

РАМАНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ АМОРФНОГО ГРАФИТА ИЗ
МЕСТОРОЖДЕНИЙ ВОСТОЧНОЙ СИБИРИ**Бискэ Н.С. (nataliabiske@yandex.ru), Колодей В.А. (kolodey@sampo.ru)**

Карельское отделение. Институт геологии Карельского НЦ РАН

RAMAN SPECTROSCOPY OF AMORPHOUS GRAPHITE FROM DEPOSITS OF
EASTERN SIBERIA**Biske N.S., Kolodey V.A.**

Karelian branch. Institute of Geology Karelian Research Centre RAS

Месторождения скрытокристаллического графита обязаны своим происхождением контактовому метаморфизму. Состав угольных графитов Сибири, их рентгенографические, термические и др. характеристики приведены в работах В.И. Вялова (1955 и др.). Из использованных методов лишь оптические позволяют получать параметры от индивидуальных углеродных частиц, однако мелкий размер и морфологические особенности угольных графитов ограничивают их применение.

Для исследования аморфного графита нами использован метод рамановской спектроскопии, или спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), который является точным, экспрессным, неразрушающим и не требует предварительной подготовки проб. Спектры КРС регистрировали в Институте геологии КарНЦ РАН на дисперсионном спектрометре Nicolet Omega XR (Thermo Scientific), совмещенном с бифокальным микроскопом Olympus VX51: объектив кратностью 50х, локальность анализа ~1 мкм, длина волны возбуждающего лазера - 352 нм; мощность - не более 20 мВт; время регистрации спектра - 300 с. Спектры снимали на полированных пластинках (аншлифах), каждую разновидность фиксировали в 5-10 точках с последующим усреднением данных. Математическую обработку спектров производили с помощью программного обеспечения «Omnis».

Графит с совершенной кристаллической структурой в области рассеяния спектра первого порядка ($1,100-1.800\text{ см}^{-1}$) имеет одну интенсивную линию G. В области рассеяния спектра второго порядка на $\sim 2700\text{ см}^{-1}$ наблюдается интенсивная линия 2D, разложение которой на два дублета связывают с наличием трехмерного порядка в структуре графита, а рост его интенсивности – с увеличением силы взаимодействия между слоями (Wopenka, Pasteris, 1993). С уменьшением размера частиц и разупорядочиванием кристаллической структуры интенсивность графитовой полосы уменьшается, она уширяется и смещается в область высоких частот. При этом появляются полоса «дефектов» D1 и ряд дополнительных линий «беспорядка», растет их ширина и интенсивность. Присутствие в спектре линий D1 и D2 связывают с внутрислоевыми, а линий D3 и D4 преимущественно с межслоевыми дефектами (Ferrari, Robertson, 2000).

Основными параметрами для определения степени структурного совершенства наряду со значениями полуширины полос G и D1 и положения максимума G, послужили соотношения пиковых интенсивностей D1/G; D2/G; D3/G; 2D/G и расщепление полосы 2D. Полученные спектры разделены нами на три основные группы.

Спектры КРС первой группы характеризуют графит из образца, отобранного непосредственно на контакте с интрузией (месторождение Норильск-1). Частицы графита варьируют по размеру и степени кристалличности. Полуширина полосы G на 1580 см^{-1} составляет $22\text{-}25\text{ см}^{-1}$, полуширина полосы D1 на 1348 см^{-1} соответственно – 41 см^{-1} . Соотношение пиковых интенсивностей $D1/G=0,3\text{-}0,6$; $D2/G=0,06\text{-}0,22$. В области рассеяния второго порядка пик 2D отчетливо расщепляется и резко превышает полосу на $\sim 2950\text{ см}^{-1}$, являющуюся комбинационной модой полосы D1. Подобные спектры соответствует графиту с различной степенью кристалличности.

Спектры КРС второй группы зафиксированы от образцов Ногинского месторождения и «столбчатого графита» месторождения Сэрэген (Вялов, 1995). Под микроскопом среди однородной плотной тонкозернистой массы наблюдаются участки криптозернистого сложения с «теневыми» реликтами микрокомпонентов угля.

Для участков с разной структурой получены близкие значения параметров КРС. Полуширина полосы G с центром на $1588\text{-}1589\text{ см}^{-1}$ варьирует от 27 до 28 см^{-1} , полуширина полосы D1 (1356 см^{-1}) соответственно – от 37 до 39 см^{-1} ; $D1/G=0,8\text{-}0,9$; $D2/G=0,18\text{-}0,20$. В области рассеяния второго порядка полоса 2D ($2703\text{-}2705\text{ см}^{-1}$) по интенсивности приближается к графитовой ($2D/G=0,6\text{-}0,9$), но остается симметричной, что наряду с наличием в спектре слабой полосы D3 ($D3/G=0,01\text{-}0,02$) свидетельствует об отсутствии в структуре трехмерного порядка. Данный тип углеродного вещества определен как графитоподобный наноуглерод.

Необходимо отметить, что при близких значениях основных характеристик КРС, полоса 2D расщепляется в спектрах углеродных частиц битумной природы, слагающих микрообособления в виде лент, полос или каемок вокруг минеральных включений.

Спектры КРС третьей группы присущи «конкреционному графиту», который присутствует в пластах графита со столбчатой отдельностью в виде округлых обособлений до 10 см в наибольшем измерении (Вялов, 1995). В аншлифе, изготовленном из центральной части «конкреции», проявляется реликтовая микроструктура угля.

В области рассеяния спектра первого порядка полоса D1 резко превышает по интенсивности графитовую полосу: $D1/G > 2$; полуширина полосы G с максимумом на 1599 см^{-1} изменяется от 48 до 52 см^{-1} ; полуширина полосы D1 (1358 см^{-1}) соответственно – от 52 до 59 см^{-1} . Постоянно присутствуют дополнительные полосы «беспорядка»: $D2/G=0,42$; $D3/G=0,17$ и $D4/G=0,07$. В области рассеяния второго порядка слабая полоса 2D с центром на 2694 см^{-1} по интенсивности незначительно превышает полосу с максимумом на $\sim 2950\text{ см}^{-1}$.

В «конкреционном графите» среди основной неяснополосчатой массы выделяются резким рельефом плотные овальные микрообособления. Слагающие их частицы по морфологии спектра и значениям параметров КРС аналогичны наноуглероду «столбчатого графита».

Таким образом, по спектроскопическим данным, в изученных образцах преобладает графитоподобный двумерноупорядоченный наноуглерод. В нем установлены реликты микрокомпонентов исходного угля, степень сохранности которых различна. Соответственно значительно изменяется степень упорядочения структуры турбостратного углерода, что отражается в широких колебаниях значений рамановских параметров. Тонкодисперсный графит с разной степенью кристалличности определен в образце из непосредственного контакта с интрузией.

Авторы благодарят В.И. Вялова и сотрудников музея ВСЕГЕИ за предоставленные для изучения образцы скрытокристаллического графита.

Вялов В.И. Структурные особенности антрацитов, метаантрацитов и генетически связанных с ними графитов. // *Химия твердого топлива.* – 1995. – № 1.- С. 15- 24.

Wopenka B., Pasteris J. D. Structural characterization of kerogens to granulite-facies graphite: Applicability of Raman microprobe spectroscopy. // *American Mineralogist*, 1993, v. 14, pp. 533-577.

Ferrari A. C., Robertson J. D. Interpretation of Raman spectra of disorderes and amorphous carbon. // *Physical review B*, 2000, v. 61, No 20, pp. 95-107.