

УДК 634.0.861.16

М.К. Казанкапова\*, С.А. Ефремов, С.В. Нечипуренко, М.К. Наурызбаев

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Казахстан, г.Алматы

\*E-mail: [maira\\_1986@mail.ru](mailto:maira_1986@mail.ru)

### Изучение шунгитовых пород Казахстана и России высокоразрешающими физико-химическими методами

Актуальность изучения новых структурных форм углерода и их свойств, а также существующие геологические проблемы древнейшего углерода объясняют неослабевающий уже третье столетие научный интерес к углероду шунгитовых пород России (месторождение «Зажогоино»). В 70-е годы прошлого столетия геологи обнаружили эту разновидность углерода и в Казахстане – в золоторудном месторождении Бакырчик, в Восточно-Казахстанской области. Шунгиты различных месторождений характеризуются структурным подобием, но различием объемной морфологии, что служит причиной сравнения надмолекулярных структур шунгитов Карелии и месторождения Бакырчик. Методами Раман спектроскопии и рентгенодифракционного анализа изучены физико-химические характеристики шунгитовых пород месторождений «Бакырчик» и «Зажегино».

**Ключевые слова:** шунгитовые породы, Раман спектроскопия, рентгенофазовый анализ, структура материала.

M.K. Kazankapova, S.A. Efremov, S.V. Nechipurenko, M.K. Nauryzbaev

### The study of physico-chemical characteristics of shungite rocks from Kazakhstan and Russia with high-resolution physico-chemical methods

Relevance of the study of new structural forms of carbon and their properties, as well as existing geological problems of ancient carbon explain relentless scientific interest in shungite carbon of Russia (“Zazhegino” deposit) during the third century. In the 70s of the last century, geologists have discovered this form of carbon also in Kazakhstan - in Bakyrchik gold mine in East Kazakhstan region. Shungites of various deposits are characterized by structural similarity and the difference in bulk morphology, which causes comparisons of supramolecular structures of shungites of Karelia and Bakyrchik deposit. Physico-chemical characteristics of shungite rocks of “Bakyrchik” and “Zazhegino” were studied using the methods of Raman spectroscopy and X-ray phase analysis.

**Key words:** shungite rocks, Raman spectroscopy, X-ray phase analysis, structure of material.

М.Қ. Қазанкапова, С.А. Ефремов, С.В. Нечипуренко, М.Қ. Наурызбаев

### Қазақстан және Ресейдің шунгит жыныстарын жоғары мүмкіндікті физика-химиялық әдістермен зерттеу

Көміртектің жаңа құрылымдық пішіндері мен олардың қасиеттерін зерттеудің өзектілігі, сонымен қатар ерте заманғы көміртектің геологиялық проблемалары осымен үшінші жүз жылдықтан бері Ресейдің («Зажегино» кен орны) шунгит жынысына деген ғылыми қызығушылықты түсіндіреді. Өткен жүз жылдықтың 70-ші жылдары геологтар бұл көміртектің түрін Қазақстанда- Шығыс Қазақстан облысында Бакыршық алтын кен орнында тапқан. Әр кен орнының шунгит жынысының құрылымдары ұқсас, бірақ морфологиясы ерекше болып келеді, сондықтан да Карелия мен Бакыршық кен орнындарының шунгит жыныстарын салыстыруға себеп болды. Раман спектроскопия и рентгенодифракциялық талдау әдістерінің көмегімен «Бакыршық» және «Зажегино» кен орнындарының шунгит жыныстарының физика-химиялық қасиеттері зерттелді. Жарықтың комбинациялық шашырау әдісі шунгит көміртегінің шыны көміртекке ұқсастығын көрсетті.

**Түйін сөздер:** шунгит жыныстары, Раман спектроскопия, рентгеноқұрылымдық анализ, материалдың құрылымы.

### Введение

Шунгитовый углерод - это окаменевшая нефть, или аморфный, некристаллизующийся, фуллереноподобный (т.е. содержащий опре-

делённые регулярные структуры) углерод, его содержание в породах составляет от 1% до 30%, также в нем присутствуют алюмосиликаты, оксиды щелочных металлов и следовые количества благородных и рассеянных металлов[1]. Шун-

гитовый углерод образует в породе матрицу, в которой равномерно распределены дисперсные силикаты со средним размером около 1 мкм. Наличие такого набора элементов и структура шунгита определяют его уникальные технологические и реологические свойства. В химической технологии шунгит представляет интерес как комплексный сорбент, природный катализатор или носитель катализаторов [2], обладающий одновременно свойствами углеродных и силикатных материалов, в быту. На практике шунгит, являясь прекрасным сорбционным материалом, может использоваться для очистки сточных вод от нефтепродуктов, фенолов и солей тяжелых металлов [3-5].

Многие авторы рассматривают шунгитовые породы, как эталонный представитель данного класса твердых битумов [6]. На атомно-молекулярном уровне структура карельских и казахстанских шунгитов месторождения «Бакырчик» оказалась аналогичной. По мнению С.Г. Глебаева с соавторами [7], Бакырчикскую группу шунгит-платиноидно-золото-сульфидных месторождений, выделяют в три типа шунгитоносных пород-высокоуглеродистый шунгитовый ( $C_{орг}$  более 25%), среднеуглеродистый шунгитистый ( $C_{орг}$  5-25%), низкоуглеродистый шунгитосодержащий ( $C_{орг}$  1-5%), и ряд минеральных разновидностей шунгитоносных руд. Помимо углерода и минеральной фазы, шунгитовые породы обычно содержат в незначительных количествах растворимые органические вещества, представленные соединениями алифатического ряда, прежде всего насыщенными кетонами и эфирами, имеющими разветвленное строение, с очень незначительной примесью ароматических соединений [8].

В связи с наличием специфических сложностей, для точной диагностики структурных форм собственно углеродистого вещества комплексно применяются различные методы, а именно рентгеноструктурный, электронографический и электронно-микроскопический. Отметим, что все эти методы характеризуют прежде всего атомарно-молекулярную структуру и ряд других свойств, а также микротекстурные особенности исследуемого объекта. Надмолекулярная структура является одним из характеристических признаков шунгитов, что служит причиной сравнения надмолекулярных структур шунгитов Карелии и шунгитоподобного вещества месторождения Бакырчик [9,10].

Целью настоящей работы является исследование структуры шунгитовых пород месторождений «Бакырчик» и «Загогино», образующих природные толщи и отвалы после добычи полиметаллических руд, выявление возможности использования получаемых на их основе материалов для решения экологических и технологических задач.

### Эксперимент

Представительные пробы шунгитов, отобранные в результате экспедиционных работ на месторождениях «Бакырчик» и «Загогино».

Рамановская спектроскопия известна как эффективный неповреждающий подход, дающий детальную информацию на молекулярном уровне. Рамановская спектроскопия широко используется для изучения углерода в различных его кристаллических и аллотропных модификациях. Регистрация спектров комбинационного рассеяния света (КРС) производилась на зондовом сканирующем микроскопе - INTEGRA SPECTRA. При этом использовался лазер с длиной волны излучения 473 нм. Спектры регистрировались с 20 секундным накоплением.

При исследовании многокомпонентных углеродных систем особую роль приобретает рентгенографический количественный фазовый анализ. Этот метод позволяет, наряду с уверенной диагностикой любого углеродного компонента, однозначно определять динамику и механизм фазовых преобразований природных или синтетических углеродных систем в процессе воздействия на них различных физико-химических факторов. Рентгенографический анализ шунгитовых пород осуществляли на приборе Ultima IV X-Ray Diffractometer.

### Результаты и обсуждение

Исследование структуры шунгитовой породы проводили также методом комбинационного рассеяния света. На рисунках 1 и 2 приведены спектры КР шунгитового углерода в интервале волн 200–3200  $см^{-1}$ . Известно, что в спектрах КРС аморфного углерода наблюдаются, как правило, две полосы – G(graphite) полоса с частотой волны около 1560  $см^{-1}$  и D(diamond) полоса с частотой около 1350  $см^{-1}$ , обусловленные  $sp^2$  связями [11]. G полоса обусловлена растя-

жением пар  $sp^2$  связей в углеродных кольцах и цепях, а D полоса – изменчивостью значений кристаллографических осей  $L_a$ ,  $L_c$  в углеродных цепях. Интенсивность полосы D является в известной степени мерой структурной разупорядоченности углерода [12]. Для шунгитовых по-

род месторождений «Бакырчик» и «Загогино» эти полосы наблюдаются на  $1353\text{ см}^{-1}$ ,  $1589\text{ см}^{-1}$  и  $1356\text{ см}^{-1}$ ,  $1576\text{ см}^{-1}$  соответственно, т.е. имеет место так называемый «синий сдвиг» для G полосы и «красный» сдвиг для D полосы (рисунки 1, 2).

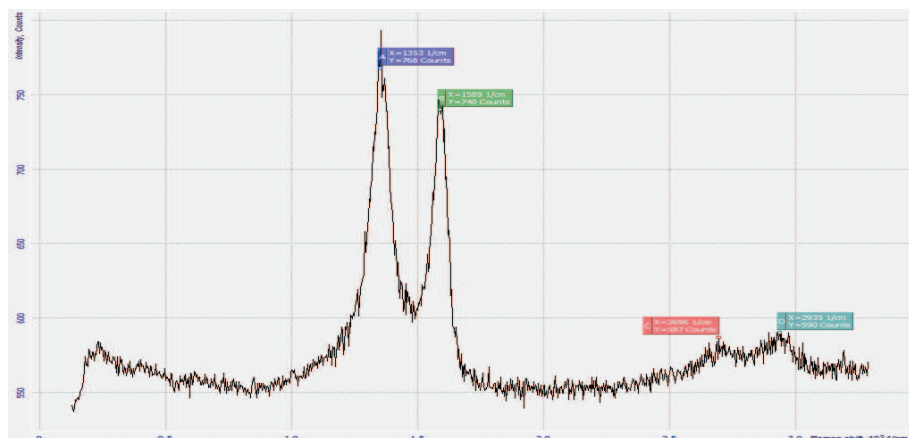


Рисунок 1 – Спектр комбинационного рассеяния света шунгитовой породы месторождения «Бакырчик»

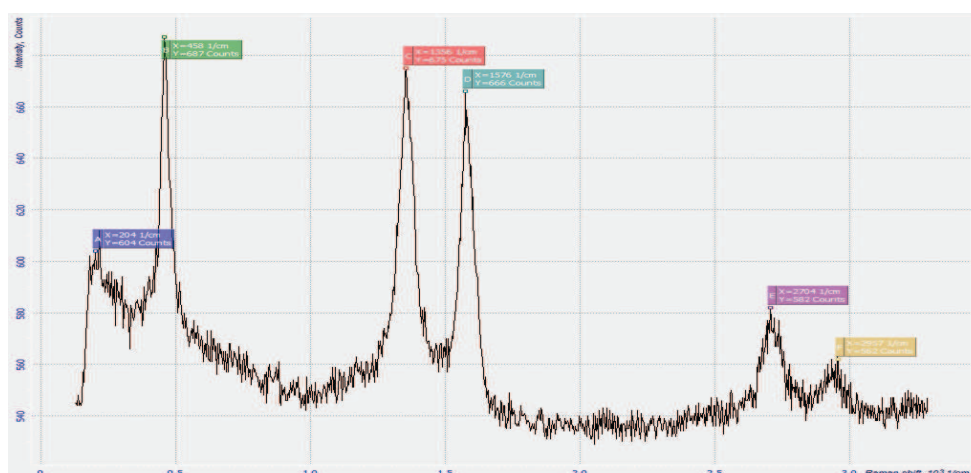


Рисунок 2 – Спектр комбинационного рассеяния света шунгитовой породы месторождения «Загогино»

Колебания в области  $2696\text{ см}^{-1}$ ,  $2935\text{ см}^{-1}$  и  $2704\text{ см}^{-1}$ ,  $2957\text{ см}^{-1}$  на спектрах шунгитовой породы месторождения «Бакырчик» и «Загогино» свидетельствуют о структурной близости шунгитового углерода со стекловидным углеродом. На спектрах шунгитовой породы месторождения «Загогино» можно увидеть поглощения спектров в области  $204\text{ см}^{-1}$  и  $458\text{ см}^{-1}$  которые встречаются в спектрах наночастиц.

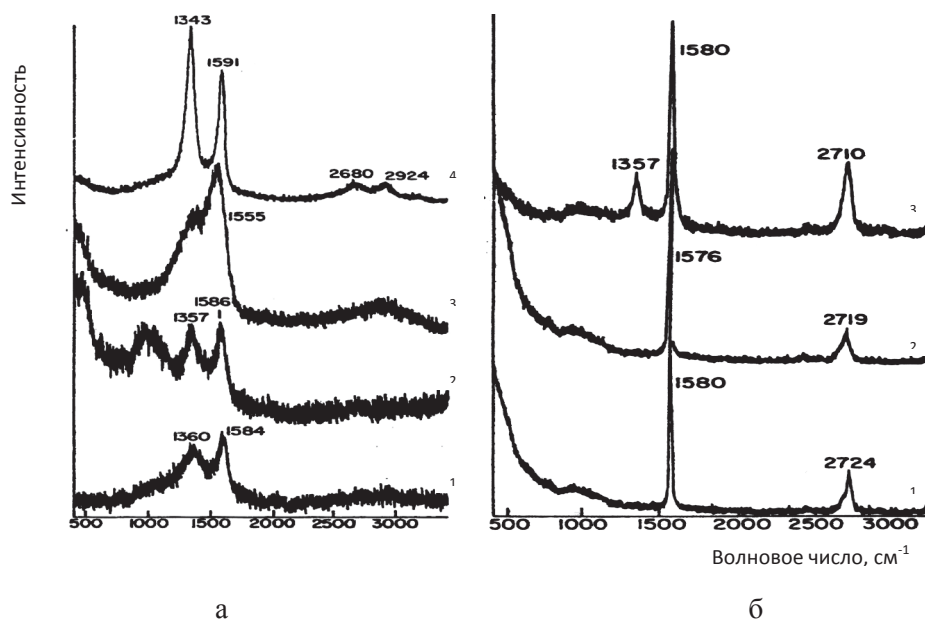
Раман-спектры образцов шунгитового угле-

рода представляет собой типичные спектры углеродных поликристаллов графитовой структуры с малыми размерами зерен и состоят из двух широких полос с максимумами при  $1355\div 1360\text{ см}^{-1}$  и  $1586\div 1605\text{ см}^{-1}$ , так называемых D и G полос.

Выводы об аморфном состоянии шунгитового углерода, полученные Рамановской спектроскопией, являются подтверждением ранее полученных результатов методом рентгенографического анализа. Данный метод подтверж-

дает вывод о том, что исследуемый материал является аморфным, поскольку кристаллиты ориентированы хаотично и имеют малые размеры. Нетрудно заметить, что в зависимости от структурного состояния углерода на рамановских спектрах изменяются ширина линий и отношение интенсивностей D/G. Например, высоко разупорядоченный углерод, такой как

древесный уголь или кокс, имеет очень широкие пики, тогда как пики стеклоуглерода и поликристаллических графитов являются более узкими. На спектре кристаллического графита D полоса вовсе отсутствует. Сопоставление Раман-спектров на рисунке 3 выявляет сходство спектров шунгитового углерода со стекловидным углеродом.



**Рисунок 3** – Рамановские спектры некристаллического (а), по большей части графитообразного углерода и кристаллического графита (б); (а) 1 – древесный уголь, 2 – кокс, 3 – алмазоподобный углерод, 4 – стеклоуглерод; (б) 1 – природный графит, 2 – высокоориентированный пиролитический графит, 3 – поликристаллический графит

Проведение рентгенографических исследований шунгитовых пород было нацелено на изучение структуры и фазового состава шунгитового углерода. Для шунгитового углерода месторождения «Бакырчик» определены следующие рентгенографические параметры: межслоевое расстояние  $d_{002}$ , степень графитизации  $S_g$ , размеры областей когерентного рассеивания  $L_a$  и  $L_c$  вдоль кристаллографических осей  $a$  и  $c$ . Шунгитовый углерод диагностируется по рефлексу с межслоевым расстоянием  $d_{002} \sim 0,35$  нм в районе  $18^\circ \div 32^\circ \theta$ . Были рассчитаны межслоевое расстояние, размеры областей когерентного рассеивания вдоль кристаллографических осей  $a$  и  $c$ :  $L_a$  – средний диаметр уложенных в пачки плоских фрагментов молекул,  $L_c$  – средняя толщина пачек, данные представлены в таблице. Как видно из таблицы 2, шунгитовый углерод характеризуется незначительными размерами областей когерентного рассеивания: в пределах 8,2 нм – по

диаметру сетки и 2,6 нм – по толщине пакета. Данные рентгенодифракционного анализа дают право идентифицировать углерод месторождения «Бакырчик», как шунгитовый по структуре схожий с шунгитом месторождения «Загогино».

Выявленные структурные и физико-химические особенности шунгитовых пород не вызывают сомнения, что именно суммарный эффект присутствия углерода и минеральных составляющих, обуславливают уникальное сочетание свойств пород в целом, что определяет перспективы их практического использования для эффективного решения экологических и технологических задач. Полученные в ходе выполнения научные результаты могут найти применение во многих областях химической, пищевой и нефтехимической промышленности. Реализация предложенной технологии обогащения шунгитовых пород существенно расширяет сырьевую базу углеродных материалов.

### Заключение

Методом комбинационного рассеяния света показана структурная близость шунгитового углерода стекловидному углероду. Рентгенофазовое исследование природных шунгитовых пород, показало, что исследуемые образцы пред-

ставлены суммой углеродистого вещества и ряда минеральных компонентов.

Современными высокоразрешающими физико-химическими методами анализа была установлена структурная аналогия шунгита месторождения «Бакырчик» и «Зажегино».

**Таблица 1** – Результаты рентгенодифракционного анализа и минералогического состава шунгитов

№ пробы	$d_{002}$ , нм	$L_c$ , нм	$L_a$ , нм	$C_c = \frac{L_c \cdot 10^{-2}}{d_{002} - 3,35}$	С, %	Минералогический состав шунгитовых пород
Шунгит Бакырчик	0,348	2,6	–	2,00	20,0	Гидрослюда, кварц, пирит, мусковит, бассанит и бургерит
Шунгит Зажегино	0,34	3,3	9,5	–	32,0	Кварц, Мусковит, Углерод

### Литературы

- 1 Ефремов С.А. Технология производства углерод-минеральных материалов на основе шунгитовых пород // Дисс. докт. хим. наук: 05.17.01. – Алматы, 2010. – 240 с.
- 2 Григорьева Е.Н., Рожкова Н.Н. Поведение шунгитового углерода в реакциях моделирующих термические превращения угля. // Журнал прикладной химии. – 2000. – Т. 73. – №4. – С.600-605.
- 3 Ануфриева С.И., Исаев В.И. и др. Оценка возможности использования природного материала - шунгита для очистки нефтесодержащих стоков: труды международного симпозиума. – Петрозаводск. Карелия, 2000. – С.156-161.
- 4 Панов П. Б., Калинин А. И., Сороколетова Е. Ф., Кравченко Е. В., Плахотская Ж. В., Андреев В. П. Использование шунгитов для очистки питьевой воды. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2007. – 103 с.
- 5 Мосин О. В., Игнатов, И. Природный фуллеренсодержащий минеральный сорбент шунгит в водоподготовке и водочистке/Чистая вода: проблемы и решения. – 2012. – № 6. – С. 109-115.
- 6 Пеньков В.Ф. Генетическая минералогия углеродистых веществ : учеб. пособие. – М.: Недра, 1996. – 224 с.
- 7 Глебашев С.Г. Шунгитовосность Кызылловской зоны разломов: дис. канд. геол. мин. наук. - Казань, 1992.-130 с.
- 8 Н.Н. Рожкова, Г.И. Емельянова, Л.Е. Горленко, В.В. Лунин. Шунгитовый углерод и его модифицирование //Российский химический журнал. – 2004. – Т. XLVIII. – №5. – 107 .
- 9 Голубев Е.А., Глебашев С.Г. Надмолекулярное строение антраколита месторождения Бакырчик, Восточный Казахстан // Вестник КазНУ, сер.хим. – 2006. – №4. – С. 4 - 7.
- 10 Kazankapova M.K., Efremov S.A., Nechipurenko S.V., Nauryzbaev M.K. The study of physico-chemical characteristics shungite minerals of Kazakhstan // Materials of the international research and practice conference. Vol.II, December 11-12, 2012, Westwood, Canada 2012. Science, Technology and Higher Education. – P.322-328.
- 11 Ferrari A. C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon // Physical Review. B. – 2000. –Vol. 61. – № 20. – 14095 P.
- 12 Ременюк А. Д., Звонарева Т. К., Захарова И. Б. и др. Исследование оптических свойств аморфного углерода, модифицированного платиной //Физика и техника полупроводников. – 2009. – Т. 43. – № 7. – С. 947–952.

### References

- 1 Efremov S.A. Manufacturing of carbon-mineral materials based on shungite rocks. [Tehnologija proizvodstva uglerod-mineral'nykh materialov na osnove shungitovykh porod]. Dissertation. 05.17.01., Almaty, 2010, P.240.
- 2 Grigorieva Y.N., Rozhkova N.N. Behavior of shungite carbon in the reactions modeling thermal conversion of coal. [Povedenie shungitovogo ugleroda v reakcijah modelirujushchih termicheskie prevrashhenija uglja]. Zhurnal prikladnoi khimii - Journal of Applied Chemistry, 2000, 73(4). P.600-605.
- 3 Anufrieva S.I., Issaev V.I. et al. Assessing the possibility of using a natural material - shungite for oily wastewater. [Ocenka vozmozhnosti ispol'zovaniya prirodnogo materiala - shungita dlja ochistki neftesoderzhashchih stokov]. Trudy mezhdunarodnogo simpoziuma - Proceedings of the International Symposium, Petrozavodsk. Karelia, 2000, P.156-161.



- 4 Panov P.B., Kalinin A.I., Sorokoletova Y.F., Kravchenko Y.V., Plakhotskaya Z.V., Andreyev V.P. Use of shungites for purification of drinking water. [*Ispol'zovanie shungitov dlja ochistki pit'evoy vody*]. Petrozavodsk: Karel'skij nauchnyj center RAN - Petrozavodsk: Karelian Research Centre of Russian Academy of Sciences, 2007, P.103.
- 5 Mosin O. V., Ignatov, I. Natural fullerene-containing mineral sorbent shungite in water treatment. [*Prirodnyj fullerensoderzhashhij mineral'nyj sorbent shungit v vodopodgotovke i vodoochistke*]. *Chistaja voda: problemy i reshenija - Pure water: problems and solutions*, 2012, no 6, P. 109-115.
- 6 Penkov V.F. Genetic mineralogy of carbonaceous substances. [*Geneticheskaja mineralogija uglerodistykh veshhestv*]. Ucheb. posobie – Textbook, Moscow: Nedra, 1996. P.224.
- 7 Glebashev S.G. Shungite of Kyzyl Rift Valley. [*Shungitonosnost' Kyzyl'skoj zony razlomov*]. Dis. kand. geol. min. Nauk - Dis. Candidate. geol. min. sciences, Kazan, 1992, P.130.
- 8 N.N. Rozhkova, G.I. Emelyanova, L.E. Gorlenko, V.V. Lunin. Shungite carbon and its modification. [*Shungitovyj uglerod i ego modifizirovanie*]. *Rossijskij himicheskij zhurnal - Russian Chemical Journal*, 2004, XLVII, (5), P.107.
- 9 Golubev E.A., Glebashev S.G. Supramolecular structure of anthraxolite of Bakyrchik field, Eastern Kazakhstan. [*Nadmo-lekuljarnoe stroenie antraksolita mestorozhdenija Bakyrchik, Vostochnyj Kazahstan*]. *Vestnik KazNU, ser.khim. – Bulletin KazNU, ser. chem*, 2006, no 4, P. 4 - 7.
- 10 Kazankapova M.K., Efremov S.A., Nechipurenko S.V., Nauryzbaev M.K. The study of physico-chemical characteristics shungite minerals of Kazakhstan. Materials of the international research and practice conference. Vol.II, December 11-12, 2012, Westwood, Canada 2012. Science, Technology and Higher Education, p.322-328.
- 11 Ferrari A. C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review. B*, 2000. 61(20). P.14095.
- 12 Remenyuk A.D, Zvonareva T.K., Zakharova I.B., etc. The study of the optical properties of amorphous carbon modified with platinum. [*Issledovanie opticheskikh svojstv amorfnogo ugleroda, modifizirovannogo platinoj*]. *Fizika i tehnika poluprovodnikov - Physics and technics of semiconductors*, 2009, 43(7), P. 947–952.