

УДК 550.8.08

## **РАМАНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ КАК МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ ГЛУБОКО УГЛЕФИЦИРОВАННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА. Часть 1. ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ**

**М. М. Филиппов**

*Институт геологии Карельского научного центра РАН*

В обзоре приведен анализ отечественных и зарубежных научных публикаций, нацеленный на выяснение возможностей использования Рамановской спектроскопии в изучении природного органического вещества, прежде всего его разновидностей, преобразованных в условиях зеленосланцевой фации метаморфизма (шунгитового вещества пород и антраксолитов). Освещены следующие основные вопросы: преимущества метода перед другими известными методами изучения органического вещества; возможности метода при определении молекулярной структуры керогенов и битумов; достоверность идентификации керогенов и антраксолитов; перспективы использования параметров спектроскопии в качестве геотермометра. Некоторые широко апробированные разработки по применению метода иллюстрированы примерами наблюдений на шунгитоносных породах и антраксолитах Онежской структуры.

**К л ю ч е в ы е с л о в а :** Рамановская спектроскопия, органическое вещество, графит, антраксолит, шунгит.

### **M. M. Filippov. RAMAN SPECTROSCOPY AS A METHOD FOR INVESTIGATION OF HIGHLY CARBONIZED ORGANIC MATTER. Part 1. MAJOR APPLICATIONS**

In the analytical review recent papers on the applicability of Raman spectroscopy to characterize disordered natural organic matter and bitumens are discussed. The utility of the method for determining the crystallographic structure, estimating peak metamorphic temperature under a wide range of metamorphic conditions, the accuracy and relevance of the different parameters obtained by the decomposition of spectra is demonstrated. Some examples of the application of the method to investigation of the shungite rocks and anthraxolites of the Onega structure are given.

**Key words:** Raman spectroscopy, organic matter, graphite, anthraxolite, shungite.

---

#### **Введение**

Рамановская спектроскопия (РС) – это неразрушающий метод изучения молекулярной структуры кристаллических, нанокристаллических и аморфных форм углерода. При падении

монохроматического пучка света на образец возникают различные колебательные переходы молекул, с поглощением и рассеиванием падающего света: Релеевское – без потери энергии и Рамановское (комбинационное) – с потерей энергии. Спектры комбинационного рас-

сеивания – это линии, соответствующие частоте колебания молекул, сопровождаемого изменением их поляризуемости (мера изменения их электронного состояния). Рамановские частоты не зависят от выбранной длины волны возбуждающей линии света и характеризуют частоты колебаний полиатомных структур образца; это относительные волновые значения ( $\text{см}^{-1}$ ), непосредственно считываемые с наблюдаемого спектра. Сдвиг частот характеризует меру энергии, необходимую для возникновения колебательного и вращательного состояния молекул вещества. Для измерений, как правило, используется лазерное излучение с длиной волны 514,5 нм (линия ионизированных атомов аргона) и мощностью не более 50–100 мВт [Beny, Jehlička, 1991]. Особенности спектра в основном определяются уровнем кластеризации (конденсации) атомов углерода, степенью упорядочивания атомов, находящихся в  $\text{sp}^2$ -гибридизации, нарушениями С-С-связей, долей фазы с  $\text{sp}^3$ -гибридизацией углерода [Harris, Tsang, 1997]. Эти характеристики влияют на форму спектра как конкурирующие факторы.

РС в настоящее время используется для изучения органического вещества (ОВ) метаморфических пород, импактных структур, флюидных включений. Степень преобразования вещества (углефикации, графитизации) зависит главным образом от температуры, давления и состава исходного вещества, и потому метод в метаморфической петрологии рассматривается в качестве инструмента для изучения трансформаций ОВ. При изучении молекулярной структуры ОВ осадочных пород, отражающей условия углефикации, РС имеет ряд преимуществ по сравнению с рентгенографией (РГ) и в некоторых случаях с туннельной микроскопией высокого разрешения (ТЭМ). Преимущества перед РГ заключаются в следующем: не требуется экстракция ОВ из пород, когда его содержание  $< 1\%$ , результаты менее усреднены из-за высокой пространственной разрешающей способности метода (от  $\text{мкм}^3$  до  $\text{мм}^3$ ), наблюдения можно вести при сохранении первичного взаимного расположения частиц ОВ и окружающих минералов, время наблюдения спектров короткое, что позволяет накапливать информацию о гетерогенности вещества; при экстракции ОВ из вмещающих пород используют кислотное растворение силикатов и карбонатов, и это может привести к изменению структуры ОВ. По сравнению с ТЭМ РС позволяет получать количественные значения параметров структуры, что по снимкам ТЭМ гетерогенных материалов выполнить сложно или невозможно. Метод может использоваться в ка-

честве надежного инструмента, если принимаются меры, направленные на получение точной и воспроизводимой информации.

Природные ОВ характеризуются многоуровневой организацией структуры: на молекулярном уровне – характером организации углерода в ароматические кластеры, на уровне микротекстуры – взаимным расположением в пространстве ароматических слоев, на уровне надмолекулярном – агрегированием глобул, фибрилл, луковичных (кольцевых) образований, полиэдров. ОВ даже в пределах одного образца, как правило, гетерогенно на молекулярном, надмолекулярном, на макро- и микротекстурном уровнях. Эта гетерогенность обусловлена присутствием веществ, исходный состав которых (до углефикации) был разным. При наблюдении Рамановских спектров дисперсия результатов может быть обусловлена не только гетерогенностью исходного состава ОВ, но также ориентацией срезов образца по отношению к падающему пучку лазера; не исключаются и эффекты, связанные с нагреванием вещества при облучении лазером.

### **Основные характеристики Рамановских спектров органического вещества**

Графит с совершенной кристаллической макроструктурой имеет лишь одну линию (G) первого порядка при  $1582\text{ см}^{-1}$ . G-тип колебаний молекул графита формируется атомами углерода, находящимися в  $\text{sp}^2$ -состояниях и расположенными в плоскости графитовых сеток; аналогичная мода присутствует во всех случаях, когда в углеродистом веществе есть атомы углерода с двойными связями, т. е. эта мода относится не только к шестичленным (ароматическим) углеродным кольцам. В спектре графита, имеющего дефекты графеновых слоев, а также в случае, когда размер кристаллитов или доменов мал, например при механическом измельчении, присутствуют дополнительные линии первого порядка (рис. 1, а): в области  $1355\text{ см}^{-1}$  – D1, около  $1620\text{ см}^{-1}$  – D2, а также несколько более слабых линий в районе  $1400\text{--}1500\text{ см}^{-1}$  – D3 и  $1100\text{--}1200\text{ см}^{-1}$  – D4. Аналогичные линии наблюдаются в спектрах разупорядоченных (аморфных) ОВ (рис. 1, б). В спектральной области второго порядка присутствуют высшие гармоники рассеивания:  $2720\text{ см}^{-1}$  – S2 (наиболее интенсивная линия),  $3240\text{ см}^{-1}$  – S4 (слабый, но четкий максимум), а также линии комбинационного рассеивания  $2450\text{ см}^{-1}$  – S1 и  $2935\text{ см}^{-1}$  – S3. Амплитуда и суммарная интенсивность D1-линии может существенно меняться относительно основной линии. Кроме того, любое изменение в величине

расстояния между основными слоями углерода или нарушения внутри этих слоев будут сопровождаться аналогичными изменениями спектра.

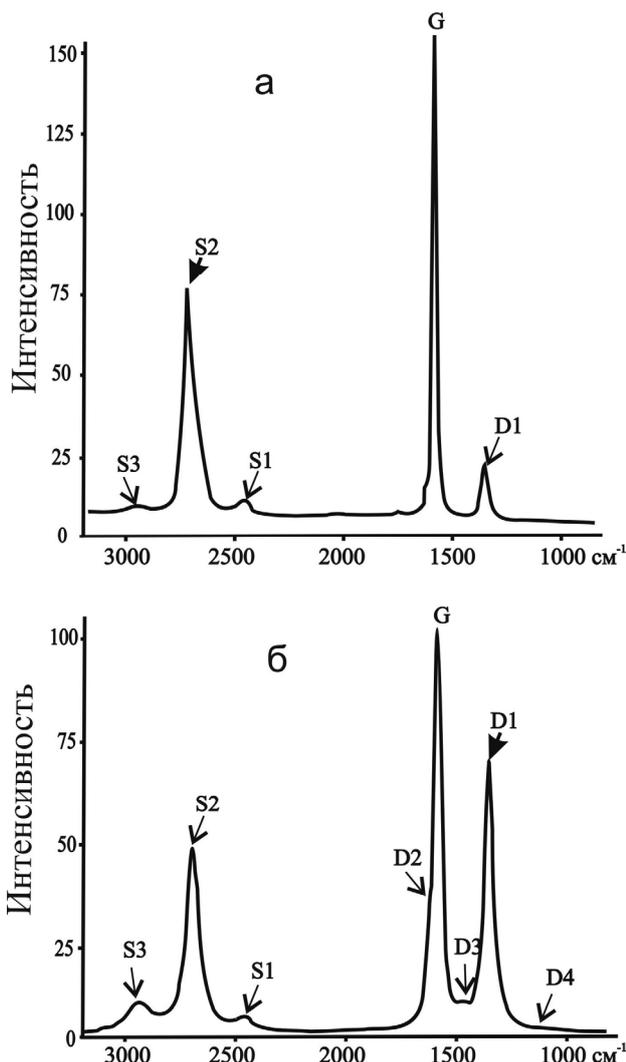


Рис. 1. Рамановские спектры: а – графита (Сортавала, Карелия), б – высшего антраколита (Шуньга, Карелия)

Для широкого круга природных ОБ (и битумов) диапазон частот G-колебаний находится в области  $1500\text{--}1630\text{ см}^{-1}$  (ароматические и олефиновые молекулы), а D1-максимум обычно располагается на частоте около  $1355\text{ см}^{-1}$ . Спектральные линии второго порядка, как правило, не разрешенные и очень широкие для разупорядоченных ОБ и проявляются как S2-линия в области  $\approx 2710\text{ см}^{-1}$ .

Интенсивность D1-линии строго связана с долей шестичленных (ароматических) углеродных колец. Если ароматические кластеры малы, то положение максимума смещается в область более высоких частот; при уменьшении количества неискаженных ароматических колец, например,

при переходе нанокристаллического графита в аморфный углерод, частота и интенсивность D1-максимума уменьшается. Присутствие в графеновых слоях не только шестичленных углеродных колец также снижает амплитуду D1-пика и увеличивает его ширину. Связи C-H не дают заметных вкладов в интенсивность G- и D1-максимумов. Ширина D1-линии более четко коррелирует со степенью разупорядоченности молекулярной структуры ОБ по сравнению с величинами смещения частоты D1- и G- линий, поскольку положение первой из них достаточно стабильное, а второй – определяется не только уровнем карбонизации вещества, но и в ряде случаев присутствием примесных элементов. Отличие в структурной упорядоченности веществ можно также выявить путем использования отношения значений ширины линий S2 и G.

При реализации метода необходимо учитывать следующее: положение D1-линии сильно зависит от длины волны лазера; для плохо структурированных ОБ линии G и D2 разделить невозможно, т. е. в данном случае существует некоторая ошибка в определении длины волны максимума линии G; положение линии G может также зависеть от теплового влияния лазерного излучения, под воздействием которого структура ОБ может меняться. При анализе спектров важно правильно задавать линию фона, от чего зависит точность определения высоты и площади пиков. Для разупорядоченных веществ при разложении спектра обычно используют комбинацию распределений Гаусса и Лоренца, нередко – Фойгта.  $\Delta D1$  и  $\lambda D1$  не являются параметрами, достаточно точно отражающими структурное преобразование ОБ;  $\Delta G$  и  $\lambda G$  имеют широкие вариации и активно используются в качестве параметров, отражающих структурную перестройку ОБ. R1 – отношение интенсивностей пиков  $ID1/IG$  – для широкого круга ОБ меняется от 0 до 3,5, R2 – отношение  $ID1/IG + ID1$  – от 0 до 0,8; их связь с другими параметрами структурной организации вещества достаточно тесная, дисперсия низкая. Неопределенность в практическом использовании параметра R1 состоит в том, что для слабо упорядоченных веществ его значение может быть меньше, чем для относительно сильно упорядоченных, поскольку для первых пик D1 очень широкий, но его интенсивность не слишком большая. Параметр R3 =  $IS2/IG$  отражает структурное состояние ОБ, но он менее чувствительный к его изменениям.

Схематическое представление изменений положения G-максимума и значений  $ID1/IG$  для графита, который под воздействием потока ионов ксенона трансформируется сначала в нанокристаллический графит, а затем в аморфный

углерод, показано на рис. 2. На стадии перехода графита в нанокристаллический графит G-пик смещается от  $1581 \text{ см}^{-1}$  к  $\approx 1600 \text{ см}^{-1}$ , а отношение  $ID1/IG$  растет (рис. 3) обратно пропорционально параметру  $L_a$  [Ferrari, Robertson, 2000]. Смещение G-пика связано с появлением D2-пика с частотой  $1620 \text{ см}^{-1}$ , когда размер кристаллитов мал. На стадии перехода нанокристаллического графита в аморфный углерод, когда в графеновых слоях появляются дефекты, а в конце стадии наступает полная деформация слоев и наряду с шестичленными кольцами появляются кольца с другим количеством атомов углерода (пять, семь и др.), доля  $sp^3$ -фазы углерода может повыситься до 20 %. На этой стадии G-пик смещается от  $1600$  к  $1510 \text{ см}^{-1}$ , наблюдается увеличение его ширины, а отношение  $ID1/IG \rightarrow 0$ . При дальнейшем повышении в графите доли аморфного углерода (третья стадия аморфизации на рис. 2) доля атомов углерода с  $sp^3$ -гибридизацией может достигать 85 %. Углерод  $sp^2$ -гибридизации переходит из колец в цепочки (олефиновые структуры). Связи C=C подобных структур короче ароматических, поэтому частоты их колебаний более высокие. Положение G-максимума смещается к  $1570 \text{ см}^{-1}$ , отношение  $ID1/IG \rightarrow 0$ . Для природного процесса карбонизации битумов теоретические представления, вероятно, можно рассматривать в обратной последовательности развития стадий преобразования графита. Особенностью начальной стадии является то, что  $sp^3$ -состояния углерода преобразуются в  $sp^2$ ,  $sp^2$ -кластеры увеличиваются в размерах, и  $sp^2$ -фаза постепенно упорядочивается в кольца.

В экспериментальной работе, нацеленной на обоснование использования РС для изучения процессов карбонизации ОБ [Urban et al., 2003], исследованы коксы, полученные из каменноугольной смолы, термальная обработка которых была проведена вплоть до  $2500 \text{ }^\circ\text{C}$ . На рис. 4 приведена зависимость отношения  $ID1/IG$  от температуры. Как видно, эта зависимость нелинейная, с максимумом при  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ . В начале диапазона температур (до  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ) вклад линий D3 и D4 высокий; эти линии исчезают лишь при  $2000 \text{ }^\circ\text{C}$ , при этом появляется линия D2 ( $1620 \text{ см}^{-1}$ ).

В работе Г. Зикклера и др. [Zickler et al., 2006] проведено детальное сопоставление результатов определения  $L_a$  методами рентгенографии и РС углей с разной степенью метаморфизма (от бурых до метаантрацитов) и искусственных углеродных волокон с различной степенью структурной упорядоченности, полученных при термообработке пеков и полиароматических соединений. Для функции  $ID1/IG(L_a)$  наблюдается максимум (рис. 5) при  $L_a \approx 2 \text{ нм}$  (лазер с длиной волны  $530 \text{ нм}$ , мощность  $5 \text{ мВт}$ , волокна распо-

лагались перпендикулярно к потоку лазерного излучения, обработка спектра первого порядка выполнена путем разложения на пять составляющих, фон линейный). Существование максимума функции  $ID1/IG(T^\circ)$  подтверждается и многими другими исследованиями. При малых  $L_a$  возникают ошибки определения этого параметра по данным РС, поскольку сказывается влияние микроструктуры материалов. Да и в рентгенографии, используемой в качестве эталонного метода, присутствуют ошибки, обусловленные теми же причинами.

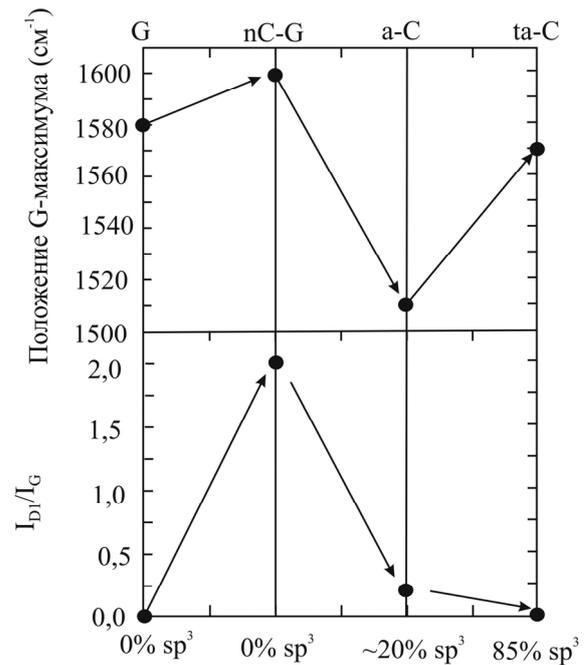


Рис. 2. Траектория аморфизации графита, показывающая изменения положения G-максимума и величины  $ID1/IG$  [Ferrari, Robertson, 2000]:

G – графит, nC-G – нанокристаллический графит, a-C – аморфный углерод, ta-C – тетраэдрический аморфный углерод

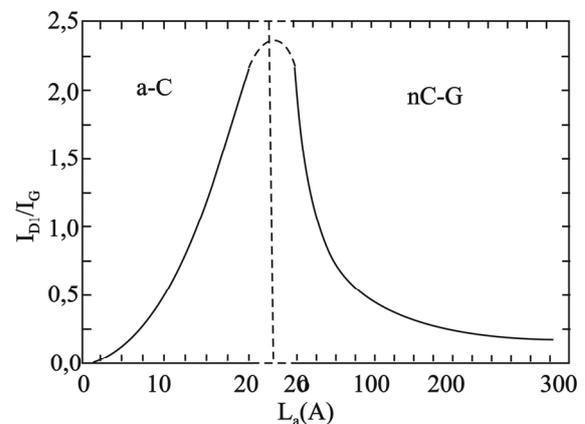


Рис. 3. Изменение отношения  $ID1/IG$  с ростом параметра  $L_a$  [Ferrari, Robertson, 2000]: a-C – аморфный углерод, nC-G – нанокристаллический графит

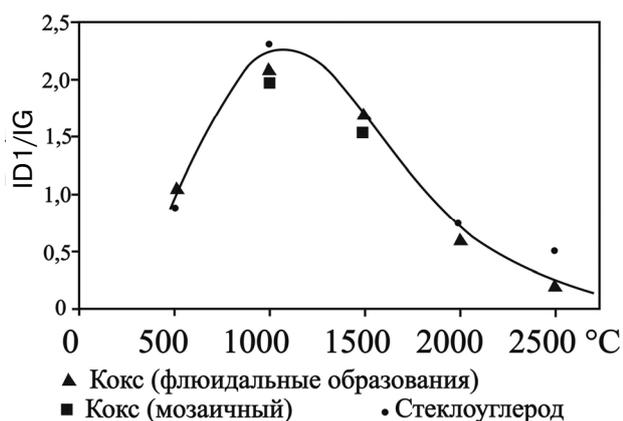


Рис. 4. Зависимость параметра ID1/IG от условий термообработки [Urban et al., 2003]

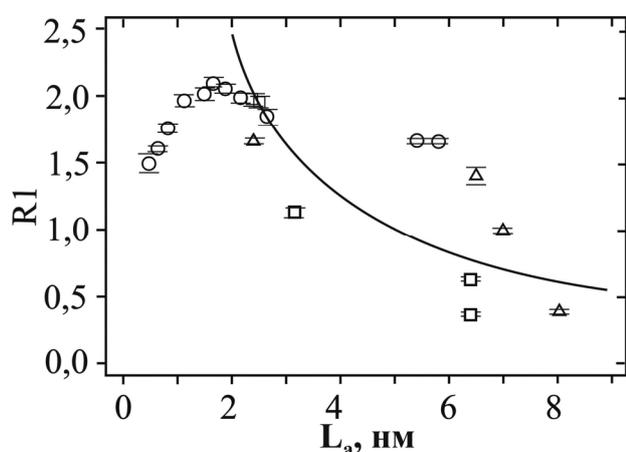


Рис. 5. Зависимость параметра R1 от  $L_a$  для термообработанной древесины (O), пеков ( $\square$ ) и полимеров ( $\triangle$ ) [Zickler et al., 2006]. Интенсивности линий D1 и G определены по площади пиков

В статье А. Йошида и др. [Yoshida et al., 2006] исследована связь  $\Delta G$  и  $d_{002}$  (измеренные методом РГ) на примере гомогенных графитируемых углеродных пленок фирмы Kapton, нагреваемых в атмосфере азота в интервале температур 2000–3400 °С. Диапазон изменения  $d_{002}$  – от 0,3421 до 0,3356 нм. Получены следующие значения  $\Delta G$  (лазер Ar, 514,5 нм): при  $d_{002} = 0,3420$  нм – около 40  $\text{см}^{-1}$ , при 0,3400 нм – 18  $\text{см}^{-1}$ , при 0,3380 нм – 15  $\text{см}^{-1}$ , при 0,3356 нм – 13,5  $\text{см}^{-1}$ . Изменение  $\Delta G$  не монотонное (рис. 6). В интервале  $d_{002}$  0,3420–0,3400 нм наблюдается сначала резкий, а к концу интервала плавный спад, обусловленный увеличением размера кристаллитов (интервал температур 2000–2100 °С); в интервале 0,3400–0,3390 нм уменьшение  $\Delta G$  очень слабое, что объясняется отжигом дефектов в турбостратных слоях углерода (интервал температур 2100–2150 °С); затем идет постепенное уменьшение доли турбостратных кристаллитов — интервал 0,3390–0,3370 нм;

дальнейшее плавное уменьшение  $\Delta G$  идет за счет роста кристаллитов и отжига дефектов (интервал температур 2300–3400 °С). Характер изменения ID1/IG при карбонизации пленок в основных чертах подобен функции  $\Delta G(d_{002})$ . Оба параметра PC зависят от длины волны лазера.

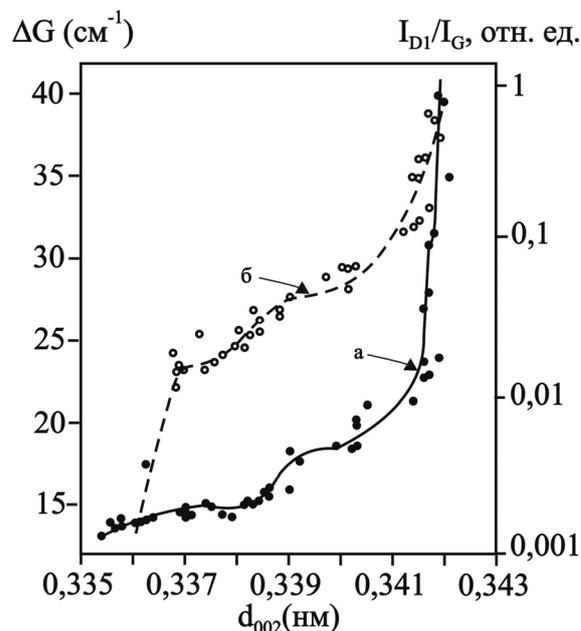


Рис. 6. Зависимость  $\Delta G$  (а) углеродных пленок фирмы Kapton и отношения ID1/IG (б) от  $d_{002}$ . Лазер Ar 514,5 нм [Yoshida et al., 2006]

Для разупорядоченных углеродистых веществ обычным является искривление (гофрирование) графеновых слоев, что хорошо просматривается на снимках ТЭМ. В этом случае диаметр графенового слоя, определенный по методике, приведенной в работах [Tuinstra, Koenig, 1970; Knight, White, 1989], или методом РГ, может быть существенно занижен (в два раза и более). В работе [Larouche, Stansfield, 2010] выведена формула для определения размеров графеновых слоев с учетом их кривизны:  $L_{eq} = 8,8(A_{2D}/A_D)$  нм, где  $A_{2D}$  и  $A_D$  – интенсивность спектральных линий S1 и D1, измеренная по площади соответствующих пиков. Отмечается также корреляционная связь между  $L_{eq}$  и полушириной линии S1.

В таблице 1 приведены параметры  $L_a$  и  $L_{eq}$  высших антраксолитов Онежской структуры (Карелия). Из таблицы следует, что  $L_{eq} > L_a$  для большинства антраксолитов, кроме максовского, т. е. фиксируется искривление графеновых слоев, известное по ТЭМ; данные дифракции электронов существенно отличаются по сравнению с PC (в сторону завышения); изогнутость графеновых слоев наиболее выражена у шуьгского антраксолита. Резкое отличие

шуньгского антракосолита из субпластовой жилы от других антракосолитов, вероятно, обусловлено эффектом текстурирования.

Таблица 1. Размеры графеновых слоев высших антракосолитов палеопротерозоя Карелии по данным РС и дифракции электронов, нм

Параметр	Шуньга	Максово	Забогино	Чеболакша	Нигозеро	Графит (Сортавала)
$L_a^1$	5,43/1,41 <sup>4</sup>	1,75	1,67	1,20	1,73	10,82
$L_{eq}^2$	8,89/1,92	1,59	2,50	1,5	2,05	16,5
$L_a^3$	3,3–4,0	3,1–4,0	4,0	3,7	3,3	

Примечание. <sup>1</sup>  $L_a = 4,4(A_c/A_D)$ ; <sup>2</sup>  $L_{eq} = 8,8(A_{2D}/A_D)$ ; <sup>3</sup> метод дифракции электронов по [Kovalevski et al., 2001]; <sup>4</sup> в числителе – антракосолит из субпластовой жилы, в знаменателе – из субвертикальной жилы.

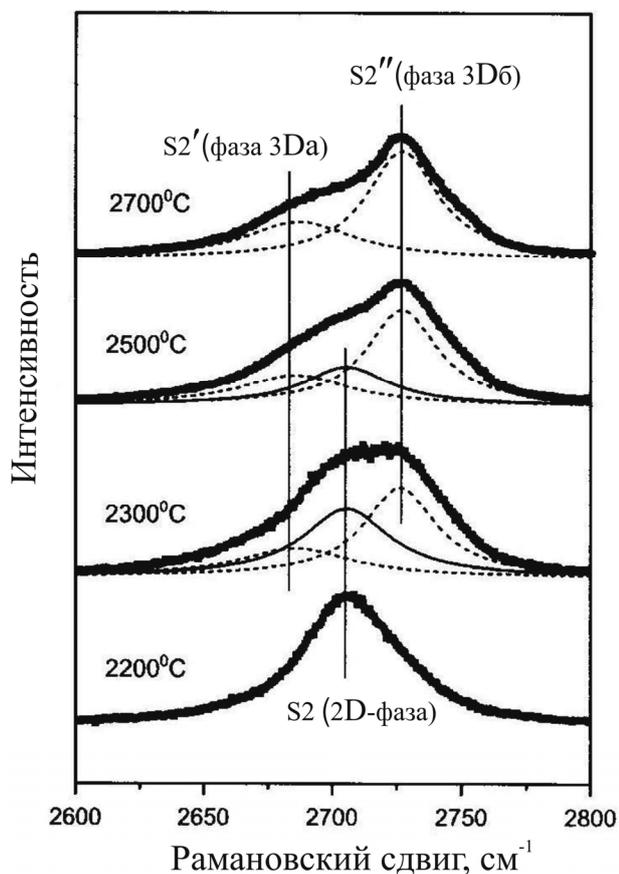


Рис. 7. Расщепление линии S2 Рамановского спектра при термообработке частично разупорядоченного графита. Лазер Ar, 514,5 нм [Cancado et al., 2008]

Это предположение подтверждается данными по антракосолиту из субвертикальной жилы месторождения Шуньга, где эффект текстурированности не проявляется. Существенное отличие параметров, определенных методом РС и дифракции электронов, указывает на то, что коэффициенты в формулах для определения  $L_a$

и  $L_{eq}$  должны быть изменены (увеличены примерно в два раза), поскольку они справедливы для длины волны лазера 514,5 нм, а измерения проведены с длиной волны 532 нм.

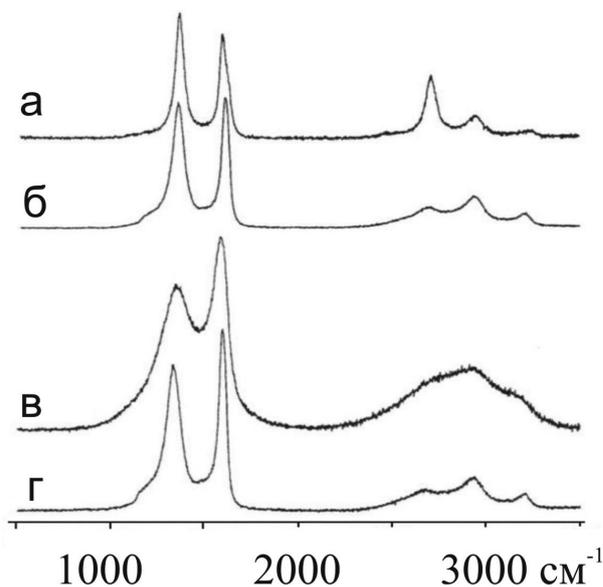


Рис. 8. Рамановские спектры керогенов и битумов из двух районов Баррандовской области (Чехия) [Jehlička, Rouzaud, 2000]:

а – кероген р-на Клечани (биотитовая зона), б – кероген р-на Збечно, в – нижший антракосолит р-на Клечани, г – высший антракосолит р-на Збечно

Авторы работы [Cancado et al., 2008] рассмотрели возможность определения относительного содержания 2D- и 3D-фаз в углеродистых веществах путем анализа S2-линии спектра. Линия S2 является вторичной гармоникой линии дефектов D1, находится в области длин волн около 2700  $cm^{-1}$  и очень чувствительна к структурным изменениям углеродистых веществ при формировании пачек графеновых слоев по направлению оси С. Методом РС и ТЭМ исследованы разупорядоченные графитовые пленки, термообработанные при разных температурах. Двумерно организованное углеродистое вещество (2200 °C) дает один пик (рис. 7) при 2707  $cm^{-1}$ . При температуре 2700 °C S2 линия состоит уже из двух пиков, т. е. становится типичной для графитов, обладающих 3D-размерностью структуры, что объясняется дисперсией  $\pi$ -электронов, характерной для 3D-графита. Разложение спектра на два пика с максимумами при 2687 ( $S2_{3DA}$ ) и 2727  $cm^{-1}$  ( $S2_{3DB}$ ) позволяет определить их относительную интенсивность и, соответственно, долю 2D- и 3D-фаз в образце по формуле  $R = I(S2_{3DB}) / (I(S2_{3DB}) + I(S2_{2D}))$ , принимая объем 2D-фазы равным (1-R). Авторы

Таблица 2. Основные параметры Рамановских спектров антраксолитов, графитоида и графита (по [Jehlička, Beny, 1999; Jehlička et al., 20036])

Образец	$\lambda G, \text{cm}^{-1}$	$\lambda D1, \text{cm}^{-1}$	$\lambda S2, \text{cm}^{-1}$	$\Delta G, \text{cm}^{-1}$	$\Delta D1, \text{cm}^{-1}$	ID1/IG	(H/C) <sub>ат.</sub>
Низший антраксолит Врхлаби (Чехия)	1593	1368	н. ф.	66	91	0,23	1,07
Средний антраксолит, Пршибрам (Чехия)	1592	1357	н. ф.	77	100	0,39	0,83
Высший антраксолит на контакте с базальтом, Митов (Чехия)	1593	1347	2687	27	44	2,40	0,11
Высший антраксолит, Митов (Чехия)	1589	1341	2677	27	35	2,60	н. д.
Высший антраксолит, Шуньга (Карелия)	1592	1348	2700	69	65	0,82	0,08
Высший антраксолит, Шуньга (Карелия)	1589	1354	2707	55	64	1,20	0,08
Графитоид, Н. Сланы (Чехия)	1581	1346	2684	36	42	2,21	0,0
Графит, Петриков (Чехия)	1580	1351	2706	14	25	0,32	0,0

Примечание. н. ф. – не фиксируется; н. д. – нет данных; ID1/IG – интенсивности в максимуме пиков.

также приводят данные определения параметра  $C(2d_{002})$ , рассчитанного по рефлексу 006, и линейную зависимость  $C(R)$  для разных энергий лазерного излучения. Для определения параметра  $C$  предложена эмпирическая формула:  $C(\text{нм}) = 0,682 - 0,11R$ . Указано, что при исследовании углеродистых веществ с включенными в структуру вещества атомами углерода с  $sp^3$ -гибридизацией параметр  $C$ , определяемый по формуле, будет занижен. Из экспериментальных данных также следует, что Рамановскую спектроскопию можно использовать в качестве инструмента для определения параметра  $L_c$  – толщины кристаллитов:  $L_c(\text{нм}) = 10 + 10/(1,05 - R)$ . Это уравнение для любых длин волн лазерного излучения выведено при сопоставлении данных РГ и РС. Расщепление линии S2 на два пика при появлении 3D-фазы осложняет определение параметра  $L_a$  путем измерения полуширины этой линии, поскольку ошибка может превышать 10 % из-за неопределенности в исходной, для 2D-фазы, полуширине.

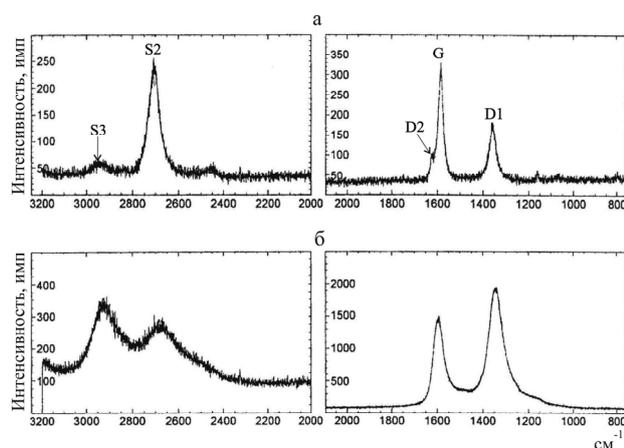


Рис. 9. Рамановские спектры [Jehlička, Beny, 1999]: а – графита (Петриков, Чехия), б – высшего антраксолита (Митов, Чехия)

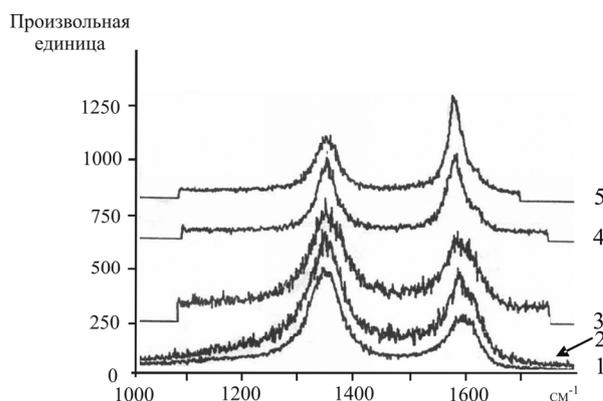


Рис. 10. Спектры высшего антраксолита, термообработанного в инертной атмосфере. Шуньга. Кривые смещены по вертикальной оси [Холодkevич, Пoборчий, 1994]:

1 – 20 °C, 2 – 500 °C, 3 – 1000 °C, 4 – 2000 °C, 5 – 2700 °C

В спектрах антраксолитов всегда присутствуют линии дефектов (рис. 8–10). Спектры низшего и среднего антраксолитов отличаются незначительно (см. рис. 8): у тех и других отсутствуют линии второго порядка, что свидетельствует о слабой структурной упорядоченности битумов. Они имеют максимальные значения  $\Delta G$  и  $\Delta D$ , а отношение амплитуд двух основных линий для них составляет 0,23–0,39 (табл. 2), что указывает на присутствие небольших кластеров шестичленных (ароматических) колец с большим разнообразием дефектов, имеющих разную природу (изогнутость, дырки). На спектрах хорошо видна гетерогенность структуры высших антраксолитов (см. рис. 8, 9). G-максимум находится в области 1589–1593  $\text{cm}^{-1}$ , D1-максимум – на 1341–1354  $\text{cm}^{-1}$ , ширина линий на половине максимума около 75  $\text{cm}^{-1}$ . Положение первого максимума практически не отличается от низших антраксолитов; второй – смещен в область низких частот. Он совпадает с полосой, характерной для слабо упорядоченных природных и искусственных углеродных материалов

(например, стеклоуглерода, «луковичной» формы углерода), и интерпретируется как линия дефектов. Отношение интенсивностей ID1/IG – от 0,8 до 2,6. Судя по площади максимумов, аморфная фаза углерода преобладает. Таким образом, уровень карбонизации битумов можно оценивать по ширине линии D1.

Обращает на себя внимание различие параметров спектра для антраксолитов из одного и того же проявления (см. табл. 2), что указывает как на разный состав исходного вещества битумов (Шуньга, где условия углефикации для двух образцов, предположительно, были одинаковыми), так и на разные условия карбонизации (образцы Митова, Чехия, отобраны из зоны влияния базальтов и из тектонической зоны, где помимо теплового воздействия, вероятно, сказывалось влияние относительно более высокого давления). Отношение ID1/IG при карбонизации природных битумов сначала растет (см. табл. 2) – вплоть до высших антраксолитов (Митов), а затем, при переходе к скрытокристаллическому графиту, падает. Эти изменения находятся в обратной корреляционной зависимости [Beny, Jehlička, 1991] от размера ароматических слоев ( $L_a$ ):  $ID1/IG = C(\lambda)/L_a$ , где  $C = 4,4$  нм (при  $\lambda = 515,5$  нм).

По данным С. В. Холодкевича и В. В. Поборчия [1994], на спектре комбинационного рассеяния высшего антраксолита месторождения Шуньга максимум с частотой  $1590\text{ см}^{-1}$  со стороны высоких частот имеет перегиб, фиксирующий полосу с частотой около  $1620\text{ см}^{-1}$ . На этом основании было высказано предположение о присутствии в молекулярной структуре интеркалированных элементов графита, т. е. можно говорить о том, что гетероатомы S и N, входящие в состав битума, частично химически связаны с углеродом. При термообработке высшего антраксолита до  $2700\text{ °C}$  полоса  $1620\text{ см}^{-1}$  практически исчезает, что, вероятно, указывает на разрушение химических связей углерода с S и N.

Ширина обоих максимумов при термообработке существенно уменьшается; меняется и отношение интенсивностей основных полос (см. рис. 10). При этом заметные изменения фиксируются лишь при температуре около  $1000\text{ °C}$ , т. е. когда начинает уменьшаться величина  $L_c$ . При  $2000\text{ °C}$  интенсивности линий становятся примерно близкими (по амплитуде и площади); при дальнейшем повышении температуры высокочастотная полоса становится преобладающей, а ее ширина значительно уменьшается. Процесс частичной графитизации при нагревании антраксолита до  $2700\text{ °C}$  идет в приповерхностных участках образца.

Эта особенность объясняется тем, что в объеме образца разрушение и объединение глобул затруднены из-за их плотной упаковки, в то время как на поверхности связи между молекулами более слабые.

### **Определение условий углефикации органического вещества**

Рамановские спектры фиксируют трансформацию ОВ в широком диапазоне изменений факторов метаморфизма. Предполагается, что процессы графитизации невозвратные при снижении уровня метаморфизирующих факторов (хотя и отсутствуют работы, подтверждающие такое предположение), т. е. степень преобразования ОВ рассматривается как индикатор пиковых условий метаморфического цикла. Подобные условия классифицируют как зоны метаморфизма, устанавливаемые при изучении минералов-индикаторов с широкими интервалами РТ-стабильности (например, хлорита, биотита, граната и др.), реже путем расчета термодинамических данных. Корреляция между значениями  $d_{002}$  и максимальной температурой метаморфизма ОВ установлена в работе [Rietmeijer, Mackinnon, 1985] для  $T < 400\text{ °C}$ ; в работе [Wada et al., 1994] выявлена линейная корреляция между степенью графитизации ОВ, установленной по данным РГ, и температурой метаморфизма для интервала  $300\text{--}600\text{ °C}$ .

Первая работа, в которой дан систематический анализ возможности использования РС при изучении природного ОВ (от керогенов до графитов), находящегося в разных зонах метаморфизма, вышла в 1991 г. [Pasteris, Wopenka, 1991]. Затем эти же авторы опубликовали более детальные данные по существенно более широкому классу природных ОВ [Wopenka, Pasteris, 1993]. Наряду с РС приведены сравнительные данные, полученные РГ и ТЭМ. Спектры получены на 24 образцах, включающих кероген, уголь, графит, а также «шунгит-2» и лидит месторождения Шуньга. Для сравнения степени углефикации ОВ использовались следующие параметры: положение G-, D1- и S-максимумов, их ширина на половине максимума, отношение интенсивностей пиков ID1/IG, взятых в максимумах пиков (i),  $ID1/(ID1 + IG)$  – по площади пиков (a). Измерения проведены с Ar-лазером, мощность излучения которого на поверхности образцов составляла  $1\text{--}15$  мВт. Для исключения эффектов преобразования ОВ под воздействием тепла излучения лазера порошковые образцы помещали на фольгу из золота, которая служила в качестве теплоотвода. Показано, что степень углефикации ОВ (степень кристалличности и метамор-

Таблица 3. Основные параметры спектров ОБ шунгита и лидита, Шуньгское месторождение метасапепелитов (Карелия) [Pasteris, Wopenka, 1991]

Образец	Фашия метаморфизма	$\lambda_{D1}, \text{cm}^{-1}$	$\lambda_{G}, \text{cm}^{-1}$	$\Delta D1, \text{cm}^{-1}$	$\Delta G, \text{cm}^{-1}$	ID1/IG, (i)	ID1/IG, (a)	ID1/(ID1 + IG) (a)	$L_a, \text{nm}$
Sh-2	Хлоритовая	1350	1591	76	70	1,49	1,94	0,66	0,4
Sh-1	Хлоритовая	1352	1577	47	38	1,00	0,97	0,49	0,34

физма) наиболее адекватно отражают параметры ID1/IG,  $\Delta G$ . К сожалению, аналитические материалы получены для объектов разного генезиса, и потому не выведены количественные зависимости значений параметров спектроскопии от температуры и давления внешней среды. Исключением являются графики зависимости  $L_a$  и ID1/(ID1 + IG), построенные по опубликованным данным разных авторов, т. е. впервые поставлена проблема калибровки возможных уравнений связи этих параметров с условиями метаморфизма. Отмечено, что степень кристалличности ОБ помимо общих факторов метаморфизма зависит от типа вмещающей ОБ среды. Этот вывод сделан (табл. 3) при сопоставлении шуньгского шунгита (Sh-2) и лидита (Sh-1).

В работе Т. Юи с соавт. [Yui et al., 1996] приведены Рамановские спектры для образцов ОБ (о. Тайвань), отобранных из разных зон метаморфизма (рис. 11). Использовался Аг-лазер с длиной волны излучения 514,5 нм, мощность лазера на поверхности образцов составляла менее 5 мВт. В спектрах второго порядка для ОБ, находящегося в зоне развития цеолитовой, пренит-пумпеллиитовой и начальной зеленосланцевой (хлоритовой) фаций метаморфизма, слабо проявляется S1-пик.

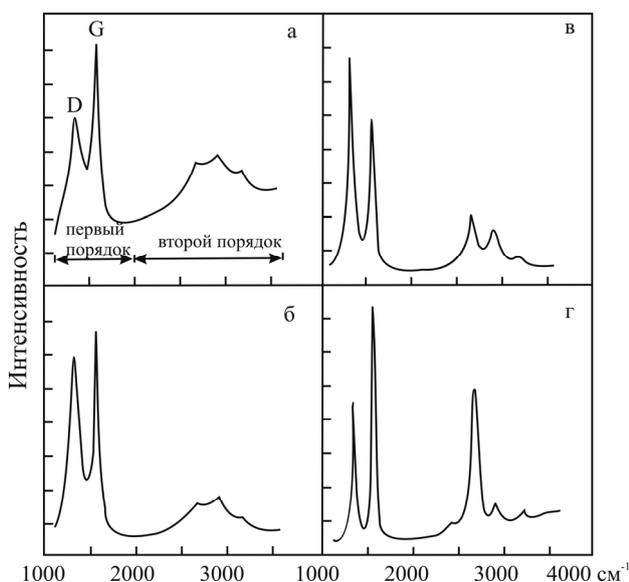


Рис. 11. Рамановские спектры ОБ из пород разных фаций метаморфизма [Yui et al., 1996]:

а – цеолитовая, б – пренит-пумпеллиитовая, в – зеленосланцевая (хлоритовая), г – зеленосланцевая (биотитовая)

При повышении степени метаморфизма положение G-максимума сдвигается от  $1601 \text{ cm}^{-1}$  к  $1575 \text{ cm}^{-1}$ , а изменения в положении D1-максимума при этом не имеют выраженной направленности.  $\Delta G$  и  $\Delta D1$  постепенно уменьшаются с повышением степени метаморфизма, однако наиболее резкие изменения наблюдаются на этапе от цеолитовой к зеленосланцевой стадии (рис. 12). В этом же интервале происходят основные изменения отношений интенсивностей главных линий спектра, рассчитанных по площади и по максимумам пиков, а также отношений  $\Delta G/\Delta D1$  (табл. 4).

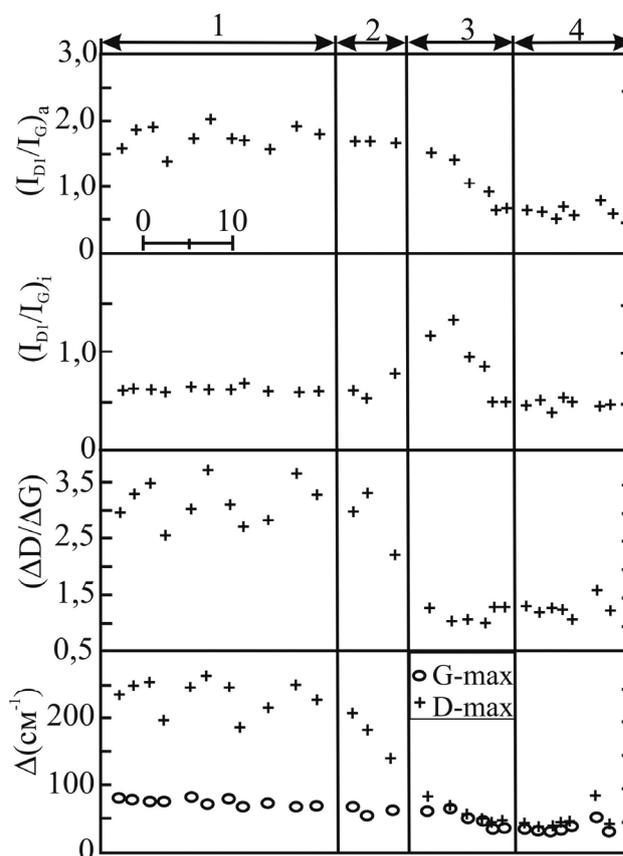


Рис. 12. Зависимость основных параметров Рамановских спектров от степени метаморфизма ОБ [Yui et al., 1996]:

(ID1/IG)<sub>a</sub> – отношение площади основных пиков, (ID1/IG)<sub>i</sub> – отношение интенсивностей пиков в максимуме, ( $\Delta D1/\Delta G$ ) – отношение ширины пиков на половине максимума,  $\Delta(\text{cm}^{-1})$  – ширина максимума на половине высоты. Фашии: 1 – цеолитовая, 2 – пренит-пумпеллиитовая, 3 – зеленосланцевая (хлоритовая), 4 – биотитовая

Таблица 4. Вариации основных параметров РС ОВ для разных фаций метаморфизма (о. Тайвань, северный профиль) [Yui et al., 1996]

Фация метаморфизма	$\lambda_{D1}, \text{cm}^{-1}$	$\lambda_{G}, \text{cm}^{-1}$	$\Delta D1, \text{cm}^{-1}$	$\Delta G, \text{cm}^{-1}$	$(ID1/IG)_i$	$(ID1/IG)_a$
Цеолитовая	1346–1355	1592–1598	187–266	68–81	0,61–0,72	1,40–2,01
Пренит-пумпеллиитовая	1342–1347	1595–1601	144–209	55–69	0,57–0,82	1,70–1,72
Зеленосланцевая	1347–1353	1577–1593	49–87	36–65	0,53–1,37	0,70–1,56

Очень важные сведения по применению РС для определения условий углефикации ОВ получены в исследовании О. Бейссака и др. [Beysac et al., 2002a, b; 2003a, b]. В работе [Beysac et al., 2003b] на примере разреза Западных Альп (массив Schistes Lustres) изучена графитизация углеродистого вещества 12 образцов (механизм трансформации) в условиях высокобарического метаморфизма с повышением давления и температуры: от низших фаций голубых сланцев (13 кбар, 330 °С) до эклогитов (20 кбар, 500 °С; лазер Ar, 514,5 нм, мощность на поверхности образца 1–4 мВт, время набора спектра 20–300 с, осреднение спектров по 10–15 измерениям). Природные образцы изучали, помещая тонкие срезы, отполированные алмазной пастой с крупностью зерна 1 мкм, на стеклянную подложку. Углеродистое вещество в черных сланцах относится к водорослевому типу керогена (II), его содержание в породах менее 1 % вес. Оно состоит из смеси двух фаз: микропористой и подобной луковичным структурам; оба типа вещества являются неграфитизирующимися при воздействии тепла в условиях нормального давления. Гетерогенность состава и микроструктуры углеродистого вещества объясняется авторами работы тем, что предшественники ОВ были разными и по происхождению, и по составу. Структура и микротекстура микропористого вещества весьма близка к коксу, получаемому из сахарозы или метаантрацита [Rouzaud, 1988]; вещество с луковичной структурой ранее было описано в работе [Buseck et al., 1985; Buseck, Huang, 1985] и, вероятно, является обычным для метаосадков морского происхождения, находящихся на низких стадиях метаморфизма. Подобные концентрические образования очень похожи на микроструктуру сажи, получаемой при термальном разложении углеводородов. Так как, по мнению авторов, происхождение пород является морским, то первый тип углеродистого вещества происходит от водорослевого керогена, а вещество с концентрической микротекстурой образовано из углеводородов, генерация которых, возможно, шла в диагенезе, а их миграция была затруднена из-за низкой проницаемости осадков. В спектрах второго порядка слабо преобразованного углеродистого вещества видны (рис. 13) две широкие линии около 2700  $\text{cm}^{-1}$  (S2) и 2900  $\text{cm}^{-1}$  (S3).

При увеличении степени метаморфизма интенсивность линии S2 растет по отношению к линии S3, она становится сначала асимметричной, а затем расщепляется на две, при этом линия S3 исчезает практически полностью в условиях наиболее высокой стадии метаморфизма (как и линии D1 и D2). С повышением факторов метаморфизма микропористый материал постепенно трансформируется в трехмерный графит, проходя стадию формирования макропор. В этом случае графитизация в основном идет на стенках пор по мере увеличения их размера. Концентрическое (луковичное) вещество графитизируется в участках, где радиус кривизны максимальный, т. е. на внешних частях колец.

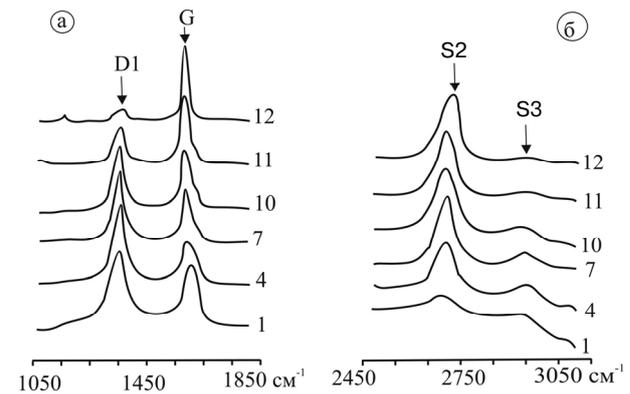


Рис. 13. Линии первого (а) и второго (б) порядка Рамановских спектров, полученных на образцах из разных фаций метаморфизма – от зеленосланцевой (1) до эклогитовой (12). Зап. Альпы. Лазер Ar, 514,5 нм [Beysac et al., 2002b]

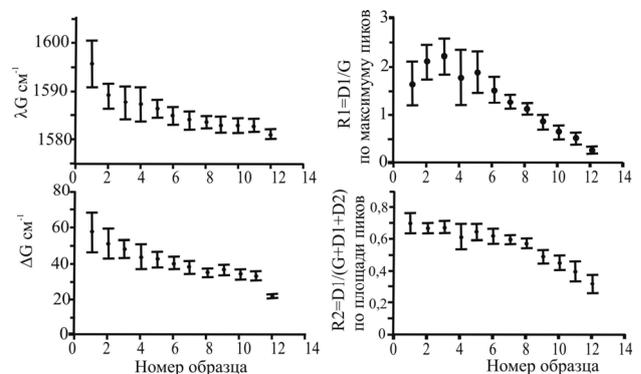


Рис. 14. Основные параметры Рамановских спектров образцов разных фаций метаморфизма – от зеленосланцевой до эклогитовой. Лазер Ar (514,5 нм) [Beysac et al., 2002b]

В качестве индикатора метаморфических преобразований углеродистого вещества использовались в основном параметры Рамановских спектров первого порядка (рис. 14). Отмеченная гетерогенность углеродистого вещества проявляется в виде дисперсии измеряемых параметров (на рис. 14 указаны стандартные отклонения  $\pm\sigma$ ), она особенно заметна для образцов из зон с низкой степенью метаморфизма. С ростом преобразования максимум G-линии сдвигается от  $\approx 1590$  к  $\approx 1580$   $\text{см}^{-1}$ , его ширина меняется от  $\approx 55$  до  $\approx 20$   $\text{см}^{-1}$ . В то же время относительный вклад D1-линии уменьшается<sup>1</sup>. Отношение R1 имеет максимум для образца № 3, в то время как отношение R2 плавно уменьшается во всем диапазоне условий метаморфизма. Аналогичные изменения R1 отмечены в работе [Deurbergue et al., 1987] при изучении графитизации синтетических коксов под воздействием только тепловой обработки. Параметр R2 изменяется в узком интервале ( $\approx 0,6$ – $0,7$ ) для образцов № 1–7 (отражая в основном повышение давления от 13 до 19 кбар и в меньшей степени рост температуры от 330 до 370 °С), в то время как для образцов 8–12 – от  $\approx 0,6$  до  $\approx 0,3$ , фиксируя в основном влияние температуры от 370 °С до 500 °С и, в меньшей степени, давления – от 19 до 20 кбар. На этом основании авторы считают данный параметр более удобным для наблюдения за структурными преобразованиями углеродистого вещества. Однако, как будет показано далее, они не учитывают нелинейность параметра R1 (наличие максимума) для структур с малыми значениями  $L_a$  (менее 2 нм), что также сказывается, хотя и в меньшей степени, на отношениях R2. В ряду образцов 1–7, по данным ТЭМ, идет постепенный рост диаметра графеновых слоев и их количества в пачках. Однако в этих образцах значительного изменения микроструктуры углеродистого вещества не происходит, обе фазы вещества сохраняются, несколько модифицируясь к образцу 7. Во второй части образцов (8–12) идут значительные изменения обеих фаз с последующим появлением графитовых чешуек. В упомянутой работе [Deurbergue et al., 1987] была установлена корреляция между значениями  $L_a$ , измеренными методом ТЭМ, и различными параметрами Рамановской спектроскопии для синтетических коксов. Однако для гетерогенных углеродистых веществ, которые изучались в эксперименте, такую корреля-

<sup>1</sup> Измерялись отношения интенсивностей линий R1 по высоте максимумов (i) и R2 – по площади максимумов (a), а также R3 = S2 / (S1+S2). Средние значения параметров определены путем измерений по нескольким точкам; гетерогенность структуры ОВ оценивалась величиной стандартного отклонения.

цию установить невозможно. Степень структурной организации ОВ главным образом чувствительна к изменениям температуры (при высоком давлении и низких градиентах температуры). Взаимодополнение методов электронной дифракции, ТЭМ и Рамановской спектроскопии хорошо иллюстрируется также и тем, что появление рефлекса hk в образцах 11, 12, обусловленное развитием графитовой фазы, находит отклик в расщеплении линии S2 Рамановских спектров, хотя размер кристаллитов графита не более 1 мкм. Это подтверждается и тем, что линия D1 в этих образцах не пропадает.

В работе [Beysac et al., 2002a] проведен анализ Рамановских спектров еще по двум разрезам, в которых представлены породы из различных зон метаморфизма с высокими показателями давления (о. Тинос, Греция; Санбагава, о. Шикоку, Япония), и по отдельным образцам из зон со средним и низким давлением, отобранным из разных районов (Альпы, Ю. Испания, Марокко, Франция). Для всех образцов тщательно проведен анализ литологического состава и определен генезис ОВ. Большинство образцов относится к первичноглинистым породам, несколько – к мраморам, один образец представлен антрацитом. При интерпретации данных РС предполагалось, что влияние литологического состава пород на уровень графитизации ОВ было одинаковым для всех образцов. Образцы предварительно были изучены методами РГ и ТЭМ. Как и в первом исследовании, наблюдение спектров проведено на обычных петрографических шлифах, что позволяло тщательно подбирать место анализа, учитывать текстурные соотношения ОВ и вмещающей матрицы, контролировать ориентацию включений ОВ по отношению к падающему излучению лазера, что очень важно при наблюдениях хорошо раскристаллизованных графитов из-за их сильной анизотропии. Шлифы изготавливались из срезов перпендикулярно сланцеватости. Обращалось внимание на возможное повреждение включений ОВ при полировке шлифов.

Спектры образцов существенно различаются между собой, отражая условия метаморфизма. На спектрах образцов Зап. Альп из пумпеллиитовой подзоны хлоритовой зоны преобладает линия D1 с  $\Delta D = 60$   $\text{см}^{-1}$ , широкая линия G с максимумом при  $1595$ – $1600$   $\text{см}^{-1}$ , имеющая заметное «плечо» – линию D2. Спектры аналогичны полученным в уже упомянутых работах [Wopenka, Pasteris, 1993; Yui et al., 1996] и представляющим зеленосланцевые фации метаморфизма. В спектрах образцов из зон с самыми низкими уровнями метаморфизма видно не-

большое «плечо» с длинноволновой стороны линии D1 в районе  $1150\text{--}1200\text{ см}^{-1}$  (линия D3). С увеличением РТ-условий линия G смещается от  $1600$  к  $1580\text{ см}^{-1}$  (реальный сдвиг линии – от  $1590$  к  $1580\text{ см}^{-1}$ , если учесть наложение линии D2), линии D1 и D2 уменьшаются относительно линии G, которая при этом становится более узкой (от  $55$  до  $20\text{ см}^{-1}$ ). Линия D3 отсутствует на образцах, испытавших воздействие температуры более  $400\text{--}450\text{ }^\circ\text{C}$ . Линии D1 и D2 заметны для всех образцов, исключая два из них с самым высоким уровнем метаморфизма. Присутствие этих линий свидетельствует о том, что размеры кристаллитов меньше нескольких микрометров. В образцах, спектры которых не содержат этих линий, кристаллиты графита существенно больше за счет трансформации ОВ в твердом состоянии и в экстремальных условиях (ультравысокое давление либо условия гранулитовых фаций). Подобные совершенные спектры редки и характерны для графитов, образованных из высокотемпературных флюидов, как, например, графиты Шри-Ланки. Параметры R1 и R2 в ряду метаморфизма ОВ меняются от  $2,2$  до  $0,2$  и от  $0,7$  до  $0,3$  соответственно. Изменения R2 практически отсутствуют для пумпеллитсодержащих образцов хлоритовой зоны. Они минимальны для образцов биотитовой зоны метаморфизма. Основной интервал изменений параметра R2 и  $\Delta G$  приходится на хлоритовую (без пумпеллита) и гранатовую зоны.

Образцы из пояса Санбагава – морские метapelиты мелового периода, представляют хлоритовую, гранатовую и биотитовую зоны. Хлоритовая зона подразделяется на пумпеллитсодержащую и не содержащую пумпеллит субзоны (рис. 15), в которых РТ-условия оцениваются как  $P = 6$  кбар,  $T = 330\text{ }^\circ\text{C}$ . В гранатовой зоне  $P = 8$  кбар,  $T = 440\text{ }^\circ\text{C}$ , биотитовая зона подразделяется на альбит-биотитовую и олигоклаз-биотитовую подзоны с условиями:  $8\text{--}9,5$  кбар,  $530\text{ }^\circ\text{C}$  и  $10$  кбар,  $610\text{ }^\circ\text{C}$ . Образцы из пумпеллитсодержащей подзоны хлоритовой зоны имеют  $\Delta G = 50\text{--}55\text{ см}^{-1}$ , максимум G-линии  $1590\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ ; R1 от  $1,3$  до  $2,1$  и R2 от  $0,6$  до  $0,7$ . При повышении степени метаморфизма параметры меняются аналогично тем, которые получены для Зап. Альп. Однако основные изменения R2 и  $\Delta G$  наблюдаются в хлоритовой (без пумпеллита) и в гранатовой зонах.

Изменение R1 и R2 для двух поясов (Зап. Альпы и Синбагава) показывает, что на начальной стадии метаморфизма параметр R1 соответственно равен  $1,3$  и  $1,3\text{--}1,4$ , т. е. близок к значениям, полученным для образцов, испытавших более высокие метаморфические преобразования. В то же время соответствующие значения R2 (по площади пиков) очень большие: в первых образцах D1-линия широкая, но ее интенсивность относительно низкая. Как уже упоминалось, аналогичные изменения D1/G отмечены в работе [Deurbergue et al., 1987] об изучении графитизации синтетических коксов при их тепловой обработке, и потому авторы работы [Beysac et al., 2002a] считают этот параметр более удобным для изучения процессов графитизации ОВ.

Образцы о. Тинос (Греция) по степени метаморфизма представляют ряд от фации голубых сланцев до эклогитовой ( $14$  кбар,  $530\text{ }^\circ\text{C}$ ) с контрастным ретроградным метаморфизмом при высоком давлении и низкой температуре, а образцы Пелопоннеса метаморфизованы в разных условиях, но при высоком давлении и низких геотермических градиентах. Это также метapelиты, вероятно, морского происхождения. Отдельные образцы, представляющие широкую географию, метаморфизованы в условиях низкого и среднего давления. В целом исследованные образцы из разных регионов представляют основные типы метаморфизма с геотермическими градиентами от  $40\text{ }^\circ\text{C}/\text{км}^{-1}$  до  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{км}^{-1}$ . Данные по о. Тинос и по другим регионам аналогичны тем, которые получены по наиболее представительным выборкам Зап. Альп и Японии. Параметр R3, как и R2, при повышении степени метаморфизма падает (рис. 16) вследст-

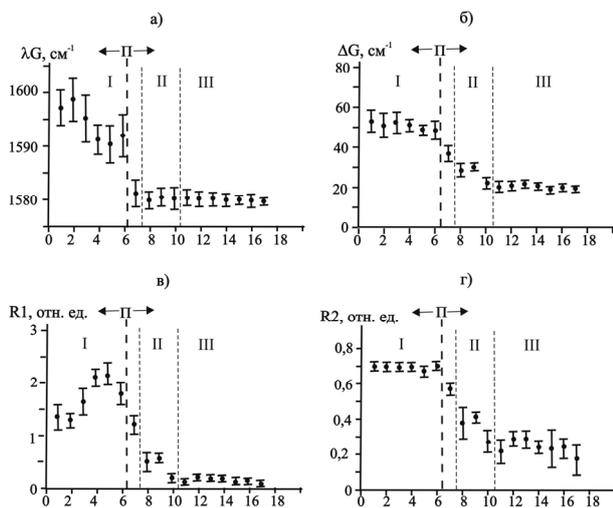


Рис. 15. Изменение параметров по профилю, заданному через различные зоны метаморфизма. Япония, р. Асеми, о. Шикоку [Beysac et al., 2002a]:

I, II, III соответственно – хлоритовая, гранатовая и биотитовая зоны метаморфизма; ←П→ – в породах присутствует пумпеллит; П→ – в породах отсутствует пумпеллит; по оси X – точки на профиле; R1 рассчитано по интенсивности линий в максимуме; R2 рассчитано по площади соответствующих линий

вие прогрессивного уменьшения интенсивности линии S2, но с меньшей скоростью, чем R2, т. е. это менее чувствительный параметр. На рис. 16 данные четко делятся на две части – спектры с расщеплением линии S2 и без ее расщепления. Расщепление линии S2 наблюдается у всех образцов, испытавших воздействие температуры более 500 °С.

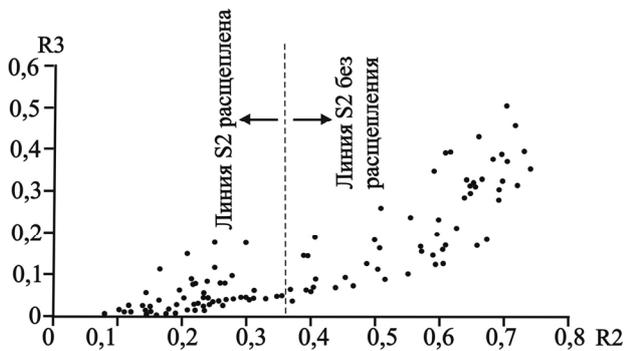


Рис. 16. Корреляционная связь между R2 и R3 [Beyssac et al., 2002a]

Таким образом, показано, что степень структурной организации ОВ весьма чувствительна к любым изменениям условий метаморфизма. Структура ОВ определяется максимумами РТ-факторов и не зависит от проявления ретроградных процессов, т. е. она действительно фиксирует предельные условия метаморфизма. Это объясняется необратимым удалением различных газов в процессе полимеризации ОВ, а также высокими энергиями ароматических связей углерода. В работе [Beyssac et al., 2002a] выведена эмпирическая линейная зависимость между параметром R2 и максимальной температурой метаморфизма ОВ для интервала 330–650 °С (рис. 17).

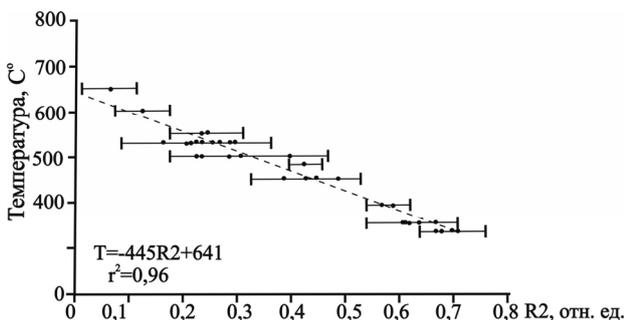


Рис. 17. Корреляционная связь между R2 и T °С для диапазона 330–650 °С. Лазер Ar 514,5 нм [Beyssac et al., 2002a]

Ниже 330 °С R2 практически постоянное (0,7–0,8), т. е. для ОВ с плохой структурной организацией параметр R2 использовать не сле-

дует, поскольку домены для когерентного расщепления, представленные ароматическими кластерами, слишком малы. При температуре выше 650 °С ОВ в основном состоит из трехмерных структур графита, и R2 также становится практически постоянным (<0,05), фиксируя предельные возможности использования этого параметра. Экспериментальная работа [Beyssac et al., 2002a] позволила также выявить эффекты, связанные с гетерогенностью ОВ (различные предшественники, анизотропия, влияние минерального матрикса, давления). Гетерогенность ОВ в одном образце обусловлена присутствием микропористого ОВ и луковичных структур, как это было показано в исследовании [Beyssac et al., 2002b]. Максимальная дисперсия R2 из-за гетерогенности состава ОВ равна ±0,08, что соответствует вариациям температуры ±36 °С. Для всего диапазона температур (330–650 °С) максимальная ошибка составляет ±50 °С. Вероятно, более тщательное статистическое исследование не приведет к уменьшению ошибки, из-за неопределенности в значениях РТ-условий (погрешность калибровки), а также из-за наличия гетерогенности состава ОВ в породах. Сопоставление данных работ [Beyssac et al., 2002b] и [Wopenka, Pasteris, 1993] показывает, что вклад D2-линии в параметр R2 незначителен. Точность определения температуры методом Рамановской спектроскопии не уступает точности традиционного метода с использованием минеральной термобарометрии. В отличие от последнего метода данные РС не зависят от ретроградных процессов, а минеральные ассоциации при этом могут меняться. Следовательно, РС является хорошим дополнением к традиционным методам термобарометрии, поскольку позволяет расшифровывать сложную историю развития региона.

В свою очередь, не наблюдается прямой корреляционной связи R2 с давлением. Она очевидна, когда сопоставляются образцы из зон с разным давлением, и проявляется в виде скачков функции R2(P). В работе [Beyssac et al., 2002a] получены сравнительные данные по образцам, находящимся в зонах активной тектоники. Оказалось, что существенные вариации параметров для таких образцов отсутствуют.

Исследование [Beyssac et al., 2003a] подтверждает основные выводы авторов, сделанные ранее. Работа выполнена путем карбонизации антрацита (бассейн Cevennes, Франция, стадия углефикации низкая –  $R_{\text{мин}} \approx 1\%$ ,  $R_{\text{макс}} \approx 3\%$ ,  $(\text{H/C})_{\text{ат}} = 0,44$ ,  $(\text{O/C})_{\text{ат}} = 0,02$ ,  $(\text{N/C})_{\text{ат}} = 0,11$ ), синтетического кокса, полученного из антрацена

и сахарозы. Условия карбонизации: диапазон температур от 1273К до 1473К, давление до 8 ГПа, в сухом виде и в присутствии воды. В частности, получена зависимость  $R1(P)$  (рис. 18), которая фиксирует нелинейный характер структурной организации вещества не только при тепловой обработке исходных материалов, но и при увеличении давления, что характерно для неграфитирующихся веществ, обладающих гетерогенной структурой, в частности, микропористой текстурой. То есть  $R1$  более точно и контрастно отражает структурные преобразования ОВ, а нелинейный характер зависимости  $R1(T)$  и  $R1(P)$  на практике не может служить препятствием для использования параметра  $R1^1$ .

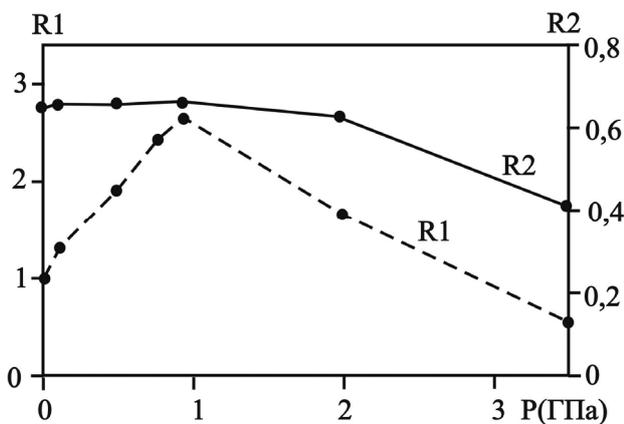


Рис. 18. Зависимость  $R1$  (интенсивности пиков в максимуме) и  $R2$  (интенсивности по площади пиков) от давления в эксперименте с углем.  $T = 1273\text{K}$ , длительность эксперимента 95 часов [Beyssac et al., 2003a]

В работе Я. Ехлички с соавт. [Jehlička, Rouzaud, 2000] приведены примеры Рамановских спектров твердых битумов и керогенов из разных зон метаморфизма (см. рис. 8). Так, низший антраксолит Клечани показывает слабую структурную организацию: G-линия с максимумом при  $1600\text{ см}^{-1}$  широкая, отношение площади линий  $ID1/IG$  и их интенсивностей относительно низкие (1,42 и 0,69), отношение  $R2$  высокое (около 2,1), а спектральные линии второго порядка практически не выделяются. Данные исследования керогена, находящегося на биотитовой стадии метаморфизма, показывают, что его структурное состояние резко отличается от битума. ОВ керогена имеет высокую степень упорядочивания: четко разделенные узкие

максимумы при  $1350$  и  $1580\text{ см}^{-1}$ , дополнительная линия при  $1618\text{ см}^{-1}$ ,  $R1(s) = 1,70$ ; в спектре второго порядка присутствует интенсивный S1-пик при  $2700\text{ см}^{-1}$  и два слабых овертона при  $2930$  и  $3220\text{ см}^{-1}$ ,  $R1(a) = 1,24$ . Спектр высшего антраксолита Збечно имеет характерные линии дефектов  $1210$ ,  $1340$  и  $1530\text{ см}^{-1}$ , в спектре второго порядка – линии  $2674$ ,  $2930$  и  $3140\text{ см}^{-1}$ ,  $R1(a)$  относительно высокое (1,80). Кероген Збечно преобразован в условиях хлоритовой фации метаморфизма, для него  $R1 = 1,79$ . Следовательно, высший антраксолит Збечно по структурной организации практически не отличается от керогена.

В залежах метасапропелитов палеопротерозоя Онежской структуры известны признаки развития активных флюидодинамических процессов. Это каналы разгрузки углеводородов под давлением в виде субвертикальных зон повышенной трещиноватости. На поверхности естественных обнажений метасапропелитов они выделяются интенсивным черным цветом. Изотопный состав углерода, определенный в каналах разгрузки (высшие антраксолиты), близок к таковому в обломках вмещающей породы (кероген) в пределах одного участка, т. е. источником углеводородов действительно служил кероген вмещающих сапропелитов, следовательно, и для керогена, и для антраксолита факторы регионального метаморфизма были тождественны. Параметры Рамановской спектроскопии антраксолитов и остаточного керогена, входящего в обломки, существенно отличаются (табл. 5): у них разная молекулярная структура, количество дефектов в краевых частях графеновых слоев, в том числе связанных с гетероатомами. Очевидно, что различия в структурной организации керогенов и битумов региональный метаморфизм не затушевывает, а значит, РС может использоваться для их идентификации и классификации.

Таблица 5. Основные параметры Рамановской спектроскопии миграционного вещества и керогена (участок Подсосонье, Онежская структура)

Образец	$\Delta G, \text{ см}^{-1}$	$\Delta D1, \text{ см}^{-1}$	$\Delta D1/\Delta G$	R1	ID2/IG	ID3/IG
Антраксолит	59,2	66,2	1,10	1,6	0	0,03
Кероген	36,2	40,7	1,12	1,2	0,2	0

О. Бейссак с соавторами еще на одном примере (Непал, Гималаи) продемонстрировали успешное применение Рамановской спектроскопии при определении условий метаморфизма ОВ [Beyssac et al., 2004]. Для определения температуры углефикации использовался параметр  $R2$  и линейное уравнение

<sup>1</sup> Нелинейность функций  $R1(T)$  и  $R1(P)$  определяется нелинейным характером изменения основных параметров молекулярной структуры ОВ при углефикации, что отражено в многочисленных работах [Касаточкин, 1969; Сюняев, 1980; Beny-Bassez, Rouzaud, 1985; Khavari-Khorosani, Michelsen, 1993 и др.].

ние (см. рис. 17), выведенное ранее [Beyssac et al., 2002a]. Условия измерения прежние. На каждом образце регистрировались 6–17 спектров для сглаживания эффектов, обусловленных гетерогенностью ОВ. Ошибка определения температуры (стандартное отклонение параметра R2) составляет  $\pm 15$  °С, однако общая ошибка составляет  $\pm 50$  °С. Указаны причины погрешности определения температуры: структурная гетерогенность ОВ, связанная с генетическими особенностями предшественников, и обусловленные ею методические ошибки; неравномерная углефикация ОВ из-за влияния эффектов сдавливания, вмещающих минералов; погрешности калибровки при выводе эмпирического уравнения (необходимо получать коэффициенты отдельно для каждой территории).

Г. Рантитш и др. [Rantitsch et al., 2004] изучили ОВ позднего карбона из Граувакковой зоны Восточных Альп. ОВ представлено витринитом и жильными (миграционными) формами. По микротекстурному признаку выделено два типа вещества: вытянутые кольцеобразные и полигональные или протяженные кластеры ароматических слоев. Образцы (всего 31) были отобраны из естественных обнажений и музейных коллекций. Применялись методы исследования: ТЭМ, РГ, поляризационная оптическая микроскопия, атомно-силовая микроскопия и РС. Все образцы содержат высокопреобразованное, анизотропное ОВ,  $d_{002}$  находится в диапазоне 0,33–0,38 нм. Исследовано ОВ, экстрагированное из образцов химическим методом. Лазер Nd-YAG,  $\lambda = 532,2$  нм; на каждом образце фиксировалось по 10 спектров. В каждой группе ОВ по степени графитизации выделяются образцы, у которых линия S1 либо имеет очевидные признаки расщепления, либо без них. Как и в исследовании [Beyssac et al., 2002a], получена линейная зависимость  $T(R2)$ :  $T(^{\circ}\text{C}) = (457 \pm 53) R2 + 648 \pm 25$ , в которой, в отличие от уравнения, приведенного на рис. 17, учтены все возможные ошибки метода. Комплекс использованных методов анализа ОВ позволил авторам воссоздать историю метаморфизма изучаемого района. Это уравнение использовано также для моделирования эволюции палеозойского покровного комплекса Грац Восточных Альп [Rantitsch et al., 2005].

В исследовании [Zeng, Wu, 2007] сопоставлены данные РС и ИК-спектроскопии при изучении керогена (средний голоцен, Китай), подвергнутого термообработке. Стадия углефикации керогена – торфяная, основной ком-

понент состава – гуминит, присутствуют также липтинит и инертинит. Диапазон температур 250–700 °С, давление 500, 1000, 1500 бар, Ar-лазер (514,5 нм) и He-Ne-лазер (632,8 нм). В качестве эталона использовался графит (Монголия). В спектре исходного керогена линии второго порядка отсутствуют, а основные линии первого порядка очень широкие (например,  $\Delta D1 = 226 \text{ см}^{-1}$ ). С ростом температуры положение G-пика сдвигается в сторону высоких значений длин волн, D-пика – в сторону более низких длин волн. Полуширина максимумов с ростом давления и температуры уменьшается, отражая рост размеров кристаллитов и уменьшение дефектности структуры. Отношение R1 уменьшается с ростом температуры не монотонно (рис. 19), функция имеет минимум при 500 °С. К сожалению, наблюдения при относительно низких температурах не проводились. Линии второго порядка в спектрах становятся различимыми начиная с 550 °С и давления 500 бар. Полуширина S-пиков с ростом температуры уменьшается; индикатором упорядочивания структуры керогена может служить отношение IS2/IG ( $\lambda_{S2} = 2707 \text{ см}^{-1}$  для графита). Отмечается, что при изменении длины волны лазера положение максимумов линии D1 и S2 меняется, т. е. параметры ID1/IG, IS2/IG не следует сравнивать для разных длин волн лазера. Параллельные наблюдения ИК-спектров исходного керогена и продуктов термообработки показали постепенное уменьшение алифатических и рост ароматических составляющих. Существенные изменения в ИК-спектрах наблюдаются при любом давлении, начиная с 500 °С.

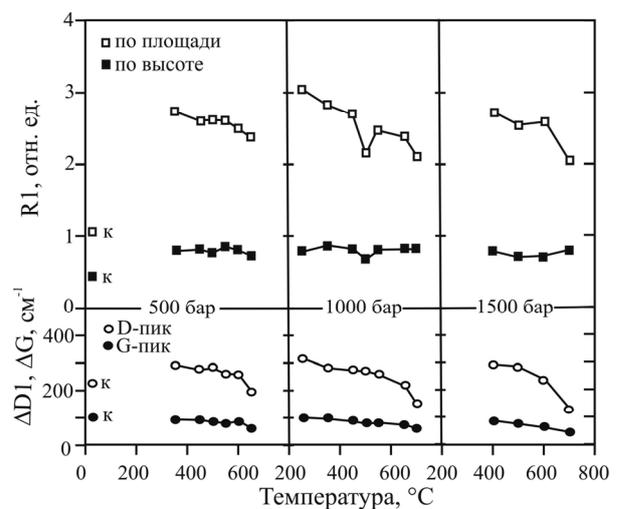


Рис. 19. Изменение основных параметров РС керогена (Китай) в зависимости от температуры и давления (к – начальное состояние керогена). Лазер He-Ne, 632,8 нм [Zeng, Wu, 2007]

Е. Куирико с соавт. [Quirico et al., 2009] методом РС изучили ОВ хондритов и углей, находящихся на разных стадиях углефикации ( $R_{\text{макс}}$  от 0,3 до 8,9 %, Н/С от 0,904 до 0,04). ОВ хондритов по Н/С- и О/С-параметрам подобно углям с низким уровнем метаморфизма, но отличается от них молекулярной структурой и геохимическими характеристиками. Показано, что плохо упорядоченные углеродистые вещества при температуре менее 300 °С дают Рамановские спектры, определяемые не только температурой углефикации, но и составом исходного ОВ, давлением, изолированностью условий преобразования, длительностью процессов и каталитическим влиянием вмещающих минералов. То есть при рассмотрении проблемы использования РС в качестве геотермометра необходима калибровка с использованием минералогических критериев, как это сделано в работах О. Бейссака и др. [Beysac et al., 2002a, b; 2003a, b] для температурного интервала 300–650 °С. Параметры  $\Delta D1$ ,  $R1$  линейно связаны с  $R_{\text{макс}}$  и Н/С (для антрацитов коэффициент корреляции между  $\Delta D1$  и Н/С равен 0,965). При изучении плохо упорядоченных веществ ( $R_{\text{макс}} < 1\%$ ) Рамановские спектры с лучшим разрешением можно получить, используя лазер с длиной волны 244 нм.

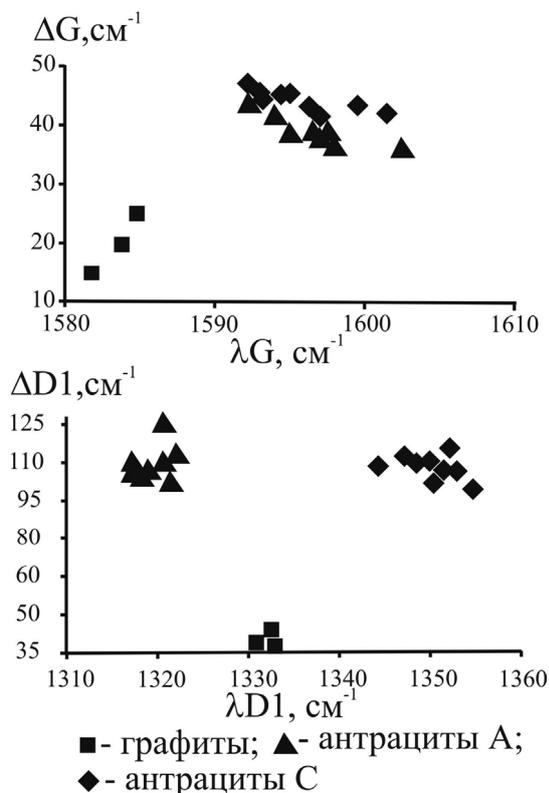


Рис. 20. Классификация антрацитов с разной степенью углефикации и графитов с использованием основных параметров РС. Лазер He-Ne, 632,8 нм [Màrques et al., 2009]

В работе [Màrques et al., 2009] изучена связь между оптическими характеристиками, химическим составом и структурой 36 образцов антрацитов из бассейнов Испании, Португалии, Перу, находящихся на поздних стадиях углефикации, а также графитов из Канады, Мозамбика, Австрии. Показано, что: а) существует сильная корреляционная связь между  $R_{\text{макс}}$  с химическим составом (содержание С, Н, атомные отношения Н/С) и со структурными параметрами, определяемыми рентгенографией; б)  $\Delta G$  линейно зависит от  $d_{002}$  (коэффициент корреляции 0,926), от  $R_{\text{макс}}$  (коэффициент корреляции 0,955) и нелинейно – от Н/С (коэффициент корреляции 0,934); в) структурная организация вещества сильно зависит от содержания водорода. Рамановские спектры антрацитов не имеют линий второго порядка, но в них присутствуют слабые линии D3 (для антрацитов С при 1503–1521  $\text{cm}^{-1}$ , для антрацитов А – 1499–1546  $\text{cm}^{-1}$ ) и D4 (соответственно 1235–1246 и 1188–1201  $\text{cm}^{-1}$ ). Антрациты А, С и графиты четко отличаются в системе координат  $\Delta D1$  и  $\lambda D1$ , но менее четко – в координатах  $\Delta G$  и  $\lambda G$  (рис. 20).

Исследование [Aoya et al., 2010] расширяет представление о возможности использования параметров РС ОВ в качестве геотермометров. Работа проведена на примере двух районов Юго-Западной Японии, где пелитовые и псаммитовые породы метаморфизованы под влиянием гранитных интрузий. Район Даймонджи сложен контактово-измененными черными сланцами и чередованием сланцев и песчаников, в меньшем объеме – кремнистых пород, известняков (юра и мел). В ореоле контактово-измененных пород по минеральным ассоциациям метапелитов выделены три зоны метаморфизма: хлоритовая ( $410 \pm 30$  °С), биотитовая и кордиеритовая (510–590 °С, 2–3 кбар). Район Касуга сложен юрским осадочным комплексом – сланцами, песчаниками, кремнистыми и карбонатными породами. Максимальные температуры метаморфизма пород оцениваются в 630–680 °С. Получены многочисленные экспериментальные данные по общим вопросам методики наблюдений и обработки данных РС (спектрометр Omega XR, лазер Nd-YAG, 532 нм, мощность на поверхности образца 3 мВт), которые потенциально могут оказать влияние на точность определения температуры: способ подготовки образцов (шлифы или полированные ступенчатые пробы); кратность увеличения микроскопа (x50 или x100), апертура (0,50 или 0,90), угол падения излучения лазера по отношению к кристаллографическим осям графита или анизотропным выделениям ОВ. Получены следующие данные:

а) при многократных измерениях (до 10) в одной точке образца статистическая ошибка определения отношений R2 незначительна. Однако при измерениях на одном образце, но в разных точках, фиксируется большой разброс R2, обусловленный неоднородностью метаморфизма даже в пределах одного выделения (зерна) ОВ (расхождение между минимальными и максимальными значениями R2 может достигать 0,426), т. е. при определении температуры контактового метаморфизма требуется осреднение данных по площади шлифа путем многократных измерений (в эксперименте – от 20 до 36 точек);

б) для измерений подходят как шлифы, так и полированные поверхности штучных образцов;

в) практически нет расхождений между измерениями с объективами x50 и x100, а также с различными значениями диафрагмы;

г) максимальное отклонение R2 для измерений, когда пучок лазера падает параллельно и перпендикулярно к оси С графита, составляет около 0,04 (среднее 0,03), т. е. рядовые измерения можно вести без существенной ошибки, не обращая внимания на ориентацию выделений ОВ, особенно для случаев слабо или средне раскристаллизованных его форм и большого числа наблюдений на одном образце.

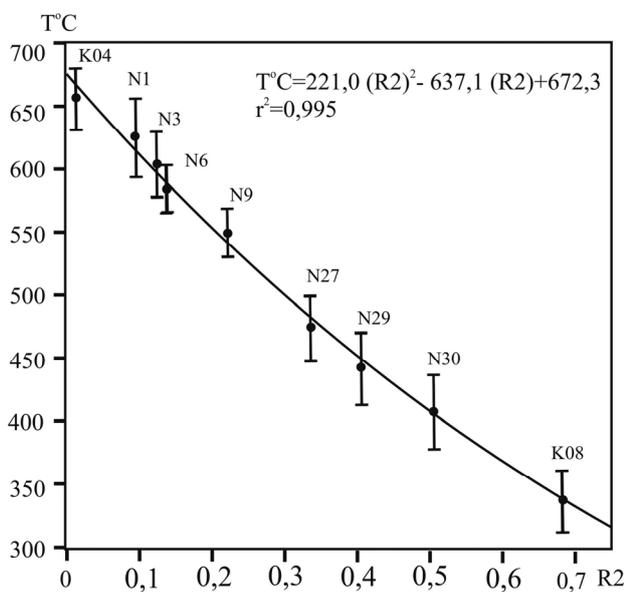


Рис. 21. Калибровочный график функции T(R2) для зон контактового метаморфизма (длина волны лазера 532 нм) [Аоуа et al., 2010]

Выведена эмпирическая зависимость для определения температуры контактового метаморфизма (рис. 21). В отличие от уравнения, приведенного на рис. 17, это нелинейная функция, адекватно отражающая термальные условия в диапазоне 340–655 °С. Точность опреде-

ления температуры оценивается в  $\pm 30$  °С. Заметим, что уравнения, используемые в работах [Beysac et al., 2002a] и [Rantitsch et al., 2004], выведены для разных длин волн лазерного излучения (соответственно 514,5 и 532 нм)<sup>1</sup>. Для условий регионального метаморфизма авторы работы [Аоуа et al., 2010] также вывели нелинейное уравнение:  $T(^{\circ}\text{C}) = 91,4 (R2)^2 - 556,3 (R2) + 676,3$  с коэффициентом корреляции 0,984, взяв результаты наблюдений из работы [Beysac et al., 2002a]. Нелинейность зависимости R2(T) получена благодаря расширению диапазона температур и более тщательному анализу и учету ошибок наблюдений. Сопоставление уравнений позволило авторам сделать вывод о том, что функции R2(T) для условий контактового и регионального метаморфизма разные (значения R2 при одной длине волны лазера и при одинаковых температурах для регионального метаморфизма всегда несколько больше, чем для контактового метаморфизма, хотя это различие и невелико), т. е. при контактовом метаморфизме уровень кристалличности ОВ относительно более высокий. При региональном метаморфизме структура ОВ под влиянием существенно больших деформаций имеет и больше дефектов. При  $R2 > 0,6$  функции R2(T) для регионального и контактового метаморфизма практически совпадают.

Для определения условий углефикации ОВ метасапропелитов Максовского месторождения (Карелия), где широко проявлены процессы контактового метаморфизма пород, были отобраны образцы метасапропелитов из контактовой зоны с силлом габбродолеритов, а также на удалении от контакта, где тепловое влияние силла не должно было проявляться. Непосредственно на контакте с силлом породы превращены в кокс, далее идут породы столбчатой отдельностью, затем сильно брекчированные метасапропелиты с многочисленными миндалинами. Под влиянием тепла силлов меняется молекулярная структура ОВ (табл. 6): непосредственно на контакте  $d_{002}$  стремится к значениям, предельным для неграфитируемых ОВ (0,342 нм), по мере удаления от контакта  $d_{002}$  растет, приближаясь к значению 0,352 нм, характерному для неизмененных пород. ОВ пород, не затронутых контактовым метаморфизмом, обычно оптически изотропное либо частично анизотропное, а в зоне влияния интрузии оно анизотропное. Динамика изменения структуры ОВ фиксируется и по

<sup>1</sup> Резонансная природа линий дефектов D1 и D2 определяет их положение и интенсивность в зависимости от длины волны лазера; значения R2 при 532 нм всегда больше, чем при 514,5 нм.

Таблица 6. Изменение параметров Рамановской спектроскопии ОВ под влиянием силла габбродолеритов, Максовское месторождение метасапропелитов

Образец	$\lambda G, \text{см}^{-1}$	$\lambda D1, \text{см}^{-1}$	$\Delta D1/\Delta G$	R1	R2	ID2/IG	ID3/IG	ID4/IG
Вне зоны влияния силла	1595,8	1350,7	1,57	2,84	0,77	0,21	0,31	0,32
На контакте с силлом	1588,2	1344,8	1,16	2,5	0,70	0	0,13	0,14

Примечание. 1 – данные получены при обработке спектральных линий первого порядка; 2 –  $\lambda(G)$ ,  $\lambda(D1)$  – длина волны G-пика и D1-пика;  $\Delta G$ ,  $\Delta D1$  – ширина пика на половине его максимума;  $I(G)$ ,  $I(D1\div3)$  – интенсивности соответствующего пика; 3 – интенсивности линий определены по площади соответствующего пика; 4 –  $\lambda(D2)$  соответственно равна 1635,8 и 1622,1  $\text{см}^{-1}$ ,  $\lambda(D3)$  1500,6 и 1544,4  $\text{см}^{-1}$ ,  $\lambda(D4)$  1155,4 и 1192,6  $\text{см}^{-1}$ .

данным РС (см. табл. 6). На контакте с интрузией наблюдается повышение степени карбонизации вещества и упорядочивание молекулярной субграфитовой структуры: линии G и D1 смещаются в коротковолновую область, уменьшается отношение интенсивностей основных линий R1, связанное с ростом размеров графеновых слоев, уменьшается относительная ширина на половине максимума линии D1, в измененном сапропелите отсутствует линия D2, что указывает на существенное упорядочивание поверхностных графеновых слоев в кристаллитах; уменьшаются значения ID3/IG, ID4/IG, т. е. снижается доля аморфного углерода, функциональных групп и гетероэлементов, входящих в структуру шунгитового вещества. Максимальная температура преобразования ОВ в зоне контакта с габбродолеритами, рассчитанная по уравнению, выведенному авторами работы [Aoya et al., 2010], составляет около 330 °С.

Контактный метаморфизм метасапропелитов Онежской структуры был также изучен на примере Лебединской залежи [Бискэ, 2012], которая интродуцирована мощным силлом габбродолеритов. По значениям параметров РС, морфологии и характеру проявления выделены две основные группы ОВ: антраксолит в прожилках, пленках, его обособления в трещинах и кавернах долеритов, в матрице брекчий на разном удалении от контакта; его структура характерна для слабоупорядоченного углерода ( $R1 = 1,63$  и  $R2 = 0,75$ ), а температура, рассчитанная по геотермометру [Aoya et al., 2010], варьирует от 370 до 390 °С. От этого типа резко отличается также миграционное ОВ из непосредственного контакта с базитами:  $R1 = 0,3-0,7$ ,  $R2 < 0,5$ ; присутствует симметричный максимум на 2700  $\text{см}^{-1}$ , который по интенсивности приближается к пику G, отсутствует линия D4; параметр ID3/IG  $< 0,02$ ; пик D2 четко выделен; температура образования ОВ этого типа по геотермометру [Там же] находится в пределах 400–500 °С; при этом  $d_{002}$  ОВ не менее 0,342 нм, что подтверждает его неграфитируемость. Предполагается, что температура

кристаллизации базальтового расплава в зонах внедрения во влагонасыщенные и обогащенные ОВ сапропелиты участка Лебещина была существенно снижена из-за раскисления расплава и насыщения его газообразными продуктами катагенеза органического и минерального вещества. Необычно низкие значения температуры для контактового метаморфизма метасапропелитов Онежской структуры и существенное отличие полученных оценок для Максовского месторождения и участка Лебещина свидетельствуют о том, что при определении температуры природного коксования ОВ необходимо учитывать неграфитируемость ОВ и неравновесность процессов карбонизации.

## Выводы

В обзоре показано, что РС является современным и многообещающим методом исследования метаморфизованного ОВ. Метод позволяет определять структурное состояние керогенов и антраксолитов, получать информацию о преобладающем типе гибридизации атомов углерода, о доле дефектных ароматических структур и об уровне дефектности графеновых слоев, о содержании 2D- и 3D-фаз в образце. На этой основе возможна идентификация типа ОВ в палеопротерозойских отложениях (кероген, миграционное ОВ) и генетическая классификация природных битумов. Перед другими методами, позволяющими определять параметры молекулярной структуры ОВ, РС имеет некоторые бесспорные преимущества: не требуется экстракция ОВ из пород, у нее более высокая пространственная разрешающая способность и экспрессность. Очевидно, что весьма перспективным направлением использования метода является определение условий углефикации ОВ (геотермометрия), что открывает путь для изучения истории развития регионов. Для успешной реализации открывающихся в этом направлении возможностей, особенно при изучении неграфитирующихся веществ, необходимо будет решить проблему выбора и калибровки аналитических зависимостей параметров РС от

температуры и давления. Эти вопросы предполагается рассмотреть в будущем в отдельной публикации.

## Литература

*Бискэ Н. С.* Рамановские спектры углеродного вещества контактово-метаморфизованных пород: на примере шунгитовой залежи Лебещина // Геология и полезные ископаемые Карелии. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2012. Вып. 15. С. 70–76.

*Касаточкин В. И.* Переходные формы углерода / Структурная химия углерода и углей. М., 1969. С. 7–16.

*Сюняев З. И.* Нефтяной углерод. М.: Химия, 1980. 269 с.

*Холодкевич С. В., Поборчий В. В.* Спектры КРС и природа повышенной стабильности естественного стеклоуглерода и шунгитов // Письма в ЖТФ. 1994. Т. 20, вып. 3. С. 22–25.

*Aoya M., Kouketsu Y., Endo S., Shimizu H., Mizukami T., Nakamura D., Wallis S.* Extending the applicability of the Raman carbonaceous-material geothermometer using data from contact metamorphic rocks // J. Metamorphic Geol. 2010. Vol. 28, N 9. P. 895–914.

*Beny C., Jehlička J.* Application of the Raman microspectrometry to study natural carbonaceous matter. An example of kerogens and anthracolites // Bull. Geol. sur. Prague. 1991. Vol. 66, N 1. P. 1–12.

*Beny-Bassez C., Rouzaud J.-N.* Characterization of carbonaceous materials by correlated electron and optical microscopy and Raman microspectroscopy // Scanning Electron Microscop. 1985. P. 119–132.

*Beyssac O., Bollinger L., Avouac J.-P., Goffe B.* Thermal metamorphism in the lesser Himalaya of Nepal determined from Raman spectroscopy of carbonaceous material // Earth Planet. Sc. Letters. 2004. Vol. 225. P. 233–241.

*Beyssac O., Brunet F., Petit J.-P., Goffe B., Rouzaud J.-N.* Experimental study of the microtextural and structural transformations of carbonaceous materials under pressure and temperature // Eur. J. Miner. 2003a. Vol. 15. P. 937–951.

*Beyssac O., Goffe B., Chopin C., Rouzaud J.-N.* Raman spectra of carbonaceous material in metasediments: a new geothermometer // J. Metamorphic Geol. 2002a. Vol. 20, N 9. P. 859–871.

*Beyssac O., Goffe B., Petit J.-P., Eroigneux E., Moreau M., Rouzaud J.-N.* On the characterization of disordered and heterogeneous carbonaceous materials by Raman spectroscopy // Spectrochimica Acta. Part A. 2003b. Vol. 59. P. 2267–2276.

*Beyssac O., Rouzaud J.-N., Goffe B., Brunet F., Chopin C.* Graphitization in a high-pressure, low-temperature metamorphic gradient: a Raman microspectroscopy and HRTEM study // Contrib. Mineral. Petrol. 2002b. Vol. 143. P. 19–31.

*Buseck P. R., Huang Bo-Jun.* Conversion of carbonaceous material to graphite during metamorphism // Geochim. Cosmochim. Acta. 1985. Vol. 49. P. 2003–2016.

*Buseck P. R., Huang Bo-Jun., Miner B. P.* Structural order and disorder in Precambrian kerogens // Org. Geochem. 1985. Vol. 12. P. 221–234.

*Cancado L. K. G., Takai K., Enoki T., Endo M., Kim Y. A., Mizusaki H., Speziali N. L., Jorio A., Pimenta M. A.* Measuring the degree of stacking order in graphite by Raman spectroscopy // Carbon. 2008. Vol. 46. P. 272–275.

*Deurbergue A., Oberlin A., Oh J. H., Rouzaud J.-N.* Graphitization of kerogen anthracites as studied by transmission electron microscopy and X-ray diffraction // Int. J. Coal Geol. 1987. N 8. P. 375–393.

*Ferrari A. C., Robertson J.* Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon // Physical Rev. B. 2000. Vol. 61, N 20. P. 14095–14107.

*Harris P. J. F., Tsang S. C.* High resolution electron microscopy studies of non-graphitizing carbons // Philosophical Mag. A. 1997. Vol. 76, N 3. P. 667–677.

*Jehlička J., Beny C.* First and second Raman spectra of natural highly carbonified organic compounds from metamorphic rocks // J. molecular structure. 1999. Vol. 480–481. P. 541–545.

*Jehlička J., Rouzaud J.-N.* Structural and micro textural features of solid bitumens from pillow lavas from Mitov (Barrandian Neoproterozoic, Bohemian Massif) // Věstn. CGU. 2000. Vol. 75, N 3. P. 297–306.

*Jehlička J., Urban O., Pokorný J.* Raman spectroscopy of carbon and solid bitumens in sedimentary and metamorphic rocks // Spectrochim. Acta. A. 2003. Vol. 59. P. 2341–2352.

*Khavari-Khorosani G., Michelsen J. K.* The thermal evolution of solid bitumens, bitumen reflectance, and kinetic modeling of reflectance: application in petroleum and ore prospecting // Energy Sources. 1993. Vol. 15. P. 181–204.

*Knight D. S., White W. B.* Characterization of diamond films by Raman spectroscopy // J. Mater. Res. 1989. Vol. 4, N 2. P. 385–393.

*Kovalevski V. V., Buseck P. R., Cowley J. M.* Comparison of carbon in shungite rocks to other natural carbons: an X-ray and TEM study // Carbon. 2001. Vol. 39. P. 243–256.

*Larouche N., Stansfield B. L.* Classifying nanostructured carbons using graphitic indices derived from Raman spectra // Carbon. 2010. P. 620–629.

*Màrques X. M., Suárez-Ruiz I., Flores D., Guedes A., Rodrigues S.* Correlation between optical and microstructural parameters of high-rank coals and graphite // Int. J. Coal Geol. 2009. Vol. 77. P. 377–382.

*Pasteris J. D., Wopenka B.* Raman spectra of graphite as indicators of degree of metamorphism // Canadian Mineralogist. 1991. Vol. 29. P. 1–9.

*Quirico E., Montagnac G., Rouzaud J.-N.* Precursor and metamorphic condition effects on Raman spectra of poorly ordered carbonaceous matter in chondrites and coals // Earth and Planetary Science Letters. 2009. Vol. 287. P. 185–193.

*Rantitsch G., Grogger W., Teichert C., Teichert C., Ebner F., Hofer C., Maurer E.-M., Schaffer B., Toth M.* Conversion of carbonaceous material to graphite within the Greywacke Zone of the Eastern Alps // Int. J. Earth Sci. 2004. Vol. 93. P. 959–973.

*Rantitsch G., Sachsenhofer R. F., Hasenhüttl C., Russegger B., Rainer T.* Thermal evolution of an extensional detachment as constrained by organic metamorphic data and thermal modeling: Graz Paleozoic Nappe Complex (Eastern Alps) // *Tectonophysics*. 2005. Vol. 411, N 1–4. P. 57–72.

*Rietmeijer F. J. M., Mackinnon I. D. R.* Poorly graphitized carbon as a new cosmo-thermometer for primitive extraterrestrial materials // *Nature*. 1985. Vol. 316. P. 733–736.

*Rouzaud J.-N.* The presence of graphite in the Central Bohemian upper proterozoic shales and shists // *Věstn. Ústředního ústavu geologického*. 1988. Vol. 63. P. 194–199.

*Tuinstra F., Koenig J.* Raman spectrum of graphite // *J. Chem. Phys.* 1970. Vol. 53, N 3. P. 1126–1130.

*Urban O., Jehlička J., Pokorný J., Rouzaud J.-N.* Influence of laminar flow on preorientation of coal tar pitch structural units: Raman microspectroscopic study // *Spectrochim. Acta. A*. 2003. Vol. 59. P. 2331–2340.

*Wada H., Tomita T., Matsuura K., Iuchi K., Ito M., Morikiyo T.* Graphitization of carbonaceous matter during metamorphism with reference to carbonate and pelitic rocks of contact and regional metamorphisms, Japan // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1994. Vol. 118. P. 217–228.

*Wopenka B., Pasteris J. D.* Structural characterization to granulite-facies graphite: applicability of Raman microprobe spectroscopy // *Am. Mineralogist*. 1993. Vol. 78. P. 533–557.

*Yoshida A., Kaburagi Y., Hishiyama Y.* Full width at half maximum intensity of the G band in the first order Raman spectrum of carbon material as a parameter for graphitization // *Carbon*. 2006. Vol. 44, N 11. P. 2333–2335.

*Yui T. F., Huang E., Xu J.* Raman spectrum of carbonaceous material: a possible metamorphic grade indicator for low-grade metamorphic rocks // *J. Metamorphic Geol.* 1996. Vol. 14. P. 115–124.

*Zeng Y., Wu C.* Raman and infrared spectroscopic study of kerogen treated at elevated temperatures and pressure // *Fuel*. 2007. Vol. 86. P. 1192–1200.

*Zickler G., A., Smarsly B., Gierlinger N., Peterlik H., Paris O.* A reconsideration of the relationship between the crystallite size  $L_a$  of carbons determined by X-ray diffraction and Raman spectroscopy // *Carbon*. 2006. Vol. 44. P. 3239–3246.

## СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРЕ:

### **Филиппов Михаил Михайлович**

зав. лаб. генезиса шунгитовых месторождений  
ул. Пушкинская, 11, Петрозаводск, Республика Карелия,  
Россия, 185910  
эл. почта: filipov@krc.karelia.ru  
тел.: (8142) 570080

### **Filipov, Mikhail**

Institute of Geology, Karelian Research Centre,  
Russian Academy of Sciences  
11 Pushkinskaya St., 185910 Petrozavodsk, Karelia, Russia  
e-mail: filipov@krc.karelia.ru  
tel.: (8142) 570080