

КРИСТАЛЛООБРАЗОВАНИЕ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ ОКИСЛЕНИИ ШУНГИТА

© 2023 г. Т. Ю. Товпенец*

*Институт геологии Карельского научного центра РАН,
ул. Пушкинская, 11, Петрозаводск, 185910 Россия***e-mail: t.tovpenets@yandex.ru*

Поступила в редакцию 29.03.2023 г.

После доработки 30.05.2023 г.

Принята к публикации 14.06.2023 г.

С помощью методов сканирующей электронной микроскопии и рамановской спектроскопии изучены микроразмерные кристаллы, образовавшиеся при термическом окислении шунгита. Кристаллы идентифицированы как булфонтейнит, алланит и корнубит; в исходном образце шунгита они не обнаружены. Высказано предположение, что механизмом образования микрокристаллов является десублимация (кристаллизация из газовой фазы).

Ключевые слова: шунгит, термическое окисление, сублимация, рамановская спектроскопия, булфонтейнит, алланит, корнубит

DOI: 10.31857/S0869605523040093, **EDN:** YXRRQJ

ВВЕДЕНИЕ

Шунгитовые породы Онежской палеопротерозойской структуры (Феноскандинавский щит, Карельский кратон) (Онежская..., 2011) представляют собой докембрийские природные углерод-минеральные композиционные образования с нано- и микродисперсным распределением и характерной морфологией надмолекулярной и молекулярной структур, характеризующиеся огромными запасами и разнообразными сферами практического применения (Buseck et al., 1997; van Zuilen et al., 2012; Дейнес и др., 2020).

В их состав входят от 1 до 99% углеродистого вещества (шунгита), а также кварц, алюмосиликаты, карбонаты, в незначительном количестве – сульфиды. Шунгит с содержанием углерода 98–99 мас. % (Buseck et al., 1997; van Zuilen et al., 2012) является крайним членом ряда в преобразовании битума аналогично графиту в соответствии с диаграммой Ван Кревелена (Cornelius, 1987) и представляет собой неграфитируемый углерод, более близкий к фуллереноподобному, чем к графиту на уровне надмолекулярной, атомной и зонной (электронной) структуры (Ковалевский, 2009). В шунгите присутствуют примеси петрогенных и редких элементов, которые могут входить в микро- и наноразмерные кристаллы и кластеры (Ketris, Yudovich, 2009), а также слоистые примеси, интеркалирующие углерод (Kovalevski, Moshnikov, 2022). Процессы образования микрокристаллов в шунгитовом веществе являются малоисследованными и дискуссионными. Примером служит присутствие в шунгите карбидов ванадия, которые, предположительно, были десублимированы из нагретых сильно восстановленных газов, внедренных в углеродистое вещество (Kovalevski, Moshnikov, 2022).

Целью настоящей работы является проведение модельного эксперимента по изучению процессов кристаллообразования при термическом окислении шунгита.

Таблица 1. Содержание элементов-примесей (ppm) в золе проб шунгита по результатам ICP-MS анализа**Table 1.** Content of minor elements (ppm) in the ash of shungite samples according to ICP-MS analysis

Элемент	Li	Be	Na	Mg	Al	Si	P
Содержание	40.72	1.66	*OR	*OR	*OR	*OR	1383
Элемент	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Co
Содержание	*OR	*OR	2152	23120	125.3	1670	1175
Элемент	Ni	Cu	Zn	As	Mo	La	Ce
Содержание	14870	7680	3603	12400	3320	135.8	252

Примечание. * OR – выше допустимого предела.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для исследования был отобран образец шунгита из месторождения Шуньга (Заонежье). Образец дробился до фракции менее 0.1 мм и обрабатывался 10% раствором соляной кислоты. Выдержка при температуре 400 °С в кислородной атмосфере муфельной печи не показала видимых следов окисления шунгита. Термическое окисление шунгита при температуре 500 °С, оказалось визуально заметным, полное окисление образца проводилось с ежедневным восьмичасовым нагреванием и остыванием печи в течение месяца до образования визуально однородной зольной массы. При температуре 600 °С подобная обработка длилась в течение двух недель, а при температуре 700 °С – в течение двух дней. Образующиеся микрокристаллы стали визуально заметны только при значительной степени окисления шунгита при температурах 500 и 600 °С. Микроэлементный анализ зольной части шунгита был проведен на масс-спектрометре ICP-MS Agilent 7900 (Светов и др., 2023). Результаты анализа представлены в табл. 1.

Среди обнаруженных микроэлементов относительно высокие концентрации наблюдаются для петрогенных элементов (Na, Mg, Al, Si, K и Ca), повышенные – для рассеянных (V, Ni и As, а также Mo, La, Ce и др.).

Полученная зольная масса диспергировалась в воде, после чего тонкая фракция наносилась на алюминиевые пластины без дополнительного напыления для исключения углеродного загрязнения. Образцы исследовались на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) VEGA 11 LSH фирмы Tescan с энергетической анализирующей приставкой INCA Energy фирмы Oxford Instruments. Параметры сканирования: W-катод, напряжение 20 кВ, время сканирования в стандартном режиме съемки 90 с. Обнаруженные микрокристаллы исследовались методом рамановской спектроскопии (рамановский спектрометр Nicolet Almega XR с возбуждением аргоновым лазером с длиной волны 532 нм).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На фоне бесформенных зольных образований хорошо видны микроразмерные кристаллы с различной огранкой, имеющие различную морфологию и состав (табл. 2). Вследствие малых размеров кристаллов и невозможности их идентификации методом рентгеновской дифракции использовался метод комбинационного рассеяния света. Было выявлено множество микрокристаллов (рис. 1). Их диагностика по рамановским спектрам с использованием минералогических баз (Raman Sample Library, RRUFF Raman Minerals) показала, что они близки к булфонтейниту, алланиту и корнубиту (рис. 2). Булфонтейнит – редкий ортосиликат с добавочными анионами (F,

Таблица 2. Морфология и состав микрокристаллов, положение пиков комбинационного рассеяния и соответствующая идентификация**Table 2.** Morphology and composition of microcrystals, the position of Raman peaks and the matching identification

Облик, цвет и размер микрокристаллов	Элементный состав анализируемой области*	Положение основных пиков, см ⁻¹	Минерал
Удлиненные игольчатые, полупрозрачные, бледно-зеленые, 5–10 мкм	Ca, K, O, V, Ni, Na, Al, Si, Mo, Cu, As	960.3 823.8 459.7	Корнубит Cu ₅ (AsO ₄) ₂ (OH) ₄
Призматические и игольчатые, прозрачные, 10–20 мкм	O, K, Ca, V, Na, Al, Si, K, Mo	960.7 827.6 711.7 454.8	Бултфонтейнит Ca ₂ SiO ₂ (OH) ₄ ·H ₂ O
Удлиненные и призматические, темно-серые и черные, 10–20 мкм	O, Na, Al, Si, S, K, Zn, Ca, Fe, Ni, V, Ce, La	1315.6 657.4 609.6 405.9	Алланит CaCeFe ²⁺ Al ₂ (SiO ₄)(Si ₂ O ₇)O(OH)
Короткопризматические и короткостолбчатые, прозрачные, 5–10 мкм	Ca, K, C, O, V, Fe, Ni, Na, Al, As, Si, P, S	959.7 829.9 710 456.1 353.6	Апатит? Ca ₅ (PO ₄) ₃ F + Бултфонтейнит Ca ₂ SiO ₂ (OH) ₄ ·H ₂ O

Примечание. Анализируемая область – кристалл + зольная часть.

H₂O) впервые обнаружен в Южной Африке в ксенолитах долеритов и известняков, испытавших термические преобразования в кимберлитовой трубке “Бултфонтейн”. В большинстве случаев он имеет гидротермальный и метаморфический генезис (Rapp et al., 1932). Образует расходящиеся призматические игольчатые кристаллы и радиальные сферолиты прозрачные или розового цвета. Корнубит Cu₅(AsO₄)₂(OH)₄ первоначально был найден вместе с оливинитом и клиноклазом в гидротермальных жилах, содержащих медь, олово и серебро в Корнуолле (Великобритания) (Claringbull et al., 1959). Встречается в виде радиально-лучистых или волокнистых агрегатов, розеток и шаровидных сферолитов от бледно-зеленого до темно-зеленого цвета. Алланит встречается в породах магматического и метаморфического происхождения как акцессорный минерал. Является характерным минералом метакемберлитов оз. Кимозеро (Карелия), рассматривается в качестве петрогенетического индикатора (Савко и др., 2008; Путинцева, Спиридонов, 2016; Акбарпуран Хайяти и др., 2020).

Следует отметить, что наблюдаемые типы и формы микрокристаллов зависят от температуры, при которой происходило окисление шунгита. В частности при 500 °С среди микрокристаллов преобладают бултфонтейнит и корнубит, и отсутствует алланит. При 600 °С содержание корнубита уменьшается, появляется алланит. При 700 °С перечисленные минералы исчезают.

Процессы термического окисления шунгита сопровождаются постепенным удалением углерода и высвобождением примесей. В условиях эксперимента при атмосферном давлении и медленном термическом окислении шунгита не могла возникнуть ат-

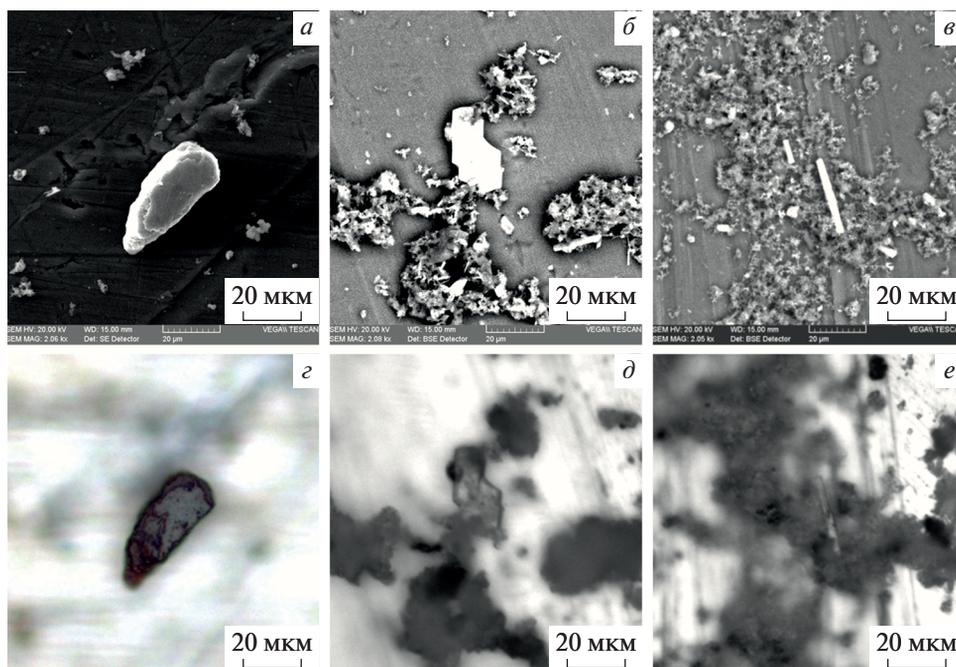


Рис. 1. Фотографии микрокристаллов в отраженных электронах (*a* – алланит, *б* – булфонтейнит, *в* – корнубит) и в проходящем свете (*z* – алланит, *д* – булфонтейнит, *е* – корнубит).

Fig. 1. BSE images (*a* – allanite, *б* – bultfonteynite, *в* – kornubite) and transmission light images (*z* – allanite, *д* – bultfonteynite, *е* – kornubite) of microcrystals.

мосфера пересыщенного пара. Наиболее вероятным способом микрокристаллов является механизм “ориентированного сращивания частиц” (Иванов и др., 2014), при котором пересыщение в системе снимается за счет образования наночастиц, которые затем объединяются и упорядочиваются с образованием кристаллической фазы.

Синтезированные кристаллы не обнаруживаются при исследовании исходных образцов и встречаются в природных обстановках, не характерных для генезиса шунгита. Поэтому десублимация (кристаллизация из газовой фазы) является наиболее вероятным способом их образования. В природных условиях такой механизм реализуется при образовании карбидов ванадия в шунгите как результата вулканической активности (Kovalevski, Moshnikov, 2022), апатита из карбонатитовой магмы (Zhukova et al., 2022), а также кристаллических корок и друзовых кристаллов клинопироксена и амфибола в трещиноватых метасоматизированных мантийных ультрабазитах (Шарапов и др., 2020).

ВЫВОДЫ

При термическом окислении шунгита происходит образование кристаллов булфонтейнита, корнубита и алланита. Появление тех или иных кристаллических соединений определяется температурой, при которой осуществлялось окисление шунгита. Вероятным способом образования микрокристаллов является механизм “ориентированного сращивания частиц” (Иванов и др., 2014), посредством которого примеси шунгита, высвобождающиеся в ходе термического окисления, образуют нанокласте-

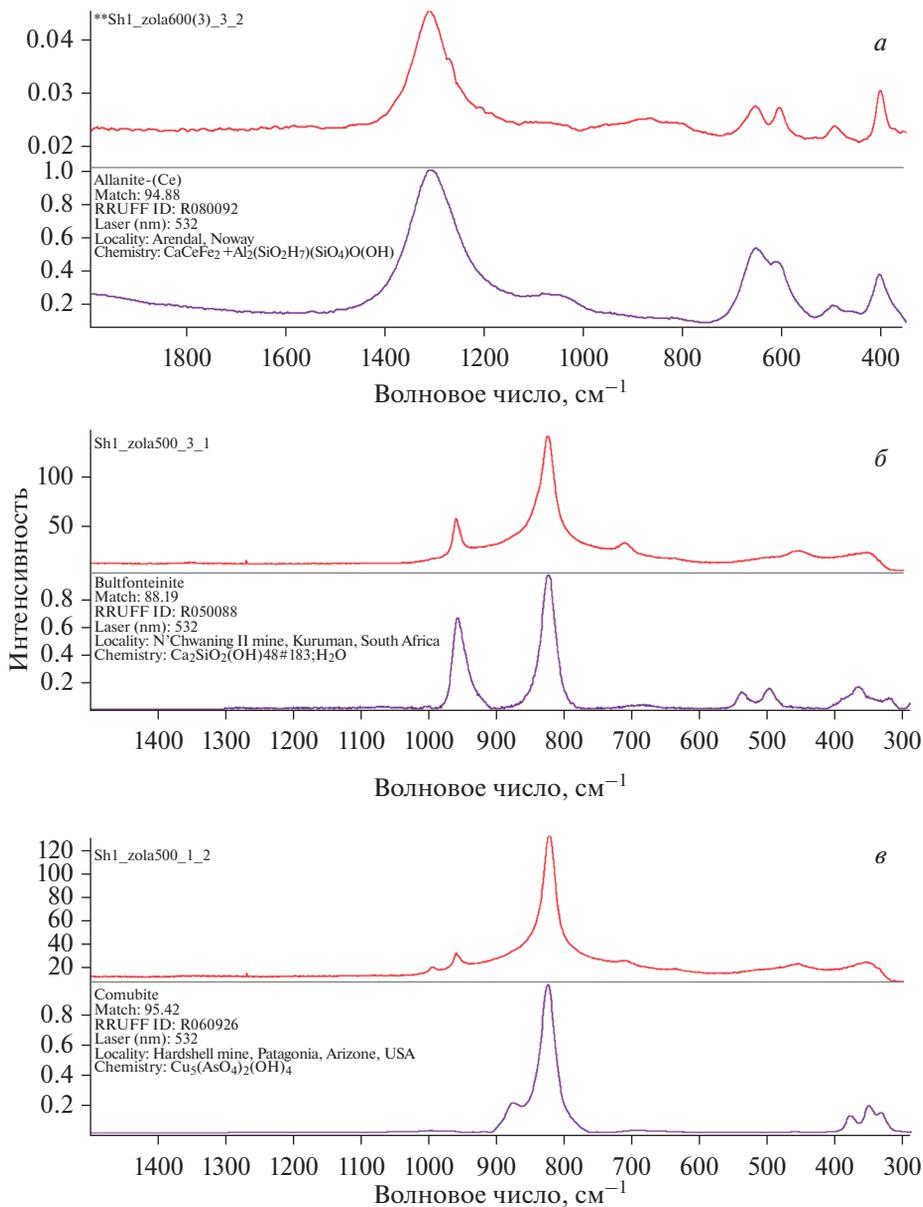


Рис. 2. Рамановские спектры микроразмерных кристаллов (*а* – алланит, *б* – булфонтейнит, *в* – корнубит).
Fig. 2. Raman spectra of microcrystals (*a* – allanite, *b* – bultfonteynite, *v* – cornubite).

ры и микрокристаллы. Проведенные эксперименты позволяют уточнить режимы образования булфонтейнита, корнубита и алланита, которые в ряде природных обстановок рассматриваются как петрогенетические индикаторы.

Автор выражает благодарность д. г.-м. н. С.А. Светову, д. г.-м. н. В.В. Ковалевскому, а также рецензенту за критические замечания, которые позволили существенно улучшить статью. Эксперименты проведены с использованием научного оборудова-

ния ЦКП Карельского НЦ РАН. Работа выполнена в рамках темы НИР Института геологии Карельского научного центра РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Акбарпурян Хайяти С.А., Гульбин Ю.Л., Сироткин А.Н., Гембицкая И.М. Эволюция состава акцессорных минералов REE и Ti в метаморфических сланцах серии Атомфьелла, Западный Нью Фрисланд, Шпицберген и ее петрогенетическое значение // ЗРМО. 2020. Т. 149. № 5. С. 1–28.

Дейнес Ю.Е., Ковалевский В.В., Кочнева И.В., Мошников И.А., Рожкова В.С. Физико-химические свойства шунгитовых пород различных стратиграфических уровней заонежской свиты // Труды КарНЦ РАН. Сер. геол. докембрия. 2020. № 2. С. 84–89.

Иванов В.К., Федоров П.П., Баранчиков А.Е., Осико В.В. Ориентированное сращивание частиц: 100 лет исследований неклассического механизма роста кристаллов // Успехи химии. 2014. Т. 83. 12. С. 1204–1222.

Ковалевский В.В. Шунгит или высший антраксолит? // ЗРМО. 2009. Т. 138. № 5. С. 97–105.

Онежская палеопротерозойская структура (геология, тектоника, глубинное строение и мигрирования) / Ред. Глушанин Л.В., Шаров Н.В., Щипцов В.В. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2011. 431 с.

Путинцева Е.В., Спиридонов Э.М. Алланит-(Ce) – характерный минерал метакимберлитов оз. Кимозеро, Карелия // ЗРМО. 2016. Т. 145. № 4. С. 79–91.

Савко К.А., Кориш Е.Х., Пилюгин С.М. Редкоземельная минерализация в черных сланцах Тим-Ястребовской структуры (Воронежский кристаллический массив) и датирование возраста метаморфизма по монацитам “in situ” // Вестник Воронежского государственного университета. Сер. геол. 2008. № 1. С. 47–64.

Светов С.А., Степанова А.В., Бурдюк С.В., Парамонов А.С., Утицына В.Л., Эхова М.В., Теслюк И.А., Чаженгина С.Ю., Светова Е.Н., Коньшев А.А. Прецизионный ICP-MS анализ докембрийских горных пород: методика и оценка точности результатов // Труды Карельского научного центра РАН. 2023. № 2. С. 73–86.

Шарапов В.Н., Томиленко А.А., Кузнецов Г.В., Перепечко Ю.В., Сорокин К.Э., Михеева А.В., Семенов Ю.И. Механизмы частичного плавления метасоматизированных мантийных ультрабазитов под Авачинским вулканом (Камчатка) и рост минералов из газовой фазы в трещинах // Петрология. 2020. Т. 28. № 6. С. 650–672.

Crystal Formation during Thermal Oxidation of Shungite

T. Yu. Tovpenets*

Institute of Geology, Karelian Research Centre RAS, Petrozavodsk, Karelia, Russia

*e-mail: t.tovpenets@yandex.ru

Micro-sized crystals formed during the thermal oxidation of shungite have been studied using scanning electron microscopy and Raman spectroscopy. According to Raman spectroscopy, there were identified bultfonteinite, allanite, and cornubite, which were not detected before in study of the initial shungite samples. Conditions of their formation suggest that the mechanism of these crystals growth is the desublimation.

Keywords: shungite, thermal oxidation, sublimation, Raman spectroscopy, bultfonteinite, allanite, kornubite

REFERENCES

Акбарпурян Хайяти С.А., Гульбин Ю.Л., Сироткин А.Н., Гембицкая И.М. Compositional evolution of REE- and Ti-bearing accessory minerals in metamorphic schists of Atomfjella Series, Western Ny Friesland, Spitsbergen and its petrogenetic significance. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. 2020. Vol. 149. N 5. P. 1–28 (in Russian).

Buseck P.R., Galdobina L.P., Kovalevski V.V., Rozhkova N.N., Valley J.W., Zaidenberg A.Z. Shungites: the C-rich rocks of Karelia, Russia. *Canad. Miner.* 1997. Vol. 35. N 6. P. 1363–1378.

Claringbull G.F., Hey M.H., Davis R.J. Cornubite, a new mineral dimorphous with cornwallite. *Miner. Mag.* 1959. Vol. 32. N 244. P. 1–5.

Cornelius C.D. Classification of natural bitumen: A physical and chemical approach. In: *Exploration for Heavy Crude Oil and Natural Bitumen (AAPG Studies in Geology)*. Ed. Meyer R.F. Amer. Assoc. Petroleum Geologists, 1987. Vol. 25. P. 165–174.

Deines Yu.E., Kovalevski V.V., Kochneva I.V., Moshnikov I.A., Rozhkova V.S. Physical and chemical properties of shungite rocks from different stratigraphic levels of the Zaonega formation. *Trans. Karelian Research Centre RAS. Precambrian Geol. Ser.* **2020**. N. 2. P. 84–89 (in Russian).

Ivanov V.K., Baranchikov A.Y., Osiko V.V., Fedorov P.P. Oriented attachment of particles: 100 years of investigations of non-classical crystal growth. *Russian Chem. Reviews.* **2014**. Vol. 83. N. 12. P. 1204–1222.

Ketris M.P., Yudovich Y.E. Estimations of Clarkes for Carbonaceous biolithes: World averages for trace element contents in black shales and coals. *Int. J. Coal Geol.* **2009**. Vol. 78. N 2. P. 135–148.

Kovalevski V.V. Shungite or the higher anthraxolite? *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2009**. Vol. 138. N 5. P. 97–105 (in Russian).

Kovalevski V.V., Moshnikov I.A. Vanadium carbides in shungite. *Eur. J. Mineral.* **2022**. Vol. 34. P. 131–141.

Palaeoproterozoic Onega structure (geology, tectonics, deep structure, and mineralogy) Eds. Glushanin L.V., Sharov N.V., Shchiptsov V.V. Petrozavodsk: Karelian Research Centre RAS, **2011**. 431 p. (in Russian).

Parry J., Williams A.F., Wright F.E. On bultfonteinite, a new fluorine-bearing hydrous calcium silicate from South Africa. *Miner. Mag.* **1932**. Vol. 23. N 138. P. 145–162.

Putintseva E.V., Spiridonov E.M. Allanite-(Ce) – the character mineral of metakimberlites from the lake Kimozero, Karelia. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2016**. Vol. 145. N 4. P. 79–91 (in Russian).

Savko K.A., Korish E.H., Pilyugin S.M. Rare-earth mineralization in black shales of the Tim-Yastrebov structure (Voronezh crystal massif) and dating the age of metamorphism by monazites “in situ”. *Bull. Voronezh State Univer. Ser. Geol.* **2008**. N 1. P. 47–64 (in Russian).

Sharapov V.N., Tomilenko A.A., Kuznetsov G.V., Perepechko Y.V., Sorokin K.E., Mikheeva A.V., Semenov Y.I. Mechanisms of partial melting of metasomatised mantle ultramafic rocks beneath the Avacha Volcano (Kamchatka) and growth of minerals from gas phase in fractures. *Petrology*. **2020**. Vol. 28. N 6. P. 650–672 (in Russian).

Svetov S.A., Stepanova A.V., Burdyuk S.V., Paramonov A.S., Utitsyna V.L., Ehova M.V., Teslyuk I.A., Chazhengina S.Yu., Svetova E.N., Konyshov A.A. Precision ICP-MS analysis of Precambrian rocks: methodology and evaluation of accuracy of results. *Proc. Karelian Sci. Centre RAS.* **2023**. N 2. P. 73–86 (in Russian).

Van Zuilen M.A., Fliegel D., Wirth R., Lepland A., Qu Y., Schreiber A., Romashkin A.E., Philippot P. Mineral-templated growth of natural graphite films. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **2012**. Vol. 83. P. 252–262.

Zhukova I.A., Stepanov A.S., Korsakov A.V., Jiang S.-Y. Application of Raman spectroscopy for the identification of phosphate minerals from REE supergene deposit. *J. Raman Spectroscopy.* **2022**. Vol. 53. N 3. P. 485–496.