

# Изменение структуры и магнитных свойств шунгитового минерала при нагревании

С. Г. Емельянов<sup>а</sup>, Ю. А. Миргород<sup>а</sup>, В. М. Федосюк<sup>б</sup>, С. С. Хотынюк<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Юго-Западный государственный университет,  
ул. 50 лет Октября, 94, г. Курск, 305044, Россия, e-mail: [yu\\_mirgorod@mail.ru](mailto:yu_mirgorod@mail.ru)

<sup>б</sup>Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению,  
Институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси,  
ул. П. Бровки, 19, г. Минск, 220072, Республика Беларусь

Показано, что при нагревании порошка шунгитовой породы до 790–820К происходят окислительно-восстановительные реакции. Они уменьшают интенсивность и брэгговские углы пиков дифрактограммы, характеризующих фазы минерала. Изменение структуры минерала при нагревании приводит к возрастанию удельной намагниченности его порошка от 0,01 до 0,07 А·м<sup>2</sup>/кг при комнатной температуре.

*Ключевые слова:* шунгитовая порода, порошок, состав, структура, окислительно-восстановительные реакции, магнитные свойства.

УДК 549.02

Шунгитовые породы являются природными композиционными минералами. Они состоят из углеродистого вещества (шунгита), кварца, слюды, карбонатов [1]. Огромные ресурсы (более 1 млрд т) и возможности многоцелевого использования делают шунгитовые породы ценным сырьем для современных технологий. Их применяют в качестве пигментов, сорбентов, катализаторов, композиционных и защитных материалов. Уникальные особенности шунгита были использованы для создания на его основе конструктивных радиоэкранирующих материалов. Результаты экспериментальных исследований показали, что такие материалы позволяют обеспечить высокую эффективность экранирования в диапазоне частот свыше 30 МГц, ослабляя электромагнитное излучение на 60–100 dB [2]. Установлено [1] значительное увеличение диамагнетизма в шунгитах, которое раньше не наблюдалось для природных углеродистых веществ, но было выявлено для допированных фуллеритов шунгита.

Открытие сверхпроводимости и ферромагнетизма в системах на основе фуллерена C<sub>60</sub> привлекло внимание исследователей к новым молекулярным формам существования углерода [3]. Вскоре стало очевидно, что на базе молекулярных форм углерода возможно конструирование новых типов углеродных материалов. Доступным сырьем для такого конструирования может быть углеродистое вещество шунгитовой породы. Считается [1], что при температуре ниже 1300°C не наблюдается существенных признаков преобразования шунгитовых пород.

В данной работе представлены экспериментальные данные изменения строения и магнитных свойств порошка шунгитовой породы,

нагретого до 790–820К, а затем охлажденного до комнатной температуры.

Для исследования выбрана шунгитовая порода Зажогинского месторождения. Порода дробилась в лабораторных условиях на последнем этапе в агатовой ступке. Размер частиц порошка руды, концентрата и элементный состав порошков определяли на растровом электронном микроскопе с рентгеноспектральным анализатором LEO 1455 VP фирмы Carl Zeiss. Идентификацию фаз в порошках руды и концентрата осуществляли на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М. Рентгеноструктурные исследования выполнены в Cu K<sub>α</sub>-излучении при ~ 300К в режиме съемки по точкам. Время набора информации в точке Δt = 3 s, шаг сканирования по углу Δ2θ = 0,03°. Магнитные измерения проведены пондеромоторным методом в магнитном поле с индукцией 0,86 Т.

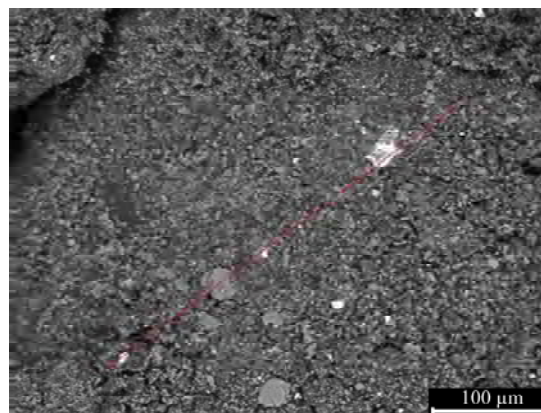


Рис. 1. СЭМ микрофотография порошка шунгитовой породы.

Частицы порошка минерала распределены по размерам в диапазоне 0,1–1000 мкм (рис. 1). Со-

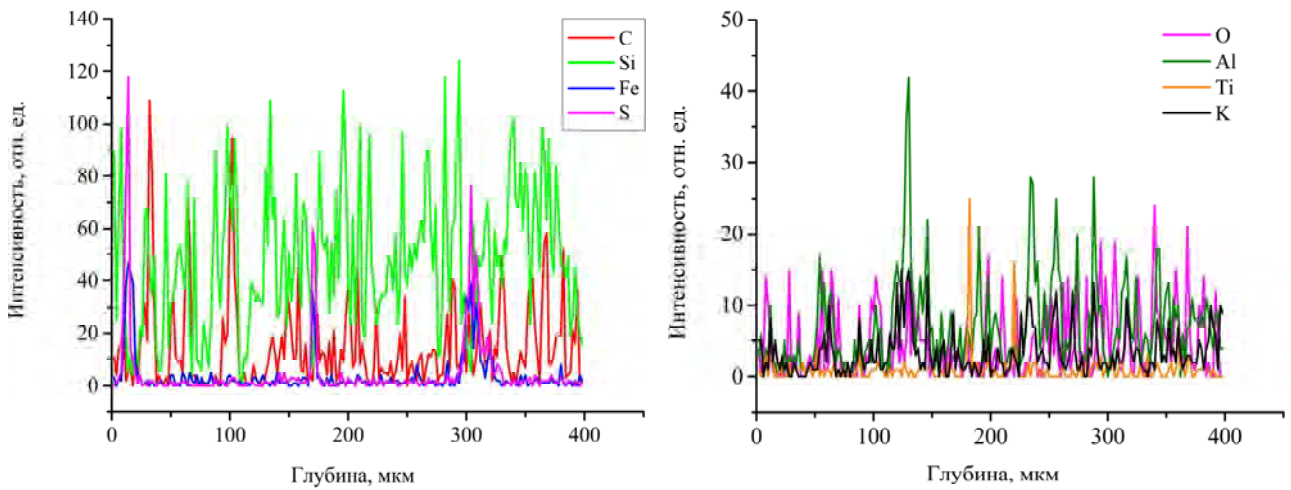


Рис. 2. Распределение элементов в порошке шунгитовой породы по линии сканирования рис. 1 на различной глубине.

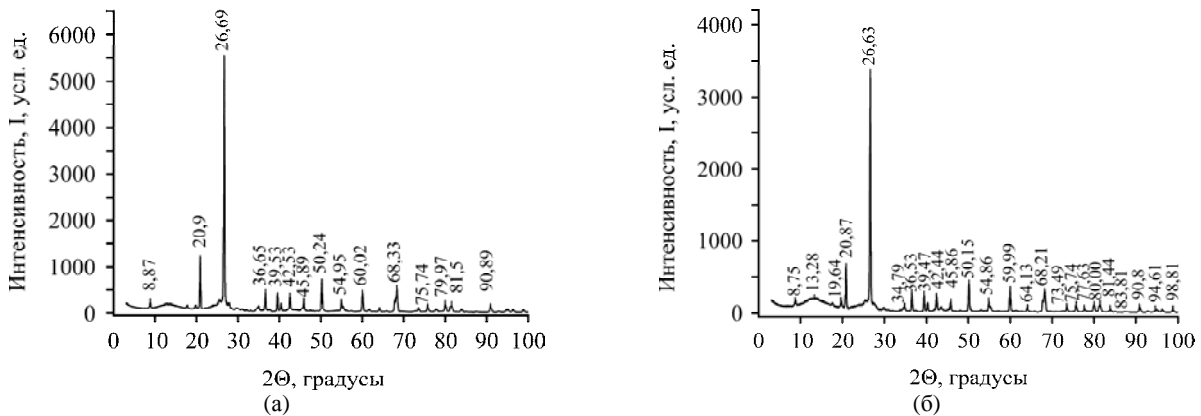


Рис. 3. Дифрактограммы образцов шунгитовой породы: (а) – до нагревания; (б) – после нагревания.

держание Si и C в минерале значительно меняется, хотя и является преобладающим по сравнению с другими элементами (рис. 2). Кроме Si и C порода содержит кислород и в небольших количествах – алюминий, калий, натрий, магний, серу, железо, титан. Если считать, что калий, натрий, магний входят в состав карбонатов, то в этом образце очень мало этих соединений, примерно 2%. На рис. 2 представлена зависимость относительной интенсивности вторичного излучения, соответствующего содержанию элементов в микрообъемах (точках) по линии сканирования через 0,23 мкм. Содержание элементов в микрообъемах значительно меняется. Можно найти микрообъем с Si 90%, остальное Ti, Fe. Есть микрообъем с C 45%, Si 45%. Из результатов элементного анализа можно сделать вывод о том, что шунгитовая порода является микрогетерогенной системой, состоящей из фаз разного элементного состава.

С другой стороны, рентгеновская дифрактометрия, являясь усредненной по образцу, не позволяет выявить важной особенности микростроения фаз, но может пролить свет на присутствие определенных микрофаз. На рис. 3 представлены дифрактограммы порошка. Пик большой интенсивности на  $\Delta 2\theta = 26,69$  degry

(рис. 3а) можно отнести к моноклинному или гексагональному кристаллу  $\text{SiO}_2$ , гексагональному графиту. После нагревания образца (рис. 3б) интенсивность пика значительно уменьшилась, что указывает на участие графитовой фазы в восстановлении соединений элементов, например оксидов железа. Данный вывод подтверждается появлением микрообластей с содержанием чистого железа в шунгитовой породе. Они тоже отсутствуют на дифрактограмме. На рис. 3 видно, что после нагревания порошка и дальнейшего охлаждения рефлексы всех фаз смещаются в сторону меньших углов. Это позволяет сделать вывод о том, что элементарные кристаллические ячейки порошка увеличиваются, приближаясь по размерам к элементарным ячейкам соответствующих фаз в свободном состоянии. Интенсивность рефлексов дифрактограммы после нагревания–охлаждения уменьшается, что указывает на осуществление окислительно-восстановительных реакций, которые сопровождаются выделением газа с резким запахом соединений серы.

По дифрактограммам получены индексы межплоскостных расстояний  $hkl$ , плоскости отражения рентгеновских лучей, фазы с пространственной группой симметрии, соотнесенные с номерами стандартных карт соответствующих

чистых фаз. Выбраны фазы, соответствующие некоторым плоскостям стандартных фаз и элементному анализу: C, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeS, Fe<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>C. Нет плоскостей отражения, характеризующих фазы карбонатов, фуллеритов, чистых микрофаз кремния, железа, которые идентифицируются элементным анализом.

В работе [1] в шунгитовых породах обнаружены фуллереноподобные образования: высшие фуллерены, бамбуковидные волокна и полые наносферы. Предложена модель строения углеродистого вещества шунгитовых пород – шунгита, в основе которого лежат глобулы – фуллереноподобные образования, состоящие из 3-мерных замкнутых оболочек, а в общем случае – из фрагментов таких оболочек или изогнутых пакетов графеновых слоев, охватывающих нанопоры. По данным нашего элементного анализа, в элементах объема 0,23 мкм найдено очень мало микрообластей с содержанием только углерода. По-видимому, фуллереноподобные образования меньше этих размеров.

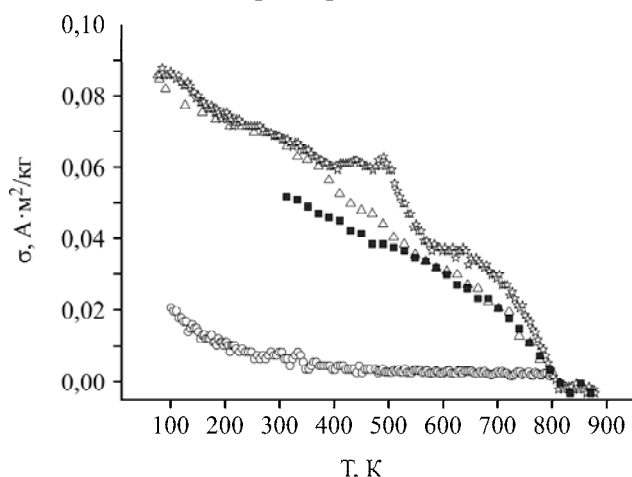


Рис. 4. Изменение удельной намагниченности шунгитовой породы при нагревании и охлаждении. ○ – нагревание; △ – охлаждение; ☆ – нагревание; ■ – охлаждение.

Основными и определяющими характеристиками магнитных свойств вещества являются удельная намагниченность и удельная магнитная восприимчивость. Результаты эксперимента по изучению температурных зависимостей удельной намагниченности и удельной магнитной восприимчивости порошка шунгита представлены на рис. 4 и 5. Величины удельной намагниченности  $\sigma$  зависимостей рис. 4 позволяют утверждать, что исходное вещество является парамагнетиком, так как удельная намагниченность его много меньше  $0,3\text{--}0,5 \text{ А}\cdot\text{м}^2\cdot\text{кг}^{-1}$ . После прогрева до 850К ход зависимостей  $\sigma = f(T)$  приобретает вид, свойственный слабомагнитному веществу, обладающему небольшим магнитным моментом.

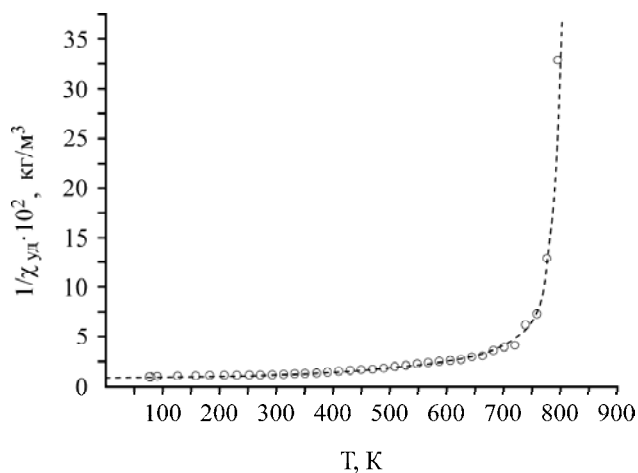


Рис. 5. Зависимость удельной магнитной восприимчивости порошка шунгитовой породы от температуры.

На то, что шунгит после прогрева не является «в чистом виде» парамагнетиком, указывает и температурная зависимость обратной величины удельной магнитной восприимчивости  $10^{-2}/\chi_{уд} = f(T)$  (рис. 5). В области низких температур (не говоря о температурах выше комнатных) не наблюдается характерное для парамагнетиков проецирование зависимости  $10^{-2}/\chi_{уд} = f(T)$  в нулевое положение осей координат. Описываемый график можно условно разбить на две части: 1) плавное возрастание  $1/\chi_{уд}$  до  $T \approx 750\text{К}$ , 2) резкое возрастание  $1/\chi_{уд}$  при дальнейшем повышении температуры. Кривая на первом участке имеет вид, свойственный слабым магнетикам (в частности, антиферромагнетикам со слабым ферромагнитным эффектом при намагничивании их полем, приложенным вдоль их тригональной оси). Ход кривой на втором участке можно приписать к парамагнетикам или ферримагнетикам. Однако у ферримагнетиков крутизна наклона графика выше. Величины  $1/\chi_{уд}$  имеют значения для парамагнитных минералов в интервале  $10^5\text{--}10^7 \text{ м}^3/\text{кг}$ , для ферримагнетиков эти величины в определенном интервале температур меньше.

Учитывая все вышесказанное, можно предположить, что шунгит до нагревания является парамагнетиком. После нагревания образец приобретает слабые магнитные свойства. В области температур до 750К он является антиферромагнетиком, при более высоких температурах становится ферримагнетиком.

Таким образом, можно сделать следующие выводы. При нагревании порошка шунгитовой породы до 790–820К в минерале происходят окислительно-восстановительные реакции. Элементарные кристаллические ячейки порошка увеличиваются, приближаясь по размерам к элементарным ячейкам соответствующих фаз в сво-

бодном состоянии. Изменение элементного состава и структуры минерала при нагревании приводит к возрастанию удельной намагниченности порошка минерала от 0,01 до 0,07 А·м<sup>2</sup>/кг при комнатной температуре.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Калинин Ю.К., Ковалевский В.В. Шунгитовые породы – 50 лет научно-технологических исследований в Институте геологии. *Геология Карелии от архея до наших дней. Материалы докладов Всероссийской конференции, посвященной 50-летию Института геологии Карельского научного центра РАН*. Петрозаводск, 24–26 мая 2011 года. Петрозаводск: Институт геологии КарНЦ РАН, 2011. С. 172–179.
2. Мошников И.А., Ковалевский В.В., Лазарева Т.Н., Петров А.В. *Использование шунгитовых пород в создании радиоэкранирующих композиционных материалов. Геодинамика, магматизм, седиментогенез и минерагения северо-запада России*.

Петрозаводск: Институт геологии КарНЦ РАН, 2007. С. 272–274.

3. Давыдов В.А. Магнитоупорядоченное состояние углерода на основе полифуллеренов C<sub>60</sub>. *Успехи физических наук*. 2002, **72**(11), 1296–1299.

Поступила 07.08.12

После доработки 05.11.13

#### Summary

It is shown that when powder of shungite is heated to 790–820 K oxidation-reduction reactions take place. They reduce the intensity and the Bragg angles of diffraction peaks, which characterize the mineral phase. Changes in the structure of the mineral during heating leads to an increase in the specific magnetization of the mineral powder of 0.01 to 0.07 A·m<sup>2</sup>/kg at room temperature.

*Keywords: shungite, powder, composition, structure, oxidation-reduction reactions, magnetic properties.*