

Изучение методом рамановской спектроскопии структуры антрацитов, метаантрацитов и угольных графитов

© Н. С. Бискэ

Институт геологии Карельского научного центра РАН, г. Петрозаводск, Россия. E-mail: nataliabiske@yandex.ru

Методом рамановской спектроскопии изучены продукты контактово-термального метаморфизма углей Восточной Сибири и Северо-Востока. В ряду антрацит-угольный графит установлено закономерное изменение формы рамановского спектра и значений спектральных параметров, зафиксирована последовательная трансформация структуры из аморфной в разупорядоченную кристаллическую.

Ключевые слова: рамановская спектроскопия; контактово-термальный метаморфизм; антрацит; метаантрацит; графит; Тунгусский, Таймырский и Омсукчанский угольный бассейн.

Raman spectroscopy study of anthracite, meta-anthracite and coal graphite

N. S. Biske

Institute of Geology Karelian research center, RAS, Petrozavodsk, Russia. E-mail: nataliabiske@yandex.ru

The products of contact-thermal metamorphism of coals from Eastern Siberia and North-East of Russia have been studied by Raman spectroscopy. It was found that Raman spectrum morphology and the parameter values of the coal substance depend on the coalification degree. We recorded a consistent structure transformation from amorphous to disordered crystal in the range anthracite-coal graphite.

Keywords: Raman spectroscopy; contact-thermal metamorphism; anthracite; meta-anthracite; graphite; Tunguska, Taimyr and Omsukchan coal basin.

В Восточной Сибири и на Северо-Востоке сосредоточены огромные запасы антрацитов, метаантрацитов и угольных графитов, являющихся ценным сырьем для предприятий металлургии, энергетики и производства конструкционных материалов. Сфера использования высокоуглеродистого сырья во многом зависит от его кристалличности и однородности.

Целью данного исследования явилось изучение эволюции структуры угольного вещества в процессе контактово-термального метаморфизма на стадии антрацит-угольный графит. Материалом для изучения послужили образцы метаморфизованных углей и графитов Таймырского, Тунгусского (Красноярский край) и Омсукчанского (Магаданская область) угольных бассейнов. Состав, оптические характеристики и рентгеноструктурные параметры графитов и антрацитов приведены в работах [1, 2].

Рамановские спектры регистрировали в Институте геологии Карельского НЦ РАН на дисперсионном спектрометре Nicolet Omega XP (Thermo Scientific), совмещенном с бифокальным микроскопом Olympus BX51. Условия съемки: объектив кратностью 50х, 100х; локальность анализа ~1 мкм; длина волны возбуждающего He-Ne лазера 532 нм; мощность 5–20 мВт; время регистрации спектра 300 с. Математическую обработку спектров производили с помощью программного обеспечения «Omnip». После разложения спектров определяли волновое число (рамановский сдвиг), высоту (H), ширину на половине высоты максимума (FWHM) и площадь под контуром пиков и рассчитывали соотношения пиковых и интегральных интенсивностей.

Угли *Омсукчанского* бассейна испытали термальный и контактовый метаморфизм под воздействием интрузий кислого состава верхнемелового и палеогенового возраста [2]. Все спектры метаморфизованных углей (рис.1) в области рассеяния первого порядка ($1,100\text{--}1,800\text{ см}^{-1}$) содержат основные характеристические линии: G (sp^2 -гибридизации) и D (sp^3 -гибридизации). При разложении спектров получены дополнительные полосы «беспорядка» D2, D3, D4.

Наименее «совершенный» спектр зарегистрирован от антрацита *VII-VIII стадии углефикации*. Характерными особенностями спектра являются его форма в области второго порядка в виде бугра с плоской вершиной на $\sim 2900\text{ см}^{-1}$ и большая ширина полосы D ($FWMH_{D1} > 100\text{ см}^{-1}$). Полоса G с центром на 1600 см^{-1} относительно узкая (50 см^{-1}) и по пиковой интенсивности превышает полосу D. Разложение спектра выявило присутствие интенсивной полосы D3 на $\sim 1460\text{ см}^{-1}$, обусловленной высоким содержанием аморфной фазы. Подобный спектр соответствует аморфному углероду.

По литературным данным, ширина полосы D и соотношение интенсивностей полос G и D являются показателями структурного порядка для неупорядоченного углерода. В метаморфических породах с повышением температуры до $\sim 400^\circ\text{C}$ полоса D в спектрах ОВ резко сужается, а затем с формированием структуры графита ее ширина и волновое число почти не изменяются [4 и др.]. Для суж-

дения о степени кристалличности графита используют I_{D1}/I_G и $FWMH_G$, значения которых уменьшаются с повышением степени метаморфизма. При этом интенсивность полос «беспорядка» снижается до их полного исчезновения.

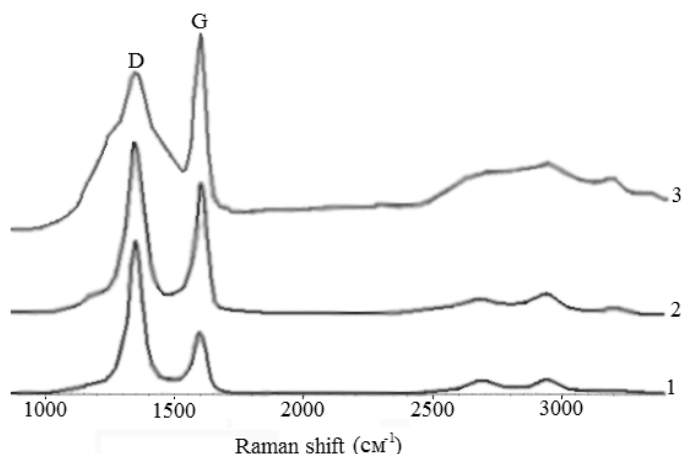


Рис. 1. Рамановские спектры метаантрацита (1) и антрацитов IX (2) и VII–VIII (3) стадий углефикации.

На спектре *антрацита IX стадии углефикации* полоса D менее широкая ($FWMH_{D1}$ 83–88 cm^{-1}), но доминирует по ширине и интенсивности. Полоса D3 значительно снижена. Появление слабых полос в области рассеяния второго порядка свидетельствует о зарождении трехмерной структуры. Однако полоса на ~ 2680 cm^{-1} (2D), отвечающая за взаимодействие между слоями, уступает по интенсивности полосе «дефектов» с центром на ~ 2900 cm^{-1} . В изученных образцах антрацитов отчетливо прослеживается структура исходного угля.

Метаантрациты обладают однородной или пористой структурой. В области рассеяния первого порядка полоса D1 еще более сужена (до 67 cm^{-1}) и резко превышает по интенсивности графитовую полосу: $(I_{D1}/I_G)_H > 2$. В области рассеяния второго порядка отмечаются слабые, равные по интенсивности полосы.

Метаантрациты Таймырского и Тунгусского бассейнов демонстрируют более совершенную форму спектра (рис. 2). Полоса D1 сужена до 54–60 cm^{-1} , дополнительная полоса «дефектов» D2 (~ 1620 cm^{-1}) проявляется в виде малоинтенсивного плеча графитовой полосы. Пик 2D отчетливо более интенсивный, чем пик на ~ 2900 cm^{-1} . По спектроскопическим данным угольное вещество метаантрацитов представлено турбостратным углеродом.

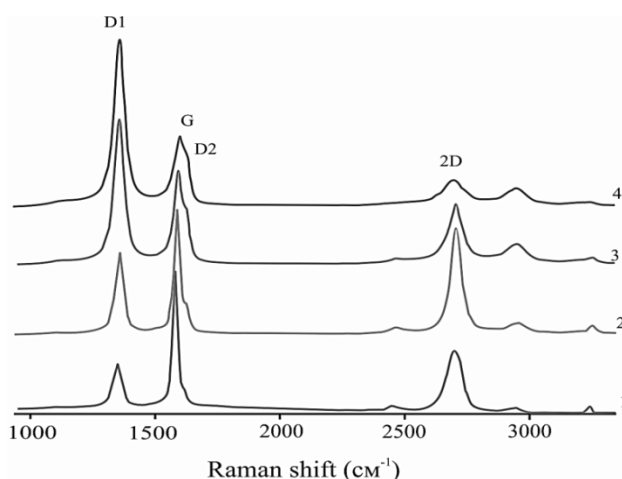


Рис. 2. Рамановские спектры графита (1, 2) и метаантрацита (3, 4).

В образцах метаантрацитов среди основной массы с реликтами микроструктур исходного угля наблюдается развитие агрегатов тонких (~ 2 мкм) углеродных частиц. Подобные частицы слагают основную массу руды в месторождениях скрытокристаллического графита, образовавшихся в контактах мощных траптовых интрузий. По спектральным данным угольные графиты имеют разупорядо-

ченную кристаллическую структуру с малыми размерами графеновых плоскостей. Полосы G (1590 см^{-1}) и D1 узкие: — соответственно 27–29 см^{-1} и 37–39 см^{-1} ; $(D1/G)_H$ колеблется от 0,9 до 1,2. Судя по отсутствию дублетов полосы 2D и наличию в спектрах слабых полос D3 и D4, присутствие которых связывают с наличием межслоевых дефектов, финальная стадия процесса графитизации в структуре угольного графита не была достигнута.

Морфология выделений, размер зерен и степень кристалличности миграционного графита, заполняющего различные пустоты в массе угольного графита, значительно варьируют, что отражается в большом разбросе спектральных характеристик: $(D1/G)_H=0,28-0,90$, $FWMH_G=21-28 \text{ см}^{-1}$, $(D2/G)_H=0,06-0,22$. Полосы D3 и D4 отсутствуют или очень слабые.

Автор искренне признателен В. И. Вялову и Г. М. Волковой (ВСЕГЕИ) за образцы, предоставленные для изучения, а также В. А. Колодею (Институт геологии КарНЦ РАН) за помощь в проведении аналитических исследований.

Литература

1. Угольная база России. Том 4. Угольные бассейны и месторождения Восточной Сибири (Тунгусский и Таймырский бассейны, месторождения Забайкалья). М.: Геоинформцентр, 2001. 493 с.
2. Угольная база России. Том 5. Книга вторая. Угольные бассейны и месторождения Дальнего Востока. (Республика Саха, Северо-Восток, о. Сахалин, п-ов Камчатка). М.: ЗАО «Геоинформ-марк», 1999. 638 с.
3. A new approach to develop the Raman carbonaceous material geothermometer for low-grade metamorphism using peak width / Y. Kouketsu [et al.] // Island Arc. 2014. № 23. P. 33–50.

Бискэ Наталия Сергеевна, кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник Института геологии Карельского научного центра РАН, г. Петрозаводск.