

КР–СПЕКТРОСКОПИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ИЗ ЗОН КОКСОВАНИЯ В ЗАЛЕЖАХ ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТЫХ ШУНГИТОНОСНЫХ ПОРОД ПАЛЕОПРОТЕРОЗОЯ ОНЕЖСКОЙ СТРУКТУРЫ ФЕННОСКАНДИНАВСКОГО ЩИТА

Н.С. Бискэ

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт геологии Карельского научного центра Российской академии наук,
Петрозаводск, Россия

Методом КР-спектроскопии изучено органическое вещество (ОВ) высокоуглеродистых пород (метасапропелитов и горючих сланцев), ооксованных под воздействием силлов габбродолеритов и испытавших совместно с базитами региональный метаморфизм в условиях серицит-хлоритовой субфации зеленосланцевой фации. Оторочки природных коксов в экзоконтактах интрузий зафиксированы в пределах известных залежей шунгитоносных пород с содержанием углерода от 20 до 60% (Бискэ, 2009; 2012). Степень углефикации органического вещества (ОВ), традиционно именуемого шунгитовым, отвечает метаантрацитовой стадии. Природное коксование по интервалу температур протекания сопоставимо с коксованием в лабораторных и промышленных условиях. Известно, что каменные угли низкой и средней степеней углефикации при нагревании в интервале температур от 300 до 500°C переходят в пластическое состояние и спекаются при температуре от 500 до 600°C, образуя твердый пористый продукт полукокк, который преобразуется в кокс при дальнейшем повышении температуры. В процессе коксования выделяются летучие продукты, смола и газ. Характерными особенностями природных коксов являются пористость и полигональная столбчатая отдельность. Под микроскопом коксы обнаруживают высокую отражательную способность и крайнюю неоднородность оптических характеристик.

Пробы отбирались из зон коксования на различном расстоянии от контакта с интрузиями мощностью от единиц до десятков метров. Для регистрации спектров применялся дисперсионный спектрометр Nicolet Almega XP (Thermo Scientific). Длина волны излучения составляла 532 нм. Ширина спектрального окна ($100\text{--}3500\text{ см}^{-1}$) позволяла одновременно со спектрами углерода получать спектры минеральных компонентов породы. Разложение полученных спектров производилось с помощью программного обеспечения «Omnis». Отнесение полученных линий различным колебаниям графитоподобного углерода осуществлялось с использованием литературных данных (Ferrari., Robertson, 2000). После разложения спектров вычислялись волновое число максимума, высота (H), ширина на половине высоты (W) и площадь (A) пиков, а также параметры $R1=(D1/G)_H$; $R2=D1/(G+D1+D2)_A$; $(D3/G)_H$; $(D4/G)_H$; $(2D/G)_H$ и $(2D/D1)_A$ для определения степени структурной упорядоченности и температур метаморфического преобразования ОВ (Beysac et al., 2002, Aoya et al., 2010). Размеры кристаллитов вычислены согласно работе (Ferrari., Robertson, 2000)

Основными компонентами изученных природных коксов являются шунгитовое вещество, слагающее матрицу породы, и минеральное вещество, которое состоит из кварца с примесью слюды (преимущественно серицита) или из переменных количеств кварца, слюды, альбита и хлорита. Для минеральной матрицы характерно присутствие шунгитового вещества в тонком срастании с минералами. В составе оокосованных пород обычно наблюдаются продукты крекинга и пиролиза ОВ, которые отлагаются в приконтактной зоне на стенках разнообразных пустот (пор, каверн, трещин) нередко совместно с минералами гидротермального генезиса.

После разложения спектров для большей части проанализированных проб в области первого порядка ($1,100\text{--}1,800\text{ см}^{-1}$) получены две широкие интенсивные полосы G (графитовая) на $1582\text{--}1607\text{ см}^{-1}$ и D1 (дефектов) на $1344\text{--}1357\text{ см}^{-1}$, а также три дополнительных пика «дефектов»: D2 в виде плеча на пике G, D3 ($\sim 1510\text{ см}^{-1}$) и D4 ($1152\text{--}1214\text{ см}^{-1}$). Появление линий D1 и D2 связано с наличием дефектов на краях и внутри графеновых плоскостей. Пик D2 часто маскируется широкой полосой G. Обычно очень широкий пик D3 обусловлен наличием в структуре неупорядоченностей в виде аморфного углерода. Пик D4 указывает на присутствие углеродных связей sp^3 . В области спектра второго порядка наибольший интерес представляет полоса 2D ($\sim 2700\text{ см}^{-1}$), интенсивность которой отражает взаимодействие между слоями углерода.

Шунгитовое вещество, слагающее матрицу коксов или выполняющее межзерновые промежутки между минеральными зернами, при сходном характере спектра проявляет значительное структурное разнообразие. По сравнению с ним тонкодисперсное шунгитовое вещество минеральной матрицы коксов является более структурно упорядоченным. В контакте с интрузией как в шунгитовой, так и в минеральной матрице наблюдается повышение степени структурного совершенства углерода, которое сопровождается стиранием различий между ними. Если за пределами зоны коксования углерод в составе минеральной матрицы имеет более низкое волновое число пика G, существенно более низкие значения параметров R_1 , R_2 , W_D , D_3/G и более высокие значения $2D/G$ по сравнению с углеродом шунгитовой матрицы, то у контакта с интрузией резкие различия характерны только для параметра R_1 , связанного с размером графеновых плоскостей. Здесь для углерода в составе минеральной матрицы определены: $R_1=0,7$; $R_2=0,5$; $(2D/G)_H=0,6$; для шунгитового вещества основной массы кокса имеем соответственно: $1,0\text{--}1,3$; $0,6$ и $0,4\text{--}0,5$.

Миграционное шунгитовое вещество в виде разнообразных (волокнистых, каемчатых, сферолитовых) агрегатов выполняет пустоты в природном коксе. Оно имеет форму спектра характерную для слабо упорядоченного углерода. Графитовая полоса ($\sim 1600\text{ см}^{-1}$) по ширине и интенсивности заметно уступает полосе D. Пик D2 обычно маскируется широкой полосой G. В области спектра второго порядка наблюдаются две широкие полосы с максимумами на $\sim 2700\text{ см}^{-1}$ и $\sim 2900\text{ см}^{-1}$. Размер графеновых плоскостей составляет около 2 нм.

Высокие (максимальные для изученных веществ) значения R_1 , R_2 , D_3/G и D_4/G свидетельствуют о значительном количестве разнообразных структурных дефектов. Подобное шунгитовое вещество отложилось из горячих гидротермальных растворов в контактовой зоне в ходе и после застывания интрузии.

Вблизи контакта наблюдаются микропрожилки и выделения шунгитового вещества (ококсованного битума или пека) с признаками отложения в вязком состоянии. Обычно в них отмечаются крупные поры и мозаичные микроструктуры. Наиболее высокой степенью структурного упорядочения обладают углеродные шарики диаметром 2-5 мкм. Для них получены узкие пики D и G с резким преобладанием по интенсивности линии графита ($R_1=0,4$); пик D4 отсутствует; пик D3 слабо выражен: $(D_3/G)_H$ менее 0,02. В области спектра второго порядка, несколько ниже 2700 см^{-1} наблюдается симметричный узкий пик 2D, по интенсивности приближающийся к пику G ($2D/G_H=0,85$). По полученным данным в структуре шунгитового вещества отсутствует тетраэдрический углерод, доля аморфной фазы мала, количество дефектов в графеновых плоскостях минимальное для изученных образцов, а размеры графеновых плоскостей превышают 10 нм. Особенно заметно (до 20 нм в длину) возрастает размер графеновых плоскостей с учетом их кривизны - характеристика, предложенная для определения степени кристалличности нанougлерода (Lagouch, Stansfield, 2010). Однако симметричный, без расщепления характер полосы с максимумом на $\sim 2700 \text{ см}^{-1}$ свидетельствует о двумерноупорядоченной структуре углерода, что согласуется с определениями В.В. Ковалевского, по которым межслоевое расстояние шунгитового вещества в контакте с габбро-долеритами уменьшается до 0,342 нм – значения минимального для неграфитируемого углерода. Сходные значения КР-характеристик получены для тонкодисперсного шунгитового вещества, которое выполняет совместно с кварцем пустоты в матрице кокса и ококсованном битуме. Углерод в составе более низкотемпературного светлого кварца обнаруживает относительно низкую степень упорядочения структуры ($R_1=1,35$; $R_2=0,6$)

Резкое уменьшение количества различных дефектов в структуре ОВ и рост размера кристаллитов наблюдаются непосредственно в контакте с интрузией. Максимальная температура преобразования ОВ в плоскости контакта с мощным силлом габбродолеритов не превышает 500°C , что значительно ниже температуры кристаллизации базальтового расплава. Температуры преобразования ОВ в зонах коксования, рассчитанные по геотермометру, разработанному для контактового метаморфизма (Aoya et al., 2010), составляют $300\text{--}400^\circ\text{C}$, т.е. находятся в пределах температурного интервала пластической зоны лабораторных коксов. КР-спектроскопия позволяет охарактеризовать с помощью количественных характеристик разновидности шунгитового вещества, отличающиеся морфологией и характером распределения в породе, составить представление о степени структурного упорядочения и о динамике изменения исходного ОВ в процессах контактового и гидротермального метаморфизма.