы

При замене воды на слабо полярные и неполярные растворители пленки становятся более тонкими и фрактальности структуры не наблюдается, глобулярность частиц исчезает.

При рассмотрении пленок на более тонком уровне (СЭМ) можно увидеть более протяженные тонкие цепочки, которых не наблюдается в конденсированных водных дисперсиях.

Инвариантность структур, характерная для водных дисперсий, исчезает при изменении полярности.

Автор выражает благодарность А.Н. Терновому, В.А. Колодей и А.С. Горюнову за помощь в проведении экспериментов.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ковалевский В.В. Структура шунгитового углерода // Жур. неорг. химии. 1994. Т. 39. № 1. С. 31-35.
2. Березкин В.И. Автореферат. Формирование, строение, свойства замкнутых частиц углерода и структур на их основе. В. Новгород. 2009.
3. Рожкова Н.Н. От стабильной водной дисперсии графеновых фрагментов к вариации текстурных характеристик шунгитового углерода // Матер. Всеросс. конф. Петрозаводск, 11-13 ноября 2009. С. 212-216.
4. Рожкова Н.Н. Наноглерод шунгитов. Петрозаводск, 2011. 100 с.
5. Рожкова Н.Н. Агрегация и стабилизация наночастиц углерода шунгитов // Экологическая химия. 2012. № 4. С. 240-251.
6. Фракталы в физике (под ред. Пьетронеро Л., Тозатти Э.М). Изд-во Мир, 1988. 672 с.

ВЛИЯНИЕ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ НА АДсорбЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ШУНГИТОВЫХ ПОРОД

Рожкова В.С.

ИГ КарНЦ РАН, Петрозаводск, vrozhk@krc.karelia.ru

Введение

Шунгитовые породы используются в традиционных для углеродных материалов направлениях как катализаторы, наполнители композиционных материалов, и адсорбенты органических веществ. Шунгитовые сорбенты способны извлекать из сточных вод целлюлозно-бумажных производств широкий спектр органических веществ, таких как фенол, олеиновая кислота, амиловый спирт, веществ лигноуглеводного комплекса древесных и торфяных гидролизатов, водорастворимых смол термолиза целлюлозы и древесины. Хорошие результаты получены при использовании шунгитовых сорбентов для очистки производственных стоков от нефтепродуктов [1].

Характер и глубина протекания адсорбционных процессов определяются химическим составом и структурными особенностями поверхности. Определяющими характеристиками адсорбцион-

ных материалов являются удельная поверхность и содержание поверхностных функциональных групп кислотного и основного характера. Одним из наиболее объективных методов определения пористой структуры поверхности является метод низкотемпературной адсорбции азота или инертных газов (метод БЭТ). Однако для получения информации о возможности применения материала для очистки от отдельных компонентов, например нефтепродуктов, широко используются методы исследования поверхности материалов, основанные на применении адсорбции из растворов различных органических веществ, чаще всего красителей. Избирательность адсорбции органических веществ из водных растворов определяет возможность применения адсорбционного метода для очищения воды.

Результаты многочисленных исследований свидетельствуют о наличии зависимости величин плотности и пористости от условий формирования и геологических процессов, воздействующих на породу, которые прослеживаются по изменению физико-химических свойств пород, важнейшими из которых являются сорбционные свойства. Особенности условий образования шунгитовых пород и характер среды формирования отражается в их строении, составе и свойствах. В частности прослеживается различия в выщелачивании компонентов минеральной части шунгитовых пород разного генезиса [2]. В связи с неоднородностью углеродистого вещества шунгитовых пород различных выходов и месторождений представляет интерес сравнение их адсорбционной активности.

Объекты и методы исследования

Для исследования были выбраны натровые (Лебещина) и калиевые (Подсосонье, Карнаволок, Максово, Зажигоно) шунгитовые породы с содержанием углерода от 20 до 48 % (табл. 1).

Среди методов оценки адсорбционной активности различных материалов широко используется определение сорбционной способности по метиленовому синему (МС). В литературе [3] метиленовый синий предлагается в качестве модельного вещества для оценки адсорбентов в процессе очистки воды от нефтепродуктов. Для оценки адсорбционной активности шунгита использовали стандартную методику (ГОСТ 4453-74), применяемую для древесного осветляющего порошкообразного активированного угля и метод определения емкости поглощения глин на основании адсорбции ими стандартного раствора метиленового синего [4]. В этих методиках за меру активности принято количество красителя поглощенного из раствора навеской исследуемого материала в статических условиях. Концентрацию красителя в растворе определяли с применением рамановской спектроскопии по методике, предложенной в работе [5], с использованием ацетонитрила в качестве внутреннего стандарта.

Удельную поверхность определяли по БЭТ методом сорбции азота, для контроля были проведены измерения общей пористости некоторых шунгитовых пород.

Содержание углерода определяли методом дериватографии.

Таблица 1. Результаты химического анализа исследованных образцов.

Окислы, %	Месторождение				
	Лебещина	Максово	Зажигоно	Подсосонье	Карнаволок
SiO ₂	30.99	52.28	57.04	41.68	35.40
TiO ₂	0.42	0.21	0.29	0.36	0.64
Al ₂ O ₃	6.96	3.56	4.59	4.63	7.60
Fe ₂ O ₃	6.49	4.23	1.62	3.14	2.81
FeO	2.93	0.53	0.63	0.45	0.18
MnO	0.099	0.015	0.018	0.094	0.014
MgO	5.46	1.11	1.06	0.68	0.78
CaO	2.83	0.07	< 0.01	< 0.07	0.25
Na ₂ O	1.82	0.06	0.16	0.06	0.10
K ₂ O	0.22	0.54	1.58	1.38	3.81
H ₂ O	2.10	0.85	1.43	0.64	1.48
ппп	41.29	36.99	32.93	46.23	46.42
P ₂ O ₅	0.07	0.10	0.07	0.21	0.20
S	0.76	1.89	1.43	1.34	0.11
C*	35	35	31	47	36

Результаты и обсуждение

В настоящее время у исследователей существуют разные представления об исходном веществе шунгитовых пород и условиях его преобразования. Известно, что процессы формирования шунгитовых пород происходили в условиях зеленосланцевой фации метаморфизма, при температуре не более

450 °С и давлении не более 7 кбар. Однако в этих диапазонах температур и давления в различной степени проявлялось термальное и гидротермальное воздействие. Эти процессы шли крайне неравномерно, что привело к большому разбросу в свойствах углеродсодержащих пород не только по площади залегания, но и по глубине. В частности показано, что структурные характеристики углеродистого вещества шунгитовых пород являются индикаторами физико-химических условий его образования [6].

В данной работе были проведены исследования адсорбционной способности шунгитовых пород различного генезиса, но с одинаковым содержанием углерода, количество которого имеет значение в процессах адсорбции по метиленовому синему. Полученные данные (табл. 2) свидетельствуют о том, что количество углерода не оказывает влияния на значение адсорбции красителя. Так для пород Максово и Лебещина содержание углерода 35 %, а адсорбция 2 и 10 мг/г соответственно. Также не наблюдается прямой связи с удельной поверхностью. Для шунгитовых пород месторождения Зажогин удельная поверхность 30 м²/г, а значения адсорбции меньше, чем для пород с более низкой удельной поверхностью.

Таблица 2. Содержание углерода, удельная поверхность и значения адсорбции исследованных шунгитовых пород.

	C, %	S уд, м ² /г	Адсорбция по МС мг/г
Максово	35	20*	2
Зажогин	31	30*	7
Лебещина	35	16**	10
Подсосонье	33	18**	5
Карнаволок	34		9

* газометр ГХ-1

** Tri Star II 3020

Для шунгитовых пород различного типа с одинаковым содержанием углерода проведены измерения удельной поверхности и размера пор по методу низкотемпературной десорбции азота. Значения удельной поверхности и размер пор отличаются незначительно (табл. 2, 3), в то время как значения адсорбции метиленового синего для шунгитовой породы Лебещина в 2 раза больше, чем для Подсосонье (табл. 2). Это может быть связано с тем, что адсорбция красителя сопровождается образованием поверхностных соединений по активным центрам поверхности шунгитовых пород, которые, по-видимому, различны для этих образцов. На физико-химические свойства поверхности шунгитовых пород выхода Лебещина, в отличие от Подсосонье в большей степени повлияло вулканическое воздействие. Возможно, именно это могло привести к наличию специфических ионообменных центров на поверхности, которые способствуют большей адсорбции красителя. Однозначная интерпретация полученных результатов затруднена, поскольку величина адсорбции красителя на твердой поверхности зависит как от величины этой поверхности, так и от ее химического состава, природы и содержания поверхностных функциональных групп

Таблица 3. Средний размер пор исследуемых шунгитовых пород.

	Средний диаметр пор, нм		
	Адсорбция ВЛН	Десорбция ВЛН	ВЕТ
Лебещина	11.1	9.17	5.37
Подсосонье	9.5	8.1	4.14

Выводы

Изучена адсорбция индикатора метиленового синего на поверхности шунгитовых пород из водных растворов в статических условиях. Значения адсорбции красителя исследованными шунгитовыми породами значительно различаются и напрямую не зависят от содержания углерода, которое примерно одинаково у всех исследованных шунгитовых пород и определяются не только структурой, но и химией поверхности. Свойства поверхности шунгитовых пород определяются условиями формирования.

Примененный метод дает возможность выбора шунгитовых пород для разработки эффективных адсорбентов с необходимыми для решения конкретных задач свойствами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шунгиты – новое углеродистое сырье (под ред. В.А. Соколова, Ю.К. Калинина, Е.Ф. Дюккиева). Петрозаводск. 1984. 182 с.

2. Рожкова В.С., Ковалевский В.В., Кочнева И.В. и др. О возможности использования шунгитовых пород Карелии в водоподготовке // Горный журнал. 2012. № 5. С. 64-67.
3. Яковлев В.С. Хранение нефтепродуктов. Проблемы защиты окружающей среды. М.: Химия, 1987. 152с.
4. Методическое руководство по петрографо-минералогическому изучению глин (под ред. Татаринова П.М., Гейслер А.Н. Доминиковского В.Н. и др.). М.: Изд-во Госгеолтехиздат, 1957. 448 с.
5. Li Rui, Guo Zhou Yi, Zhuang Zheng Fei *et al.* Quantitative Analysis of Crystal Violet by Raman Spectroscopy // Spectroscopy-Eugene, 2012. V. 27. N. 3. P. 54-57.)
6. Ковалевский В.В., Галдобина Л.П., Лазарева Т.Н. и др. Гиперфуллереновое углеродистое вещество в шунгитовых породах Онежской структуры (Карелия). Матер. Всеросс. конф. Петрозаводск, 2009. С.106-109.

МИНЕРАЛОГО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ШУНГИТОВОГО СЫРЬЯ МАКСОВСКОЙ ЗАЛЕЖИ

Садовничий Р.В.

ИГ КарНЦ РАН, Петрозаводск, romanpost1@rambler.ru

Шунгитовые породы уже в течение долгого времени вызывают интерес у специалистов различных областей науки и техники. Связано это, во-первых, с возможностями их промышленного использования [1], а во-вторых, с выяснением генезиса данных пород [2]. Промышленная значимость шунгитовых пород определяется в первую очередь сочетанием в них специфического фуллереноподобного углерода [3], содержание которого варьирует от 5 до 98 % [2] и различных минералов (в основном кварца, силикатов, карбонатов и сульфидов). При этом размер минеральных зёрен колеблется от десятков мм до нм [4].

Основные запасы шунгитовых пород сосредоточены на территории Карелии и стратиграфически относятся к людиковийскому (заонежская свита) и калевийскому (кондопожская свита) надгоризонтам палеопротерозоя. В настоящее время основным объектом разработки шунгитовых пород является Зажогинское месторождение, в котором отдельно выделяют Максовскую залежь. Залежь находится в 3 км к юго-востоку от пос. Толвуя (Медвежьегорский район); в плане имеет эллипсоидальную форму размером 500 на 700 м, а в разрезе представляет собой антиклинальную куполообразную структуру, имеющую максимальную мощность 120 м и частично срезанную эрозией. Как показали предыдущие исследования [5], шунгитовые породы залежи отличаются большой неоднородностью в составе и строении. По текстурным признакам среди них выделяют слоистые, массивные, трещиноватые и брекчированные разновидности [5]. Широкие вариации состава и свойств шунгитовых пород Максовской залежи являются негативным фактором при использовании их различных областях промышленности. В связи с этим возникает необходимость их детального изучения на микро- и наноуровне с целью выявления закономерностей в распределении различных минеральных фаз и выделения наиболее однородных и относительно постоянных по составу шунгитовых пород.

Объектами изучения в работе послужили образцы трёх разновидностей шунгитовых пород (массивной, трещиноватой и брекчированной), отобранные на Максовской залежи. Методами исследования являлись сканирующая электронная микроскопия (микроскоп «VEGA II LSH») с микрозондовым анализом (энергодисперсионный микроанализатор «INCA Energy 350»), с помощью которой изучались аншлифы и сколы породы; рентгенофазовый анализ (установка Arl X'tra X-ray Diffractometer с CuK α излучением). Перейдём к последовательному изучению полученных результатов.

Массивные породы выделяются макроскопически среди остальных пород благодаря своей однородной массивной текстуре и равномерному тёмно-серому – чёрному цвету; структура афанитовая, микрозернистая (рис. 1, а).

Микроструктура породы неравномернозернистая, основу составляют ксеноморфные зёрна кварца и силикатов (главным образом гидромусковита, в меньшей степени хлорита), погружённые в углеродный матрикс. Форма зёрен минералов различная, но в основном близкая к изометричной; размер варьирует от нескольких десятков мкм и ниже (в основном, меньше 10 мкм). Границы зёрен нечёткие, «изъеденные». Шунгитовый углерод выполняет функцию цементирующей массы, занимая пространство между зёрнами кварца и силикатов. Химический состав массивных пород, полученный с помощью микрозондового анализа (без углерода), следующий: SiO₂ 81-96 %, MgO 1-4.2 %, Al₂O₃ 1.8-7.2 %, K₂O 0.6-2.6 %, FeO 1.3-8 %, SO₃ 1-5.2 %, TiO₂ – до 1 %, CaO – до 0.7 %.