

ПРИРОДНЫЕ КАРБИДЫ В ШУНГИТОВЫХ ПОРОДАХ

Ковалевский В.В. (kovalevs@krc.karelia.ru)

Карельское отделение. ИГ КарНЦ РАН

NATURAL CARBIDES IN SHUNGITE ROCKS

Kovalevski V.V. (kovalevs@krc.karelia.ru)

Karelia branch. IG KarRC RAS

Исследование процессов карбидизации, одного из основных проявлений термального метаморфизма углеродистых пород, представляет исключительный интерес как вследствие перспектив решения фундаментальных геолого-минералогических проблем, так и поиска принципиально новых направлений их практического использования (Голдин, 2009). Одной из наиболее представительных и практически значимых групп углеродистых пород являются шунгитовые породы Карелии, свойства которых, как природных композиционных материалов, обусловлены, с одной стороны, структурой и свойствами углерода (шунгита), а с другой - сложным минеральным составом (Шунгиты, 1975). Шунгит состоит, в основной массе из глобул, содержащих пакеты плавно изогнутых углеродных слоев, охватывающих нанопоры, и по набору признаков может быть охарактеризован как фуллереноподобный углерод (Ковалевский, 2009). Шунгитовые породы имеют ряд необычных физико-химических свойств, что определяет возможность их практического использования в металлургии в качестве кокса, в химии – как катализатора, при очистке воды – как эффективного сорбента, а также как активного наполнителя композиционных материалов (Шунгиты, 1975; Kovalevski, 2000). Вместе с тем, поиск и изучение проявлений карбидизации в шунгитовых породах Карелии дает возможность получить новые данные для определения условий генезиса, и разработки на этой основе принципиально новых процессов модификации пород с целью их использования в современных наукоемких технологиях.

В шунгите с помощью рентгеновского энергодисперсионного микроанализа выявлено несколько типов минералов, с характерной морфологией и процентным содержанием ванадия. Для минералов первого типа, имеющих округлую форму, определено присутствие углерода и ванадия, иногда со следами серы, железа, никеля и мышьяка. Кислород вообще не выявлялся при помощи стандартного программного обеспечения, а его принудительное введение в расчеты не улучшало восстановленный суммарный энергодисперсионный спектр. Таким образом, минералы данного типа могут быть отнесены к карбидам ванадия, которые являются сильно нестехиометрическими соединениями внедрения и имеют чрезвычайно

разнообразный состав (Липатников, 2005). Минералы второго типа имеют бесформенные образования по границам, индивидуальный состав которых невозможно было определить вследствие их незначительных размеров. Суммарный микроанализ этой ассоциации позволил установить преобладающее содержание углерода и ванадия при наличии кислорода, а также следов алюминия, кремния, серы, железа, никеля и мышьяка. При этом содержание кислорода мало для образования окислов элементов, присутствующих в суммарном спектре. По-видимому, данный тип минералов соответствует начальной стадии распада карбида ванадия и образованию на его основе парагенезисов карбид ванадия - ванадийсодержащие минералы. Для минералов третьего типа характерны парагенезисы с различным содержанием ванадия, в частности, карбид ванадия – роскоэлит.

Просвечивающая аналитическая электронная микроскопия подтвердила наличие карбидов ванадия, которые, в большинстве случаев, характеризуются округлой или со слабыми следами огранки формой и являются монокристаллическими и непостоянными по своему составу. В частности, было установлено присутствие V_8C_7 и V_2C , что, по-видимому, отражает конкретные условия их образования, а также подтверждено наличие парагенезисов карбид ванадия – роскоэлит. С помощью высокоразрешающей электронной микроскопии было выявлено, что монокристаллы карбида ванадия окружены (инкапсулированы) углеродной пленкой с более высокой упорядоченностью, чем основная масса углеродного вещества. В литературе отмечается, что углерод в виде замкнутых оболочек из графеновых слоев является одним из наиболее химически стойких веществ в природе, а в восстановительных условиях даже при высоких температурах. В ходе проведенного ранее модельного эксперимента (Kovalevski, 1998) было показано, что образование инкапсулированных в углеродную оболочку металлов или их карбидов происходит при высокой температуре. Следовательно, наличие инкапсулированных V_xC в шунгитовых породах может быть связано с тем, что ванадий попал в шунгитовое протовещество в ходе вулканогенных или глубинных процессов, инициировал пиролиз протовещества на его поверхности, сопровождающийся процессом растворения в расплавленном или сильно нагретом V углерода, и при охлаждении вызвал образование карбида ванадия и оболочки на его поверхности (Kovalevski, 1998).

Карбиды ванадия не являются единственным видом карбидов, присутствующих в шунгитовом углероде. Например, обнаружен карбид кремния, который, в отличие от карбидов ванадия, имеет обломочную форму или остаточные следы огранки. Содержание кислорода в спектре является чрезвычайно малым и не может свидетельствовать о наличии в данном минерале существенных количеств каких-либо оксидов кремния. Напротив, присутствие следов кислорода и алюминия на фоне кремния и углерода позволяет предположить наличие начальной стадии изменения карбида

кремния, возможно, с образованием кианита. Интересно также отметить, что в шунгите, помимо карбидов обнаружены также микрокристаллы алмаза (порядка нескольких микрон), имеющие довольно необычное строение и представляющие собой поликристаллические агрегаты, содержащие почти сферические нанокристаллы с индивидуальными размерами 5-10 нм.

Голдин Б.А., Грасс В.Э., Надуткин А.В., Назарова Л.Ю. Карбидизация углеродистых пород в условиях высоких температур. // Докл. АН, 2009, т. 427, No 3. С. 377-379.

Ковалевский В.В. Шунгит или высший антраксолит? // Зап. РМО, 2009, вып. 5. С. 97-105.

Липатников В.Н. Фазовые равновесия, фазы и соединения в системе V – C. // Успехи химии, 2005, т. 6, вып. 8. С. 768-796.

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

Kovalevski V.V., Safronov A.N. Pyrolysis of hollow carbons on melted catalyst. // Carbon. 1998, v. 36, No 7–8, pp. 963-968.

Kovalevski V.V. and Melezhik V.A. The Karelian shungite: unique geological occurrence, unusual structure and properties, new practical applications. // Rammlmair D., Mederer J., Oberther Th., Heimann R.B. & Pentinghaus H. (Eds.). Applied Mineralogy in Research, Economy, Technology, Ecology and Culture, 2000, v. 1. Rotterdam, Brookfield: Balkema, pp. 363-366.