

СТРУКТУРНО-ТЕКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПРИРОДНЫХ КОКСОВ ЗАОНЕЖЬЯ (РОССИЯ, КАРЕЛИЯ)

БИСКЭ Н.С.

ФГБУН Институт геологии Карельского научного центра РАН,
г. Петрозаводск, nataliabiske@yandex.ru

В юго-восточной Карелии, на Заонежском полуострове разведаны значительные запасы шунгитоносных пород, представляющих собой минеральное сырье многоцелевого использования. Перспективы применения шунгитоносных пород в наукоемких технологиях обусловили повышенный интерес к их структурным особенностям и в первую очередь к структуре углерода. В работе представлены результаты изучения текстурно-структурных особенностей природных коксов, выявленных в контактах силлов габбродолеритов с высокоуглеродистыми (с содержанием свободного углерода свыше 20%) породами заонежской свиты людиковия с абс. возрастом ~2000 млн. лет. Породы испытали складчатость и региональный метаморфизм в условиях серицит-хлоритовой субфации зеленосланцевой фации с возрастом 1750 млн. лет [3, с. 308]. Степень углефикации органического вещества (ОВ), традиционно именуемого шунгитовым, отвечает метаантрацитовой стадии. Природные коксы в экзоконтактах базитовых интрузий зафиксированы на различных шунгитоносных горизонтах заонежской свиты в пределах залежей высокоуглеродистых пород с разным составом минеральной основы. Коксы темно-серые, матовые или со слабым металлическим блеском, тонкой пористостью и полигональной столбчатой отдельностью, т.е. обладают характерными особенностями природных коксов, образующихся на контактах интрузий с пластами каменных углей [4, с. 151-155]. Изучены продукты природного коксования, сформированные: 1 – в экзоконтактах мощных субпластовых интрузий базитов, вмещенных в нижние шунгитоносные горизонты заонежской свиты; 2 – над кровлей субгоризонтального пластообразного интрузивного тела максимальной мощностью ~9 м, которое внедрилось в купольную залежь метасапелитов шестого шунгитоносного горизонта (Максовское месторождение высокоуглеродистых пород).

Мощность коксовой оторочки в экзоконтактах мощных силлов составляет не менее 1 м. Фрагментарность обнажений не позволяет оценить ее более точно. Ярко выраженная обильная пористость (до 40% объема породы) характерна для коксов из непосредственного контакта. Форма крупных пор нередко искажена процессами выщелачивания и

эпигенетической минерализации. Трещины и поры обычно заполнены углеродным веществом (антраксолитом) и гидротермальными минералами. Обособления и прожилки углеродного вещества обладают высокой анизотропией и обнаруживают мозаичные микроструктуры с размером зерен от долей до нескольких микрон (иногда до 30 мкм). По мере удаления от контакта с силлом сокращается количество пор, исчезают наиболее крупные поры и каверны, уменьшается количество прожилков и обособлений углеродного вещества.

На Максовском месторождении мощность зоны коксования достигает 2,5 м. Вблизи контакта широко проявлено микробрекчирование, местами развивается узкая зона тонкораздробленного кокса, сцементированного пиритом и кварцем с примесью углеродного вещества. Тонкая пористость при малом количестве крупных пор наблюдается над подводющим каналом. Поры диаметром < 1 мкм преимущественно открытые, эллипсоидальной формы. Мозаичная структура с размером зерен свыше 1 мкм зафиксирована лишь в этой области. Для зоны коксования в целом характерна тонкозернистая микроструктура углеродного вещества, едва различимая под оптическим микроскопом.

Породы из зон коксования имеют высокую отражательную способность, в них отмечаются мозаичные микроструктуры и постоянно присутствуют разнообразные формы миграционного углеродного вещества. Под электронным микроскопом проявляется чешуйчатая морфоструктура скола. За пределами зон коксования углеродная матрица пород обладает глобулярной морфоструктурой скола, характеризуется более низкой отражательной способностью и отсутствием мозаичных микроструктур.

Основными компонентами изученных природных коксов являются углеродное вещество, слагающее матрицу породы, и минеральное вещество, которое состоит из кварца с примесью слюды (преимущественно серицита) и сульфидов или представлено смесью кварца, альбита, слюды и хлорита. Содержание углерода колеблется от 20 до 60%. Для минеральной матрицы характерно тонкое срастание углеродного и минерального вещества. Разнообразные пустоты (поры, каверны, трещины) в ококсованных породах, обычно заполнены продуктами крекинга и пиролиза ОВ, нередко в ассоциации с гидротермальными минералами. Спектроскопия комбинационного рассеивания выявила низкую степень кристалличности углеродного вещества. Изучение проводилось на дисперсионном спектрометре NicoletAlmegaXP (ThermoScientific) с длиной волны возбуждающего излучения 532 нм (аналитик В.А. Колодей, Институт геологии КНЦРАН). Отнесение полученных линий различным колебаниям графитоподобного углерода осуществлялось с использованием литературных данных [6, р. 14095-14107]. В области первого порядка получены две широкие интенсивные полосы G (графитовая) на $1582-1607 \text{ см}^{-1}$ и D1 (дефектов) на $1344-1357 \text{ см}^{-1}$, а также три дополнительных пика «дефектов»: D2 в виде плеча на пике G, D3 ($\sim 1510 \text{ см}^{-1}$) и T ($1152-1214 \text{ см}^{-1}$). Появление линий D1 и D2 связано с наличием дефектов на краях и внутри графеновых плоскостей. Обычно очень широкий пик D3 обусловлен наличием в структуре неупорядоченностей в виде аморфного углерода, например, в форме колец с нечетным количеством атомов углерода или промежуточных дефектов вне плоскостей ароматических колец. Пик D4 указывает на присутствие углеродных связей sp^3 . В области спектра второго порядка наибольший интерес представляет максимум на $\sim 2700 \text{ см}^{-1}$ (2D), интенсивность которого отражает взаимодействие между слоями угле-

рода. Симметричный характер пика 2D свидетельствует о двумерноупорядоченной структуре углеродного вещества изученных проб.

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. Непосредственно в контакте с интрузией как в шунгитовой, так и в минеральной матрице наблюдается повышение степени структурного совершенства углерода: наблюдается увеличение размера кристаллитов, уменьшается количество разнообразных дефектов, что находит отражение в форме КР-спектра и значениях структурных характеристик. Однако, структура углерода остается двумерноупорядоченной. По определениям В.В. Ковалевского, межслоевое расстояние углеродного вещества уменьшается до 0,342 нм – значения минимального для неграфитируемого углерода, т.е. для углерода, который не переходит в графит при термообработке до 2800°C. Величина температурного максимума термического разложения углеродного вещества по кривым ДТГ и ТГ достигает 750°C.

Максимальная температура в плоскости контакта, рассчитанная по геотермометру, разработанному для контактового метаморфизма [9, р. 895-9145], составила ~400°C для области возле магмаподводящего канала (Максово) и свыше 450°C в плоскости контакта силла мощностью в несколько десятков метров. Полученные значения лежат в пределах температурного интервала пластичности, определенного при лабораторном коксовании каменных углей низкой и средней стадий углефикации. Пористость, мозаичные микроструктуры, следы течения и заполнение трещин, а также столбчатая отдельность, характерная для отвердевших жидких сред, свидетельствуют о переходе активных компонентов сапропелита в пластическое состояние. По интервалу температур протекания природного коксования сопоставимо с коксованием в промышленных условиях. Каменные угли низкой и средней степеней углефикации при нагревании в интервале температур от 350 до 500°C переходят в пластическое состояние и спекаются при температуре 500-600°C, образуя твердый пористый продукт полукоксы, преобразующийся в кокс при дальнейшем повышении температуры. Изменение пористой структуры твердых продуктов коксования (полукоксов и коксов) углей разных марок при их нагревании до 1000°C изучено И.И. Аммосовым и Я.М. Аммосовой [1, с.66-88]. По характеру пористости природные коксы по сапропелитам заонежской свиты наиболее близки к лабораторным полукоксам, полученным при термообработке каменных углей стадий Д-Ж. Однако, ооксованные породы Максиковской залежи отличаются относительно невысокой пористостью. Быстрое внедрение порции высокотемпературного базитового расплава (предположительно отделившейся от расположенного ниже силла), в залежь сапропелитов, имеющих низкую теплопроводность, вызвало взрывное выделение летучих веществ с образованием микробрекций в зоне контакта.

В экзоконтактах мощных силлов высокоуглеродистые породы испытали более интенсивное термическое воздействие, что обусловило высокую пористость природных коксов и развитие в них относительно крупнозернистых мозаичных микроструктур. В крупных порах коксов обнаружены псевдоморфозы кварца по тримиту, представляющему собой высокотемпературную форму кремнезема с точкой инверсии 870°C. Однако, способность три-

димита образовывать метастабильные фазы [2, с.247] не позволяет однозначно определить условия его образования. Присутствие в приконтактных зонах пиролитического углерода, формирование которого в промышленных условиях происходит при температуре от 600 до 1000°C, наряду с высокими значениями термографических характеристик позволяют предполагать, что температура в плоскости контакта мощных силлов могла превышать 500°C. По данным [3, с. 199], ранние генерации клинопироксена в заонежских долинах кристаллизовались в интервале температур от 1060 до 1160°C. Следует иметь в виду, что природное коксование представляет собой сложный процесс, конечные продукты которого определяются взаимодействием разнообразных геологических факторов. Известно [4, с.150-151], что на степень структурного преобразования углеродного вещества оказывает влияние не только температура внедрения магмы, но и скорость прогрева вмещающих пород, а также длительность теплового воздействия интрузии; причем две последние величины связаны обратно пропорциональной зависимостью.

Таким образом, изученные природные коксы, обладая значительным сходством с продуктами промышленного коксования каменных углей, обнаруживают специфические структурно-текстурные особенности, связанные с условиями их формирования. Они представляют собой особый вид высокоуглеродистого сырья, что необходимо учитывать при оценке месторождений, т.к. объемы ококованных пород могут оказаться довольно значительными. Кроме того, являясь самыми древними среди природных коксов по сапропелитам, они представляют собой уникальный геологический объект, заслуживающий сохранения и дальнейшего изучения.

Литература:

1. Аммосов И.И., Аммосова Я.М. Изменение микроструктуры углей при термическом воздействии. Тр. ИГи АН СССР, т. VIII, 1959. С. 66-88.
2. Дир У.А., Хауи Р.А., Зусман Дж. Породообразующие минералы, т. 4, перевод с англ. М.: МИР. 1966. 482 с.
3. Онежская палеопротерозойская структура (геология, тектоника, глубинное строение и металлогения) / Отв. Ред. Л.В. Глушанин, Н.В. Шаров, В.В. Щипцов. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2011. 431 с.
4. Петрологический атлас ископаемого органического вещества России / Ред. В.И. Гинцбург, Т.С. Лысенко. СПб., 2006. 606 с.
5. Aoya M., Koukrtsu Y., Endo S., Shimizu H., Mizukami T., Nakamura D., Walls S. Extending the applicability of Raman carbonaceous-material geothermometer using data from contact metamorphic rocks. // *Journal of Metamorphic Geology*, 2010, v. 28, pp. 895-9145.
6. Ferrari A C., Robertson J., Interpretation of Raman spectra of disorders and amorphous carbon. // *Physical review B*, 2000, v. 61, No 20, pp. 14095-14107