

УДК 553.9 (470.22)

## **МИНЕРАЛЬНЫЕ АССОЦИАЦИИ ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТЫХ ШУНГИТОВЫХ ПОРОД МАКСОВСКОЙ ЗАЛЕЖИ (ОНЕЖСКАЯ СТРУКТУРА)**

**Р. В. Садовничий, Н. Н. Рожкова**

*Институт геологии Карельского научного центра РАН*

Высокоуглеродистые шунгитовые породы являются уникальным полезным ископаемым благодаря содержанию в них фуллереноподобного углерода и различных минералов (в основном кварца, карбонатов, силикатов и сульфидов). В то же время для шунгитовых пород характерны широкие вариации химического и минерального состава, что является негативным фактором при использовании их в высокотехнологичных областях промышленности. В работе изучены особенности минерального и химического состава основных разновидностей шунгитовых пород Максовской залежи Зажогинского месторождения. Особое внимание было уделено исследованию распределения в них на микроуровне различных акцессорных минералов. По результатам работы предложено выделение двух видов минерального сырья шунгитовых пород Максовской залежи.

**К л ю ч е в ы е с л о в а:** шунгитовые породы, Максовская залежь, минеральное сырье, природные композиционные материалы.

### **R. V. Sadovnichiy, N. N. Rozhkova. THE MINERALS ASSOCIATIONS OF CARBON-RICH SHUNGITE ROCKS OF THE MAKSOVO DEPOSIT (THE ONEGA STRUCTURE)**

The carbon-rich shungite rocks are unique raw materials since they contain specific fullerene-like carbon and various minerals (mainly quartz, silicates, and sulfides). On the other hand, shungite rocks vary widely in the chemical and mineral composition, which is a hindrance for their utilization in high-tech industries. The paper considers the features of the mineral and chemical composition of the main varieties of shungite rocks from the Maksovo deposit (Zazhoginsky field). Particular attention was paid to the distribution of their various accessory minerals at the micro level. As a result, we suggest distinguishing two types of raw materials in the shungite rocks of the Maksovo deposit.

**К e y w o r d s:** shungite rocks, Maksovo deposit, raw materials, natural composites.

#### **Введение**

История изучения шунгитовых пород Карелии, как и других полезных ископаемых, неразрывно связана с оценкой возможности их практического применения. Для каждого пе-

риода времени были характерны свои направления их использования. В 18 веке шунгитовые породы применялись в основном при производстве красок, смазок, а также в строительстве (например, при отделке Казанского собора в Санкт-Петербурге). В 19-м –

начале 20 века неоднократно предпринимались попытки использовать их в качестве топлива. Однако многочисленные исследования в данной области (работы А. А. Иностранцева, К. И. Лисенко, Б. Ф. Мефферта, В. М. Тимофеева, В. И. Крыжановского, Н. И. Рябова) не только внесли большой вклад в развитие представлений о геологии, минералогии, генезисе и физико-химических свойствах шунгитовых пород, но также показали неэффективность использования их в энергетических целях [Филиппов, 2002]. Проведение в 30-х годах 20 века целой серии экспериментов на различных производственных предприятиях (заводы «Электросила», «Трудовые резервы», «Ижорский завод», институты прикладной химии, «Механобр» и другие) позволило выявить более эффективные направления использования шунгитовых пород – производство желтого фосфора, электродов, карманных батарей, графита, микрофонных порошков, удобрения и др. [Филиппов, 2002]. Дальнейшие исследования шунгитовых пород были связаны во многом с изучением их геохимии (Н. А. Орлов), структуры (А. К. Болдырев, Г. А. Ковалев) и изотопного состава шунгитового углерода (Б. Ф. Мэрфи, К. Ранкама). Большой вклад в изучение шунгитовых пород Карелии внес П. А. Борисов, создавший для них первую классификацию, основанную на содержании в породе углерода [Борисов, 1956].

Новый этап в исследовании шунгитовых пород связан с образованием в 1962 г. в ИГ Карельского филиала АН СССР специализированной лаборатории шунгитов (ранее – лаборатории технологии силикатов). В результате многолетней работы сотрудников лаборатории были установлены новые и более эффективные направления использования шунгитовых пород, которые можно разделить на три группы, исходя из времени их открытия. В первую группу входят: производство легкого пористого наполнителя для бетонов – шунгизита (на базе Нигозерского месторождения шунгитсодержащих сланцев), черных пигментов, строительных красок, цементов, ферросплавов, футеровочного материала алюминиевых электролизеров и др. [Шунгиты..., 1975]. Ко второй группе направлений использования шунгитовых пород можно отнести применение их в качестве адсорбентов и катализаторов при очистке промышленных и бытовых стоков и при подготовке питьевой воды; производство конструкционных радиозакранирующих материалов, защищающих человека от опасных техногенных электромагнитных излучений; изготовление широкого

класса композиционных материалов [Шунгиты..., 1975; Калинин и др., 2008]. Дальнейшие исследования структуры и свойств шунгитовых пород с применением просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, малоуглового нейтронного рассеяния и других высокоточных методов [Ковалевский, 2009; Рожкова, 2011] позволили выделить третью группу перспективных направлений. К ней можно отнести производство карбида кремния путем наноструктурирования отдельных типов шунгитовых пород [Ковалевский, 2013], а также получение наноразмерного шунгитового наполнителя для различных материалов, значительно улучшающего их физико-химические и механические свойства [Рожков и др., 2009; Панов и др., 2011]. Также большой интерес вызывают шунгитовые породы и как перспективный источник благороднометалльного оруденения [Голубев и др., 2013].

Таким образом, шунгитовые породы – это многоцелевое и комплексное минеральное сырье, которое может быть задействовано в различных областях промышленности. Факторами, негативно влияющими на использование данных пород, являются широкая изменчивость их минерального и химического состава, а также многообразие структурно-текстурных параметров в пределах даже одной залежи [Атлас..., 2006], из-за чего состав и свойства конечного шунгитового продукта сильно варьируют, что неприемлемо для высокотехнологичного сырья. В результате становится проблемой получение однородного по своему составу и стабильного по свойствам шунгитового продукта. Глубокое и всестороннее изучение взаимосвязи строения и состава шунгитовых пород определенной разрабатываемой залежи сможет существенно помочь в выработке конкретной схемы по добыче и переработке данного полезного ископаемого, конечным пунктом которой станет производство высококачественного шунгитового сырья.

## **Материалы и методы**

Объектом исследования в работе являлись высокоуглеродистые шунгитовые породы Максовской залежи Зажогинского месторождения. В состав месторождения включено 12 залежей, при этом наиболее хорошо изученными из них являются Зажогинская и Максовская. Суммарные запасы Зажогинской залежи составляют около 5 млн т, Максовской – около 33 млн т [Михайлов, Леонтьев, 2006]. Максовская залежь находится в 3 км к юго-востоку

ку 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. На юго-востоке Максовская залежь смыкается с Калейской. Стратиграфически залежь относится к шестому горизонту второй пачки верхней подсвиты заонежской свиты людиковийского надгоризонта (палеопротерозой) [Филиппов, 2002]. Большая часть залежи подстилается карбонатизированными туфами, рельеф подошвы залежи на туфах пологоволнистый. Северная приосевая часть залежи подстилается карбонатно-биотитовыми метасоматитами и кремнистыми туфами, образующими купол диаметром 160 м и высотой 80 м с углами склонов 30–60°. Кровля залежи в ее центральной части эродирована, к контуру она погружается под углом 20–40°, над куполом метасоматитов – до 70°. Перекрывается залежь некондиционными низкоуглеродистыми шунгитовыми породами, туфами, метадолеритами [Михайлов, Леонтьев, 2006]. Строение Максовской залежи осложнено наличием в ее центральной и западных частях нескольких интрузий габбро-долеритов [Филиппов и др., 2009].

В результате наложения различных геологических процессов (метаморфизм, метасоматоз, складкообразование, хрупкие и пластические деформации, внедрение габбро-долеритовых интрузий) первичные шунгитовые породы претерпели существенные структурные и химические изменения [Органическое вещество..., 1994]. Это ярко выражено в петрографическом разнообразии шунгитовых пород Максовской залежи. По текстуре среди них выделяют массивные, брекчированные, трещиноватые и слоистые разновидности [Атлас..., 2006]. Интенсивность брекчирования возрастает к кровле залежи, а в плане – к центру. Слоистые разновидности встречаются на периферии залежи. Основными минералами шунгитовых пород Максовской залежи являются кварц (25–65 %) и шунгитовый углерод (21–45 %), второстепенными – серицит, хлорит, пирит и иногда карбонат. Помимо этого, над куполом метасоматитов в шунгитовых породах встречаются линзы кремнистых туфов и лидитов [Михайлов, Леонтьев, 2006]. По всем породам развиты миндалевидные включения шунгита I (по П. А. Борисову), кварца и пирита. Промышленная эксплуатация залежи проводится карьерным способом с 2000 года.

Для изучения взаимосвязи вариаций минерального и химического состава выделенных

разновидностей шунгитовых пород по всему периметру Максовского карьера был отобран ряд проб. В данной работе исследовались пять образцов шунгитовых пород массивной разновидности, четыре – трещиноватой (данные породы менее всего представлены среди всех отобранных образцов) и шесть – брекчированной. Методами исследования являлись сканирующая электронная микроскопия (микроскоп «VEGA II LSH») с микрозондовым анализом (энергодисперсионный микроанализатор «INCA Energy 350»), с помощью которой изучались шлифы и сколы породы; термоанализ (прибор NETZSCH STA 449F1, температурный максимум достигал 1200 °C); рентгенофазовый (установка Arl X'tra X-ray Diffractometer с CuK $\alpha$ -излучением), рентгенофлуоресцентный (спектрометр ARL ADVAT'X Thermo Fisher Scientific) анализы и ICP MS (квадрупольный масс-спектрометр X-SERIES-2 фирмы Terhmo scientific). Расчет химического состава образцов (при работе с микроанализатором) осуществлялся в программном комплексе «The microanalysis suite issue 17» (Oxford instruments).

## Результаты и обсуждения

Результаты исследований отобранных образцов, проведенных методами сканирующей электронной микроскопии (с попутным микрозондовым анализом), рентгенофлуоресцентного и рентгенофазового анализов, предварительно разделены в соответствии с разновидностью шунгитовой породы.

### *Массивные породы*

Массивные породы приурочены в основном к нижней и центральной частям Максовской залежи [Филиппов, 2002]. Цвет пород достаточно однородный, от темно-серого до черного; часто наблюдаются включения (до 1,5 см) и тонкие прожилки пирита. Структура афанитовая (микрозернистая), текстура массивная. Макроскопически массивные породы представляются практически однородными (если не учитывать включения сульфидов) (рис. 1, а), но применение метода электронной микроскопии высокого разрешения позволяет выявить неоднородности их строения на микроуровне (рис. 1, б). Микроструктура породы неравномернозернистая, основу составляют ксеноморфные зерна кварца и силикатов (главным образом гидромусковита, в меньшей степени хлорита), погруженные в углеродный матрикс. Форма зерен минералов различная, но в основном близкая к изомет-

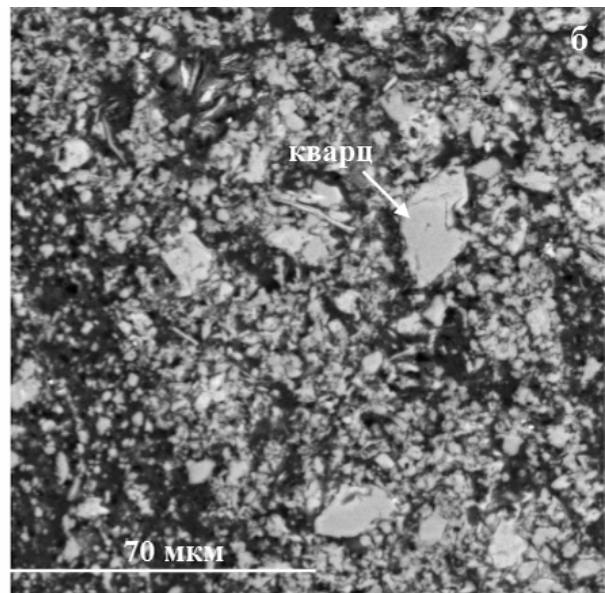
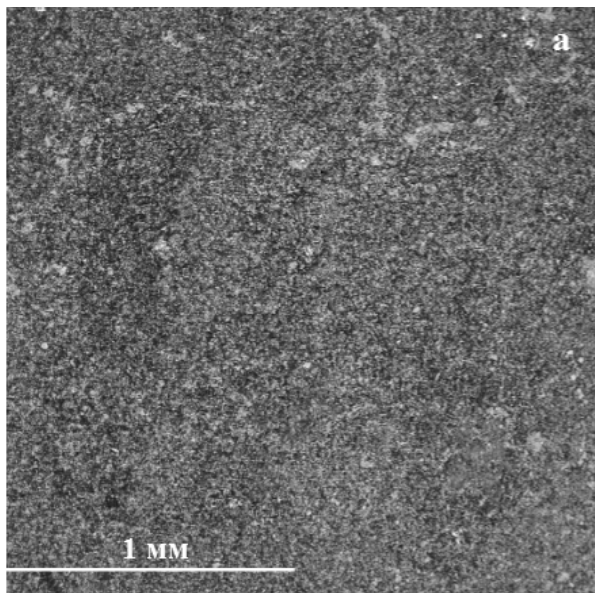


Рис. 1. Массивные шунгитовые породы

ричной; размер варьирует от нескольких десятков мкм и ниже (рис. 1, б). Границы зерен нечеткие, «изъеденные». Шунгитовый углерод выполняет функцию цементирующей массы, занимая пространство между зернами кварца и силикатов. В массивных породах наблюдаются участки, в различной степени насыщенные шунгитовым углеродом, что сказывается на окраске пород (участки с большим содержанием углерода под электронным микроскопом выглядят более темными).

Помимо вышеперечисленных силикатов, кварца и углерода в массивных шунгитовых породах были обнаружены пирит (в виде макро- и микроскопических включений, гнезд и прожилков), рутил, молибденит, полевые шпаты, биотит, халькопирит, F-апатит, монацит, циркон, барит, самородное железо, свинец, вольфрам, золото. Зерна данных минералов обычно имеют размеры от нескольких мкм (золото, галенит) до 200 мкм (пирит, молибденит, рутил). Форма зерен сложная, часто «изъеденная»; идиоморфные кристаллы встречаются редко. Химический состав массивных пород, полученный с помощью рентгенофлуоресцентного анализа, следующий:  $\text{SiO}_2$  45,57–55,97 %,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  3,53–5,41 %,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (общ.) 2,13–5,2 %,  $\text{CaO}$  0,24–1,07 %,  $\text{K}_2\text{O}$  0,96–1,36 %,  $\text{MgO}$  0,52–1,45 %,  $\text{MnO}$  0,01–0,03 %,  $\text{TiO}_2$  0,21–0,31 %,  $\text{P}_2\text{O}_5$  0,05–0,08 %. По полученным результатам можно видеть, что химический состав массивных пород непостоянен, его вариации достигают почти 11 % (кремнезем), что согласуется с результатами химических анализов, выполненных другими исследователями [Филиппов, 2002].

Рентгенофазовый анализ изученных образцов массивной породы показывает, что основными минералами в них являются кварц, мусковит (гидромусковит) и пирит (входит в состав прожилков и включений). Это согласуется с данными СЭМ и микроанализа и указывает на то, что массивные шунгитовые породы представляют собой в основном «смесь» шунгитового углерода, кварца и мусковита (гидромусковита), содержащую включения пирита.

Апеллируя к полученным результатам, можно сделать промежуточный вывод, что массивные шунгитовые породы – это природный композиционный материал, в котором матрицей является шунгитовый углерод, а армирующими компонентами – зерна кварца и в меньшей степени мусковита (гидромусковита). Массивные породы часто содержат многочисленные включения пирита и акцессорных минералов (биотита, апатита, рутила и др.). Также характерной особенностью является то, что размеры данных минералов часто сильно превышают размеры зерен кварца и силикатов, достигая 200 мкм. Таким образом, массивные шунгитовые породы, макроскопически достаточно однородные, на микроуровне характеризуются неравномерной структурой и широким разнообразием акцессорных минералов.

#### *Трещиноватые породы*

Трещиноватые породы, выделяемые в самостоятельную разновидность [Филиппов, 2002], отличаются от массивных развитой системой тонких трещин (прожилков) мощностью 1–3, ре-

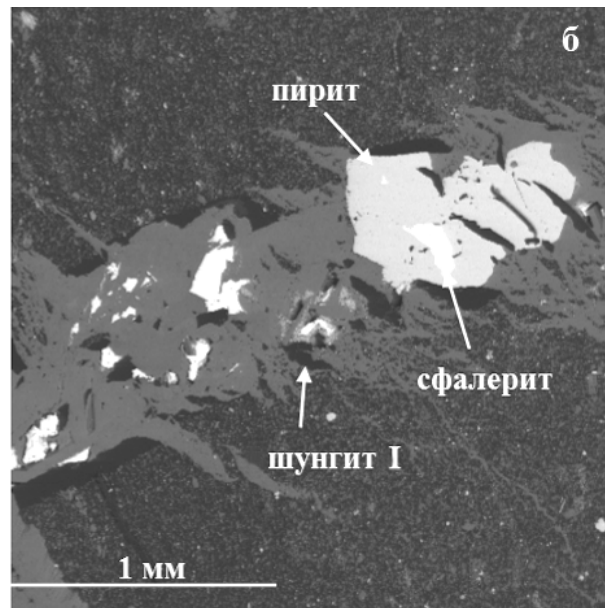
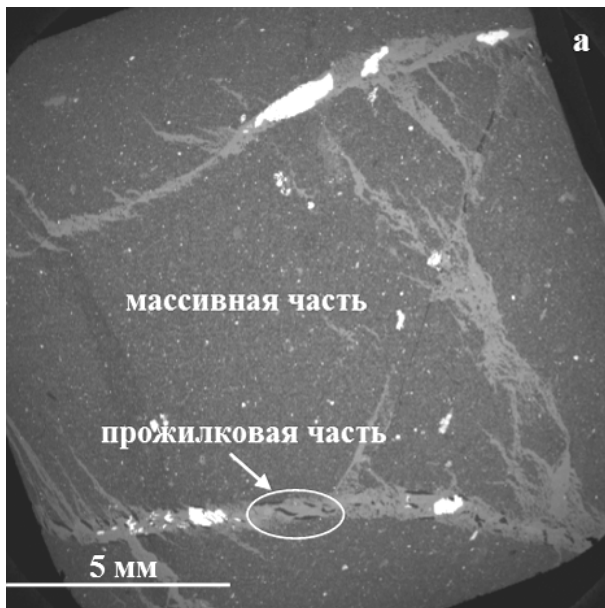


Рис. 2. Трещиноватые шунгитовые породы

же до 5 мм (рис. 2, а), разделяющих породу на обломки неправильной формы и разного размера (в среднем 0,5–1 см). Обломки по своему химическому составу, изученному методом микронзондового анализа, и текстурно-структурным признакам соответствуют массивным породам, описанным выше. Система трещин в основном субпараллельная, реже ортогональная или неправильно ветвящаяся. Трещины имеют неровные края, от которых отходят многочисленные менее мощные ответвления, имеющие сложный и прерывистый характер распространения. Трещины (прожилки) выполнены шестоватыми агрегатами кварца, направленными перпендикулярно стенкам, часто с серицитом и мелкими линзовидными обломками породы [Атлас..., 2006]. В прожилках были также обнаружены такие минералы, как пирит, сфалерит, ярозит, гематит, рутил, самородная сера, минералы никеля (герсдорфит и миллерит), а также шунгит 1-й разновидности по П. А. Борисову (рис. 2, б). При этом зерна данных минералов часто имеют хорошо выраженную удлинённую форму. Некоторыми исследователями [Филиппов и др., 2008] образование трещиноватых шунгитовых пород связывается с тектоническими процессами (тектонические брекчии), протекавшими на заключительных стадиях формирования залежи. Характер развития трещин, тем самым, определялся направлением действия сил растяжения, а также состоянием и составом вещества. Химический состав трещиноватых пород следующий:  $\text{SiO}_2$  42,68–51,85 %,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  4,05–4,91 %,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (общ.) 2,08–3,38 %,  $\text{CaO}$  0,24–0,29 %,  $\text{K}_2\text{O}$  1,01–1,64 %,  $\text{MgO}$  0,47–1,23 %,  $\text{MnO}$  0,01–0,02 %,  $\text{TiO}_2$  0,28–

0,34 %,  $\text{P}_2\text{O}_5$  0,06–0,1 %. Полученные результаты находятся в соответствии с ранее проведенными исследованиями [Филиппов, 2002].

Таким образом, трещиноватые породы представляют собой сочетание, с одной стороны, массивной шунгитовой породы (массивная часть), с другой – пересекающих ее прожилков, выполненных в основном кварцем и сульфидами (прожилковая часть) (см. рис. 2, а). Данное сочетание увеличивает степень неоднородности шунгитовых пород, что сказывается на вариациях их общего химического состава. Минеральный и химический состав обломочной части, входящей в трещиноватые породы, и массивной породы, рассматриваемой выше, идентичны.

#### Брекчированные породы

Брекчированные шунгитовые породы более всего распространены на Максовской залежи и развиты преимущественно в верхних и периферийных частях структуры [Атлас..., 2006]. Породы данной разновидности обладают специфической брекчиевой текстурой, которая характеризуется наличием в породе угловатых обломков шунгитовых пород и цементирующей их массы разного химического и минерального состава (рис. 3, а). По соотношению обломков и цемента брекчированные шунгитовые породы разделяются на сильнобрекчированные (50–60 % обломков), среднебрекчированные (60–70 % обломков) и слабобрекчированные (80–90 % обломков). По типу цемента выделяют две разновидности: кварц-шунгитовая брекчия – цемент по-

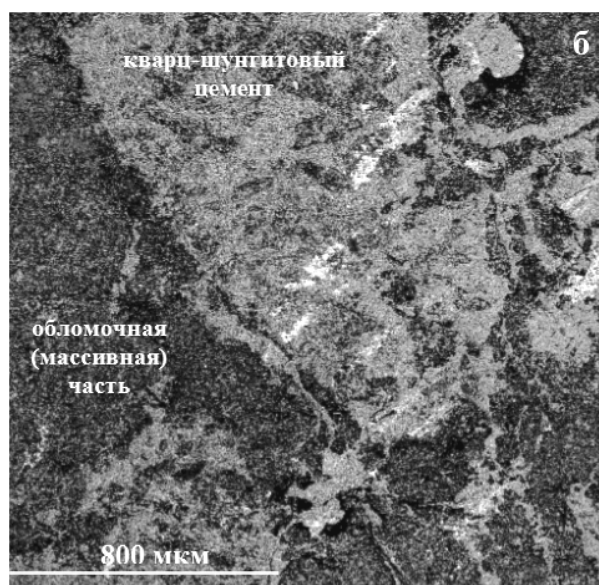
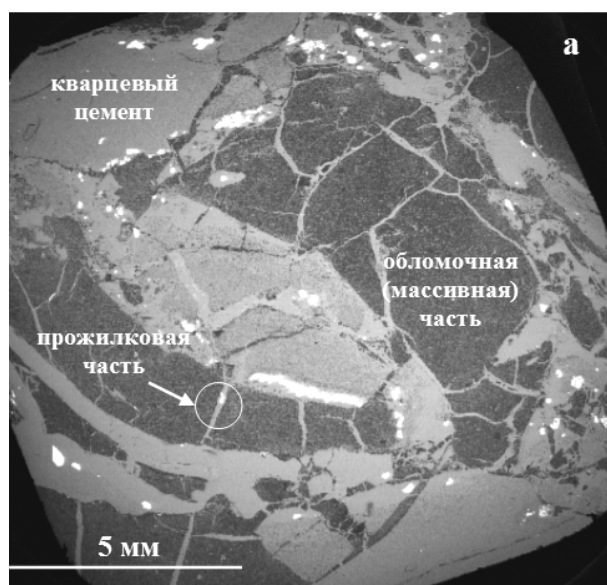


Рис. 3. Брекчированные шунгитовые породы

роды представлен в основном кварцем, в меньшей степени слюдой, сульфидами и другими минералами (см. рис. 3, а), и скрытая (шунгит-шунгитовая) брекчия, которая характеризуется тем, что обломки шунгитовых пород цементируются близким к ним по составу веществом, но с относительно меньшим содержанием углерода [Филиппов, 2002] (рис. 3, б).

Среди изученных образцов брекчированных пород выделяются как шунгит-шунгитовые, так и кварц-шунгитовые разновидности (данное разделение не всегда бывает прямым – в некоторых случаях в породе наблюдались оба типа цемента). Во всех образцах обломочная часть представлена массивной или трещиноватой породой; форма обломков сложная, часто пламевидная, вытянутая, реже изометричная; границы обломков как четкие и ровные, так и расплывчатые, извилистые, перистые. Обломки большей частью остроугольные, реже частично закругленные, разноориентированные; размер в поперечнике – от 2 см и ниже.

В составе цемента обеих разновидностей брекчированных пород (помимо вышеперечисленных минералов) нами были обнаружены также гидромусковит, пирит, сфалерит, молибденит, арсенопирит, монацит, рутил, шунгит I, халькопирит, сфен, сера и др. В кварц-шунгитовых брекчиях степень кристаллизации цемента растет по мере удаления от обломков больших размеров. При повышении степени брекчированности размеры обломков уменьшаются, а количество кварцевого цемента увеличивается, достигая 1/3 объема породы. Кварцевый цемент имеет мозаичное и волнистое погасание и гранобластовую структуру

[Филиппов и др., 2008]. Ширина зон кварцевого цемента в изученных образцах не превышает 1 см. Цемент шунгит-шунгитовых брекчий (см. рис. 3, б) отличается от обломков, представленных массивной породой, меньшим содержанием углерода и большим – кремнезема. В нем хорошо видны микроскопические зерна кварца, окруженные пленкой шунгитового углерода. Размер зон развития шунгитового цемента не превышает 5 мм. Химический состав брекчированных пород (без деления по типу цемента), установленный с помощью рентгенофлуоресцентного анализа, следующий:  $\text{SiO}_2$  52,43–65,66 %,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  2,55–3,53 %,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (общ.) 3,16–3,85 %,  $\text{CaO}$  0,22–0,26 %,  $\text{K}_2\text{O}$  0,65–0,92 %,  $\text{MgO}$  0,35–0,7 %,  $\text{MnO}$  ~ 0,02 %,  $\text{TiO}_2$  0,15–0,30 %,  $\text{P}_2\text{O}_5$  0,03–0,07 %. Полученные данные согласуются с результатами химических анализов, выполненных ранее другими исследователями [Филиппов, 2002].

Минеральный и химический состав обломков по данным микрозондового анализа, а также их структура и текстура соответствуют рассмотренным выше массивным и трещиноватым шунгитовым породам. Однако помимо ранее описанных минералов, входящих в состав массивных пород, в обломочной части брекчированных пород были обнаружены такие минералы, как магнетит, ильменит, эпидот, гематит, галенит, ярозит, самородный титан.

Таким образом, вещество брекчированных шунгитовых пород можно разделить на три части: массивную (обломочную) часть, цементную (двух видов – кварцевый и шунгит-кварцевый цемент) и прожилковую (см. рис. 3, а), что делает их самыми неоднородными из всех изученных

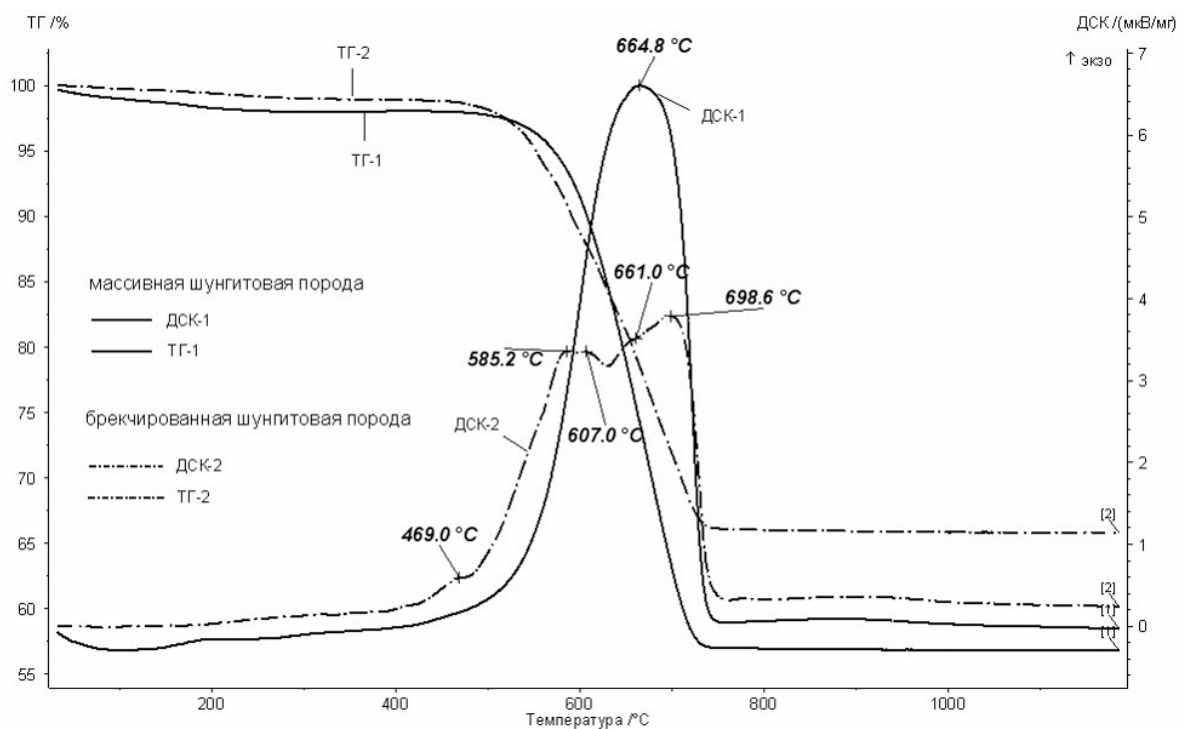


Рис. 4. Термограммы образцов массивной и брекчированной шунгитовых пород

шунгитовых пород (как на макро-, так и на микроуровне). Химический состав брекчированных шунгитовых пород также характеризуется вариациями в содержании различных компонентов.

В результате проведения исследований методами электронной микроскопии и микрозондового анализа удалось выделить в изученных шунгитовых породах три составные части: массивную, цементную и прожилковую. В зависимости от разновидности породы различается и относительное содержание в ней каждой части. Так, в массивных шунгитовых породах представлена в основном массивная часть, в трещиноватых добавляется прожилковая, а в брекчированных представлены все три составляющие. Но при этом массивная часть присутствует во всех изученных разновидностях. В свою очередь, относительное содержание описанных выше типов вещества в каждом образце шунгитовой породы определяет особенности его общего химического и минерального состава.

#### Результаты термоанализа

Метод термоанализа позволяет нам изучить процессы, происходящие в образце при его нагревании в динамическом режиме в потоке воздуха 50 мл/мин. Образец нагревали от комнатной температуры до 1200 °С. Скорость нагрева печи 10 град./мин. В результате проведенных исследований удалось установить, что макси-

мальная температура выгорания шунгитового углерода в каждом образце различна и колеблется от 585 до 698 °С. На термограммах горения брекчированных пород часто наблюдались два и более пиков горения углерода, указывая на существование в данном образце разных углеродных фаз [Zaidenberg et al., 1998] (рис. 4). На термограммах массивных шунгитовых пород пик был один, но иногда он был усложнен появлением дополнительного «плеча» на одной из сторон. Используя данный метод, было также определено содержание углерода в брекчированных шунгитовых породах (варьирует от 23 до 35 %, среднее содержание ~ 29 %) и в массивных (от 31 до 41 %, среднее содержание ~ 36 %). Из этого можно сделать вывод, что и массивная часть шунгитовых пород содержит в себе около 36 % углерода (так как практически полностью слагает массивные породы). Полученные данные вполне согласуются с результатами электронномикроскопических исследований, указывая на то, что массивные шунгитовые породы содержат больше углерода, чем брекчированные (соответственно 36 % и 29 %). На термограммах хорошо регистрируется процесс окисления пирита (экзотермический пик, температурный интервал от 420 до 470 °С). Содержание летучих компонентов и воды в массивных породах колеблется от 1,7 до 2,7 % (среднее ~ 2 %), в брекчированных – от 0,6 до 2,1 (среднее ~ 1,3 %).

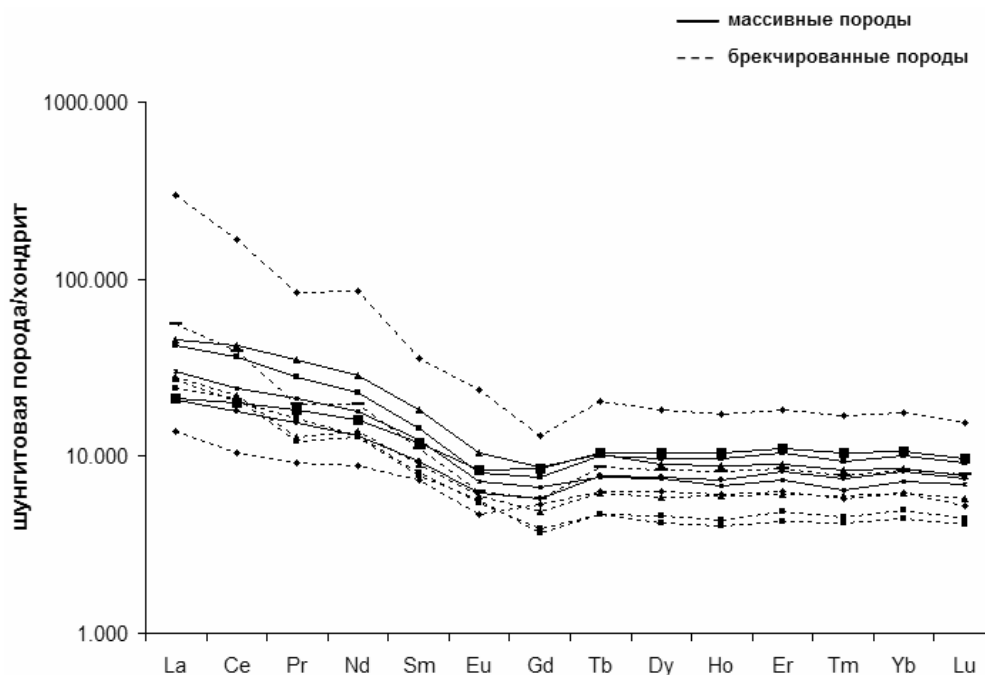


Рис. 5. Распределение редкоземельных элементов в массивных и брекчированных разновидностях шунгитовых пород Максовской залежи (нормировано по [Sun, McDonough, 1989])

#### Результаты ICP MS-анализа

Благодаря использованию метода ICP MS удалось оценить содержание в изученных пробах шунгитовых пород различных химических элементов. На рис. 5 показаны нормализованные по хондриту спектры распределения РЗЭ в брекчированных и массивных шунгитовых породах. На графиках четко прослеживается обеднение пород тяжелыми лантаноидами относительно легких и четкая дифференциация последних

(постепенное уменьшение концентраций от La к Eu); наблюдается слабо выраженная Eu-аномалия. В области тяжелых РЗЭ (от Gd к Lu) спектры практически параллельны оси X, что говорит о слабой дифференциации данных элементов относительно эталонного состава хондрита. В целом спектры соответствуют ранее проведенным исследованиям о распределении РЗЭ в шунгитовых породах [Ромашкин и др., 2011]. Помимо всего вышеперечисленного, на приведенных спектрах мы можем видеть, что содержание

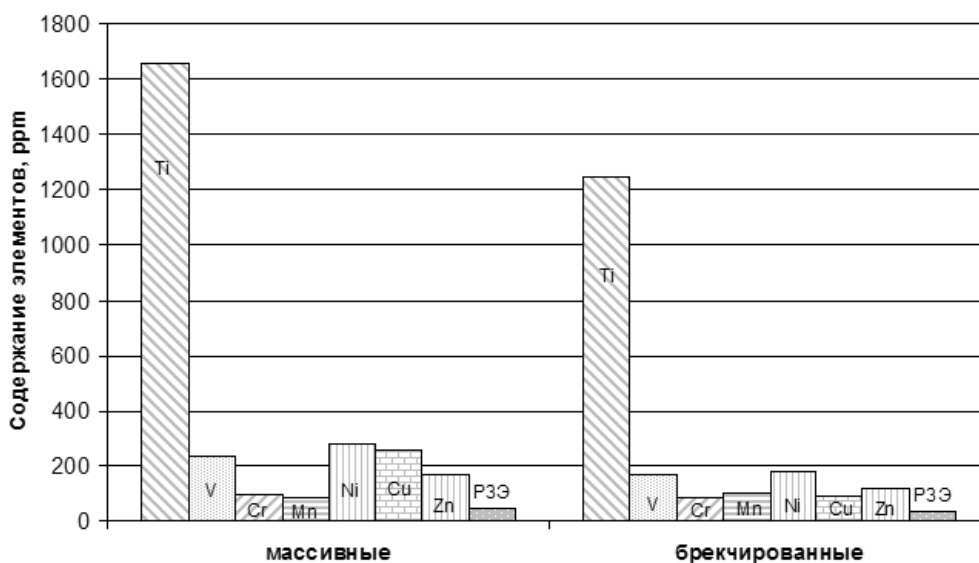


Рис. 6. Сравнительная диаграмма содержания различных металлов и РЗЭ в массивных и брекчированных разновидностях шунгитовых пород



РЗЭ в массивных шунгитовых породах больше, чем в брекчированных. Из данной системы четко выделяется самый верхний график, соответствующий образцу брекчированной шунгитовой породы. Этот образец был отобран непосредственно рядом с выходом габбро-долеритового силла и отличается повышенным содержанием многих элементов, а не только редкоземельных (в следующую диаграмму данный образец не был включен). Исходя из результатов анализа, можно сделать вывод, что минералы – источники лантаноидов (монацит, паризит, ксенотим, ортит и др. [Ромашкин и др., 2011]) концентрируются в основном в массивных шунгитовых породах (таким образом, и в отдельно выделенной массивной части).

По результатам исследования также было проведено сравнение среднего содержания в массивных и брекчированных шунгитовых породах таких элементов, как Ti, V, Mn, Ni, Cu, Zn и РЗЭ (рис. 6). Диаграмма показывает, что среднее содержание многих металлов в массивных породах больше, чем в брекчированных. Эти результаты хорошо согласуются с результатами электронной микроскопии, согласно которым в состав массивной части шунгитовых пород входят не только кварц, мусковит (гидромусковит) и шунгитовый углерод, но и целая группа различных минералов (пентландит, халькопирит, рутил, сфалерит и др.), содержащих в своем составе выявленные методом ICP MS металлы. В состав цементной и прожилковой частей также входят сульфиды, оксиды и другие минеральные фазы металлов (среди них преобладает пирит – регистрируется рентгенофазовым методом), но, по-видимому, содержание в этих частях указанных элементов уступает их содержанию в массивной части, в связи с чем и возникают различия в суммарном содержании данных элементов в изученных разновидностях шунгитовых пород.

## Выводы

1. Шунгитовые породы Максиковской залежи, являясь весьма перспективным полезным ископаемым, обладают широкой изменчивостью минерально-химических и литолого-петрографических свойств. Данное обстоятельство сильно осложняет получение стабильного минерального сырья, необходимого для использования в высокотехнологичных сферах промышленности (изготовление катализаторов, композиционных материалов, биомедицина и т. д.).

2. Изучение текстурных разновидностей шунгитовых пород Максиковской залежи метода-

ми СЭМ позволяет выделить в них три составные части: массивную, прожилковую и цементную.

3. Минеральный состав массивной части характеризуется в основном преобладанием содержания кварца, мусковита (гидромусковита), пирита и шунгитового углерода (шунгита). Акцессорными минералами в ней являются биотит, хлорит, рутил, халькопирит, монацит и др.

4. В состав прожилковой части, хорошо диагностируемой благодаря своей морфологии, входят в основном кварц и гидромусковит. Также присутствуют пирит, шунгит I, сфалерит, рутил, миллерит и другие минералы.

5. Цементная часть характеризуется преобладанием в ней кварца; также она содержит шунгитовый углерод (концентрации различны, но всегда меньше, чем в массивной части), гидромусковит, пирит, рутил, монацит и другие минералы. Акцессорные минералы, входящие в состав цементной и массивной частей, идентичны (в качественном отношении).

6. Содержание шунгитового углерода в массивных породах (и, соответственно, в массивной части) колеблется от 31 до 41 % (в среднем 36 %), в брекчированных – от 23 до 35 % (в среднем 29 %). Содержание РЗЭ и тяжелых металлов в массивных породах больше, чем в брекчированных; таким образом, концентрация данных элементов происходит в основном в массивной части шунгитовых пород.

7. Проведенные исследования подтвердили широкие вариации минерально-химического состава шунгитовых пород на макроуровне и показали, что эти вариации распространяются и на микроуровень. Общим для всех изученных разновидностей шунгитовых пород является присутствие во всех них массивной составляющей, отдельное извлечение и переработка которой [Садовничий, 2013] позволяют получать однородный по составу шунгитовый продукт. Вторым видом минерального сырья может стать кварц-сульфидный комплекс цементной и прожилковой составляющих.

*За помощь в проведении и обсуждении работы авторы выражают благодарность В. В. Щипцову, А. Н. Терновому и Г. С. Терновой.*

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

## Литература

Атлас текстур и структур шунгитонесных пород Онежского синклинория / Ред. М. М. Филиппов, В. А. Мележик. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2006. 80 с.

Борисов П. А. Карельские шунгиты. Петрозаводск, 1956. 92 с.

Голубев А. И., Ромашкин А. Е., Рычанчик Д. В. Благороднометаллическая минерализация углеродистых формаций протерозоя Онежской структуры Карелии // Золото Фенноскандинавского щита: материалы международной конференции. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2013 г. С. 36–42.

Калинин Ю. К., Калинин А. И., Скоробогатов Г. А. Шунгиты Карелии – для новых стройматериалов, в химическом синтезе, газоочистке, водоподготовке и медицине. СПб.: УНЦХ СПбГУ, ВВМ, 2008. 219 с.

Ковалевский В. В. Шунгитовые породы и новые наноразмерные материалы в наукоемких технологиях // Органическая минералогия: материалы IV Российского совещания с международным участием, 23–25 октября 2013 г. Черногловка: ИПХФ РАН, 2013. С. 50–52.

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

Михайлов В. П., Леонтьев А. Г. Шунгитовые породы // Минерально-сырьевая база Республики Карелия. Книга 2: Неметаллические полезные ископаемые. Подземные воды и лечебные грязи. Петрозаводск: Карелия, 2006. С. 113–123.

Органическое вещество шунгитоносных пород Карелии (генезис, эволюция, методы изучения) / Ред. М. М. Филиппов, А. И. Голубев, П. В. Медведев и др. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 1994. 208 с.

Панов Н. Г., Рожков С. С., Питухин А. В. Повышение водостойкости трехслойных древесно-стружечных плит на основе карбамидоформальдегидной смолы при введении наноразмерного шунгитового наполнителя в связующее // Уч. зап. ПетрГУ. 2011. № 8. С. 88–92.

Рожков С. С., Тимофеева В. А., Соловьева А. Б., Кедрин Н. Ф., Чмутин И. А., Рожкова Н. Н. Шунгитонаполненные композиции на основе смесей несовместимых термопластов полипропилена и полиэтилена: электрофизические свойства и структура поверхности // Геология и полезные ископаемые Карелии, 2009. № 12. С. 148–155.

Рожкова Н. Н. Наноглерод шунгитов. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2011. 100 с.

Ромашкин А. Е., Рычанчик Д. В., Голубев А. И. Геохимия редкоземельных элементов углеродсодержащих пород заонежской свиты Онежской структуры // Геология и полезные ископаемые Карелии, 2011. № 14. С. 163–177.

Садовнический Р. В. Особенности продуктов выщелачивания высокоуглеродистых шунгитовых пород Забогинского месторождения // IV Всероссийская школа молодых ученых «Экспериментальная минералогия, петрология и геохимия»: сборник трудов. Черногловка: ИЭМ РАН, 2013. С. 40–42.

Филиппов М. М., Н. С. Бискэ, А. В. Первунина, Ю. Е. Дейнес. Сопоставление известных и новых данных о геологическом строении Максковского месторождения шунгитоносных пород // Геология и полезные ископаемые Карелии, 2009. № 12. С. 130–143.

Филиппов М. М. Шунгитоносные породы Онежской структуры. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2002. 282 с.

Филиппов М. М., Первунина А. В., Силакова Л. В. Генетическое разнообразие шунгитоносных брекчий нижнего протерозоя Онежской структуры // Связь поверхностных структур земной коры с глубинными: материалы XIV международной конференции. 2 часть. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2008. С. 289–293.

Шунгиты Карелии и пути их комплексного использования / Под ред. В. А. Соколова и Ю. К. Калинина. Петрозаводск: Карелия, 1975. 240 с.

Sun S. S., McDonough W. F. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes // A. D. Saunders, M. J. Norry (eds.). Magmatism in the ocean basins / Geol. Soc. Spec. Publ. 1989. N 42. P. 313–345.

Zaidenberg A. Z., Rozhkova N. N., Kovalevski V. V., Tupolev A. G. Shungite carbon and fullerenes // Fullerene Science and Technology. 1998. Vol. 6, N 3. P. 511–517.

Melezhik V. A., Fallick A. E., Filippov M. M., Larsen O. Karelian shungite – an indication of 2000 Ma-year-old metamorphosed oil-shale and generation of petroleum: geology, lithology and geochemistry // Earth Science Reviews. 1999. Vol. 47. P. 1–40.

## СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ:

### Садовнический Роман Васильевич

аспирант  
Институт геологии Карельского научного центра РАН  
ул. Пушкинская, 11, Петрозаводск, Республика Карелия,  
Россия, 185910  
эл. почта: romanpost1@rambler.ru  
тел.: (8142) 766173

### Рожкова Наталья Николаевна

зав. лабораторией, к. т. н.  
Институт геологии Карельского научного центра РАН  
ул. Пушкинская, 11, Петрозаводск, Республика Карелия,  
Россия, 185910  
эл. почта: rozhkova@krc.karelia.ru  
тел.: (8142) 780189

### Sadovnichiy, Roman

Institute of Geology, Karelian Research Centre,  
Russian Academy of Sciences  
11 Pushkinskaya St., 185910 Petrozavodsk, Karelia, Russia  
e-mail: romanpost1@rambler.ru  
tel.: (8142) 766173

### Rozhkova, Natalia

Institute of Geology, Karelian Research Centre,  
Russian Academy of Sciences  
11 Pushkinskaya St., 185910 Petrozavodsk, Karelia, Russia  
e-mail: rozhkova@krc.karelia.ru  
tel.: (8142) 780189