

# Нанокристаллический графит в метасоматитах Тункинского разлома

Ю. В. Данилова<sup>1</sup>, Т. Г. Шумилова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ИЗК СО РАН, Иркутск; *jdancrust@irk.ru*

<sup>2</sup>ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *shumilova@geo.comisc.ru*

По предварительному заключению о составе УВ (углеродистого вещества) графит в метасоматитах Тункинского глубинного разлома (Восточный Саян, Россия) не был установлен. Рентгенометрические данные (метод Дебая-Шеррера) указывали на присутствие во всех пробах аморфной фазы, которая проявлялась на рентгенограмме в виде темного гало в области малых углов. Линии кристаллического графита на рентгенограммах проб не наблюдались.

В тоже время термические исследования углеродистого вещества из пород тектонической зоны показали крайнюю неоднородность углеродистого вещества. На термограммах, как правило, присутствовали два максимума: первый — слабовыраженный с максимальной температурой экзотермического эффекта 310—360 °С; второй — отчетливый, с началом окисления в интервале от 450 до 550 °С и максимумом 650—660 °С. Окончание процесса окисления фиксировалось при температурах 850—920 °С. Полученные значения температуры соответствуют характеристикам графита фации зеленых сланцев [1].

В связи со сложившейся неопределенностью о состоянии углеродных фаз наиболее информативным оказалось комплексное изучение структурного состояния УВ при помощи просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) в совокупности с электронной дифракцией и рамановской спектроскопией (КР-спектроскопия). Выбранные методы оказались более эффективны в установлении структурных параметров тонкодисперсного углеродистого вещества из зоны разлома.

По данным электронной просвечивающей микроскопии и электронной дифракции установлено наличие рефлексов кристаллического графита. В целом УВ характеризуется слабой степенью упорядочения. Дифракционные кольца, соответствующие плоскостям графита, являются существенно уширенными. Межплоскостные расстояния графита составляют  $d_{002} = 0.335 \pm 0.336$  нм,  $d_{100} = 0.2$  нм,  $d_{201} = 0.103$  нм,  $d_{110} = 0.12$  нм,  $d_{112} = 0.113$  нм,  $d_{106} = 0.096$  нм. Анализ материала показал, что частицы имеют размеры в основном менее 1 мкм и характеризуются заметно меньшими параметрами элементарной ячейки по сравнению с табличными данными для гексагонального графита ( $d_{100} = 0.203$ ,  $d_{201} = 0.105$ ,  $d_{110} = 0.123$ ,  $d_{112} = 0.115$ ,  $d_{106} = 0.098$  нм) [2].

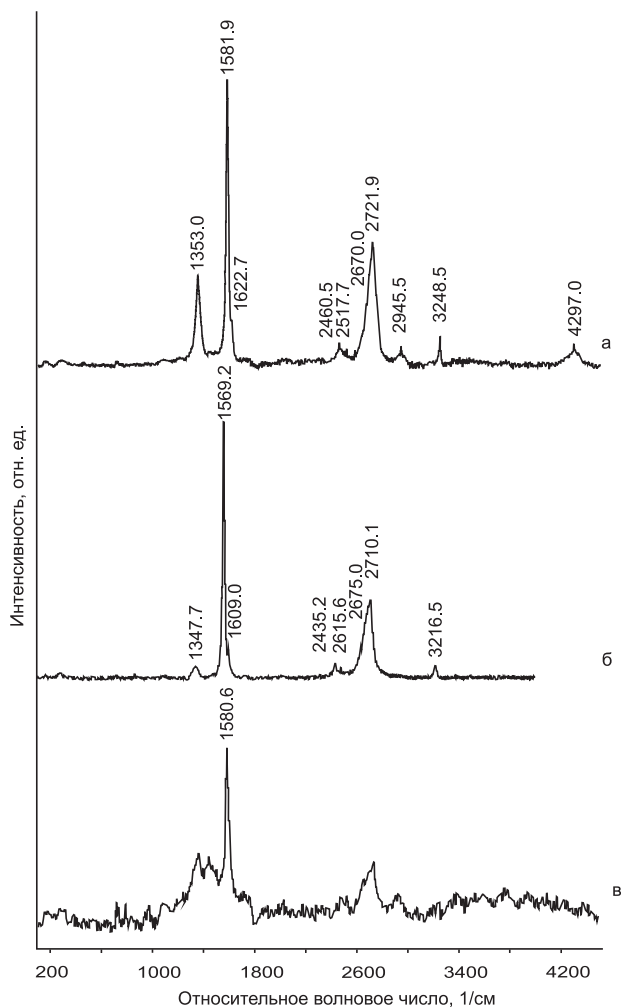
Дальнейшая расшифровка структурного состояния УВ проводилась при помощи спектроскопии комбинационного рассеяния света на высокоразрешающем рамановском спектрометре Horiba JobinYvon HR 800. Регистрация спектров произведена при комнатной температуре с использованием Ar<sup>+</sup> лазера с

длиной волны возбуждающего излучения 514 нм, спектральное разрешение составляло 1 см<sup>-1</sup>, локальность анализа — около 1 мкм. Спектры получены в диапазоне от 100 до 4000 см<sup>-1</sup> (аналитик С. И. Исаенко).

По морфологическим особенностям выделено, по меньшей мере, 2 типа вещества: 1) относительно крупные плотные линзовидные или субгексагональные скопления, состоящие из микрочастиц графита размером от менее 1 мкм до 10 мкм в сечении; 2) одиночные выделения УВ, расположенные в зонах двойниковых швов доломитов.

Выделенные типы существенно различаются и по спектрам КР (Рисунок). Анализируемое углеродное вещество первого типа (крупные агрегаты и составляющие их микрочастицы) характеризуется проявленными полосами D (1352—1357 см<sup>-1</sup>) и G (1582—1585 см<sup>-1</sup>), ширина полосы G на ее полувысоте (ШВП<sub>G</sub>) для всех исследованных частиц УВ составляет 16—24 см<sup>-1</sup>, соотношение интенсивностей полос  $I_D/I_G = 0.08—0.28$ . Спектры имеют в разной степени слабо структурированную полосу второго порядка, лежащую в области 2400—3300 см<sup>-1</sup> и полосу третьего порядка в области 4100—4400 см<sup>-1</sup> (Рисунок, а). По спектроскопическим характеристикам углеродистое вещество первого типа является кристаллическим графитом с размерами кристаллитов по  $L_a$  порядка до первых десятков нанометров. Для наиболее крупных выделений УВ черного цвета полученные спектры соответствуют графиту (рисунок, б), который характеризуется в целом более совершенной структурой спектра, существенно меньшей шириной полосы G на ее полувысоте, очень малой величиной соотношения интенсивностей  $I_D/I_G$  (0.05) и существенно меньшей люминесценцией до ее практически полного отсутствия.

УВ второго типа (одиночные выделения) характеризуется наличием люминесценции. Поросы КР в спектре или не проявляются, или видна только полоса G и слабо выявляющийся второй порядок (рисунок, в). Положение G полосы с точностью в пределах инструментальной ошибки соответствует фундаментальной характеристике графита — E<sub>2g2</sub> моде с положением 1582 см<sup>-1</sup>, отвечающей за связи в пределах графеновых слоев. Параметр  $L_a$ , определенный по величине ширины на полувысоте — 31 см<sup>-1</sup>, может составлять 2—20 нм по Ferrari A.C. & Robertson J [3]. Проявление второго порядка свидетельствует о наличии трехмерной структуры в веществе данного типа [4]. Вероятно, что вещество второго типа является графитоподобным с повышенным содержанием битумообразующих компонентов.



Спектры комбинационного рассеяния света:  
 а — нанокристаллический графит с размером кристаллитов  $L_a$  10–100 нм; б — высокоупорядоченный графит,  $L_a \gg 100$  нм; в — графитоподобное углеродистое вещество,  $L_a$  10–100 нм

Сопоставление результатов исследований показало, что проанализированные частицы являются наноструктурированным графитом с преимущественными размерами кристаллитов  $L_a$  порядка 1–50 нанометров, реже до 100 нм. Более крупные вы-

деления углеродистого вещества с размером частиц 1–5 мкм, одиночные или выявленные в тонкозернистой углеродной массе, соответствуют высокоупорядоченному графиту. Главной структурной особенностью исследованных графитовых частиц являются величины межплоскостных расстояний, которые заметно меньше по сравнению с эталонным графитом.

Теоретические расчеты Е. А. Беленкова [5] показывают, что структурные параметры графита с размером  $L_a$  менее 100 нм отличаются от стандартных значений существенно меньшими величинами, что хорошо согласуется с полученными нами экспериментальными данными по графитам Тункинского разлома.

Нанокристаллическое строение большинства проанализированных частиц графита связано с формированием углеродных фаз при сравнительно низких температурах и давлениях, сопоставимых с условиями зеленосланцевой фации метаморфизма, не позволяющих углеродному материалу разрастаться в кристаллы графита большего размера.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Интеграционного проекта СО РАН № 89, УрО РАН № 12-С-5-1035.*

## Литература

1. Иванова В. П., Касатов Б. К., Красавина Т. Н., Розина Е. Л. Термический анализ минералов и горных пород. Л.: Недра, 1974. 399 с.
2. Федосеев Д. В., Новиков Н. В., Вишневецкий А. С. Алмаз: Справочник. Киев: Наукова думка, 1981. 77 с.
3. Ferrari A. C., Robertson J. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond // *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 2004, V. 362. P. 2477–2512.
4. Wopenka B., Pasteris J. D. Structural characterization of kerogens to granulite-facies graphite: Applicability of Raman microprobe spectroscopy // *American mineralogist*, 1993, V. 78. P. 533–557.
5. Беленков Е. А. Формирование структуры графита в мелкокристаллическом углероде // *Неорганические материалы*, 2001, Т. 37, № 9. С. 1094–1101.