

УДК 543.424.2; 549.212  
DOI 10.25205/2541-9447-2018-13-4-126-130

## **Структурные особенности природных углеродистых веществ разного генезиса по данным спектроскопии комбинационного рассеяния света**

**Т. Н. Мороз, С. В. Горяйнов, В. А. Пономарчук**

*Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН  
Новосибирск, Россия*

### *Аннотация*

Методом неразрушающей спектроскопии комбинационного рассеяния света изучены структурные характеристики природных углеродистых веществ и их взаимосвязь с температурой образования, сорбционными свойствами в породах с различной концентрацией углерода. Параметры КР спектров первого порядка, а именно, положение и ширины полос позволили разделить образцы разного генезиса. Показаны вариации степени структурного разупорядочения графитов и углеродистых веществ как в пределах одного месторождения, так и в образцах разных месторождений.

### *Ключевые слова*

графит, углеродистое вещество, комбинационное рассеяние

### *Благодарности*

Работа выполнена в рамках государственного задания, проект № 0330-2016-00170020, при частичной поддержке РФФИ, проект № 18-17-00120

### *Для цитирования*

Мороз Т. Н., Горяйнов С. В., Пономарчук В. А. Структурные особенности природных углеродистых веществ разного генезиса по данным спектроскопии комбинационного рассеяния света // Сибирский физический журнал. 2018. Т. 13, № 4. С. 126–130. DOI 10.25205/2541-9447-2018-13-4-126-130

## **Structural Peculiarities of Natural Carbonaceous Materials: Raman Spectroscopy Data**

**T. N. Moroz, S. V. Goryainov, V. A. Ponomarchuk**

*Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS  
Novosibirsk, Russian Federation*

### *Abstract*

The structural characteristics of natural carbonaceous materials and their relationship with the formation temperature, sorption properties in rocks with different carbon concentrations studied by the method of nondestructive Raman spectroscopy. Parameters of Raman spectra of the first order, namely, the position and width of the bands, made it possible to separate samples of different genesis. The carbonaceous materials are substantially differed in their structural order both in samples obtained from the same deposit and, to a greater extent, in samples obtained from different deposits.

### *Keywords*

natural graphite, carbonaceous materials, Raman spectra

### *Acknowledgements*

The work was conducted within the governmental task, project no. 0330-2016-00170020. The partial support of the Russian Science Foundation, project no. 18-17-00120, is gratefully acknowledged

### *For citation*

Moroz T. N., Goryainov S. V., Ponomarchuk V. A. Structural Peculiarities of Natural Carbonaceous Materials: Raman Spectroscopy Data. *Siberian Journal of Physics*, 2018, vol. 13, no. 4, p. 126–130. (in Russ.) DOI 10.25205/2541-9447-2018-13-4-126-130

© Т. Н. Мороз, С. В. Горяйнов, В. А. Пономарчук, 2018

ISSN 2541-9447

Сибирский физический журнал. 2018. Том 13, № 4  
Siberian Journal of Physics, 2018, vol. 13, no. 4

Преимущества метода неразрушающей КР спектроскопии при исследовании различных модификаций углерода в макро-, микро- и наносоединениях сделали его одним из наиболее востребованных и традиционных в мировой практике [1–3]. Сведения о КР спектрах природных углеродистых веществ и графитов из месторождений различных типов в отечественной литературе немногочисленны, тогда как в зарубежной литературе в последние десятилетия вопросам определения методом КР спектроскопии степени графитизации и влияния на нее различных факторов посвящено множество работ [4–7]. Микро-КР спектроскопия позволяет исследовать УВ непосредственно в породе, что обусловило ее широкое применение в науках о Земле. Наиболее информативными параметрами КР спектра являются положение и ширина полос графита G и дефектной полосы D1 (рис. 1). Изучение черносланцевых пород из золоторудных месторождений России и Казахстана показало, что более упорядоченный графитизированный материал находится в месторождениях Маломыр и Сухой Лог (Россия), где углерод диффундировал в мусковитовую матрицу, а разупорядоченный и менее упорядоченный – в Суздальском месторождении [8; 9]. Руды черносланцевых месторождений относятся к упорным, и извлекаемость металлов из них зависит от состояния углеродистого вещества, с увеличением упорядоченности которого сорбционная активность материала ослабевает. КР метод как метод определения структурного состояния УВ может быть использован для отбора перспективных для извлечения золота и платины пород на золоторудных черносланцевых месторождениях.

Более подробное изучение образцов из месторождений Верхне-Селемджинской структурно-металлогенической зоны Амурской области (Маломыр, Селемджинск) в сравнении с графитами из магматических пород Талнаха [10], ультрамафических пород из офиолитов Оспы, месторождения Ботогол, Восточные Саяны (Россия), мраморов Байкала (остров Ольтрек) показало, что богатые углеродом фазы имеют разную степень графитизации как в пределах одного месторождения, так, в большей степени, в породах разного генезиса (рис. 2).

Происхождение углеродистых веществ (УВ) зависит от множества параметров, таких как температура, давление, каталитические примеси, литология вмещающих пород, время, тип углеродных и органических источников. Помимо УВ в микро- и наномасштабе зафиксированы минералы и минеральные ассоциации, которые находятся в тесном сростании с УВ. В одном из образцов был зафиксирован нонтронит – высокожелезистый глинистый минерал (рис. 3, вставка), что, вероятно, обусловило необычную морфологию графита в некоторых точках

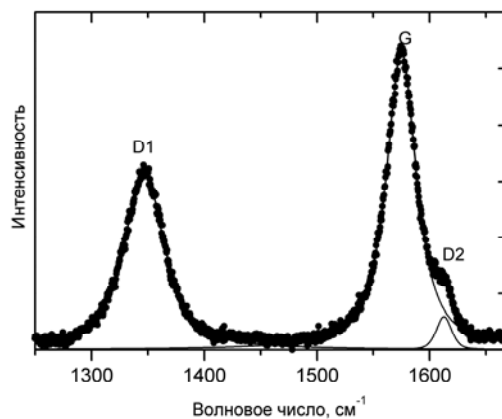


Рис. 1. Разложение КР спектра углеродистого вещества на полосу графита и дефектные полосы D1 и D2

Fig. 1. The deconvolved of the first order Raman spectrum of a carbonaceous matter into a graphite G band and defect D1 and D2 bands

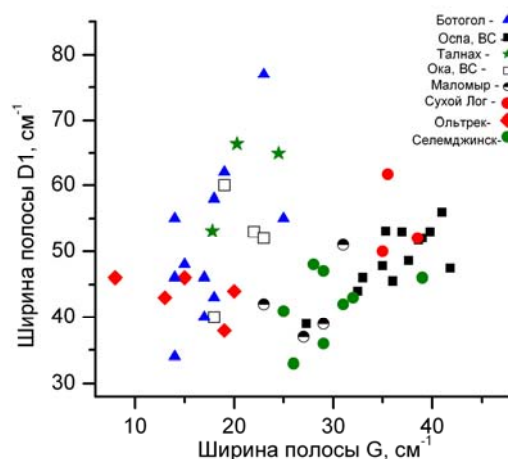


Рис. 2. Соотношение ширины (полная ширина на половине высоты) полосы G к ширине полосы D1 в КР спектрах образцов из разных месторождений. ВС – Восточная Сибирь

Fig. 2. Correlation between the peak width (FWHM) of the G band and the peak width of the D1 band in the spectra for samples from different deposits. ВС – Eastern Siberia

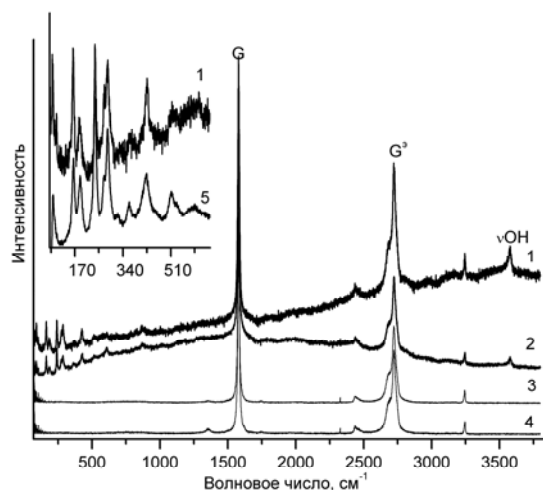


Рис. 3. КР спектры образцов из мраморов острова Ольтрек, Байкал

Fig. 3. Raman spectra of samples from marbles of Oltrek island, Baikal

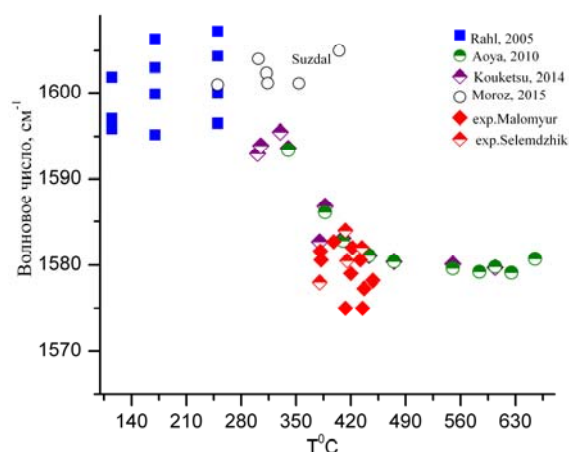


Рис. 4. Зависимость положения полосы G от температуры по литературным и экспериментальным (exp.) данным

Fig. 4. Correlation between the position of G band and the metamorphic temperature from experimental and referenced data

(рис. 3, кривые 1, 2), так как известно, что использование нонтронита при синтезе многослойных углеродных нанотрубок ведет к формированию нанотрубок разной формы [11]. В других точках мы наблюдали КР спектры первого и второго порядка высокоупорядоченного графита (рис. 3, кривые 3, 4). Во многих породах УВ диффундирует в минеральную матрицу и имеет довольно низкую концентрацию, что не мешает определить их характеристики методом микро-КР спектроскопии.

Перспективно применение КР спектроскопии в качестве геотермометра углеродистых веществ [12–14], так как при исследовании рудообразующих процессов и построении генетической модели рудных месторождений температура является ключевым параметром. Кристаллографические характеристики УВ меняются с изменением температуры метаморфизма от разупорядоченного материала при низких температурах до упорядоченного графита при высоких температурах.

Положение полосы G наиболее стабильно при съемке КР спектров УВ и при соблюдении соответствующего режима съемки (без перегрева образца) коррелирует с пиковыми температурами метаморфизма. На рис. 4 представлены результаты литературных данных, полученных при оценке температуры как по независимым от КР спектроскопии методам, так и по методу КР спектроскопии [12–14], и результаты наших исследований. Проведено определение методом КР спектроскопии пиковых температур метаморфизма в изученных породах, и получено соответствие полученных результатов с результатами исследования другими методами.

## Список литературы / References

1. Ferrari A. C., Robertson J. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon and nanodiamond. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 2004, vol. 362, p. 2477–2512.
2. Мороз Т. Н., Федорова Е. Н., Жмодик С. М., Миронов А. Г., Рылов Г. М., Рагозин А. Л., Афанасьев А. Д., Зайковский В. И. Изучение различных модификаций углерода мето-

дом комбинационного рассеяния света // Химия в интересах устойчивого развития. 2000. Т. 8, № 1–2. С. 179–183.

**Moroz T. N., Fedorova E. N., Zhmodik S. M., Mironov A. G., Rylov G. M., Ragozin A. L., Afanasyev A. D., Zaikovskiy V. I.** Investigation of Various Carbon Modifications by Raman Spectroscopy. *Chemistry for Sustainable Development*, 2000, vol. 8, p. 43–47.

3. **Ryabenko A. G., Kiselev N. A., Hutchison J. L., Moroz T. N., Bukalov S. S., Mikhali-tsyn L. A., Loutfy R. O., Moravsky A. P.** Spectral Properties of Single-Walled Carbon Nano-tubes Encapsulating Fullerene. *Carbon*, 2007, vol. 45, p. 1492–1505.
4. **Wopenka B., Pasteris J. D.** Structural characterization of kerogens to granulite-facies graph-ite: Applicability of Raman microprobe spectroscopy. *Amer. Mineral.*, 1993, vol. 78, p. 533–557.
5. **Pasteris J. D., Wopenka B.** Raman spectra of graphite as indicates of degree of metamor-phism. *Can. Mineral.*, 1991, vol. 29, p. 1–10.
6. **Beysac O., Goffe B., Chopin C., Rouzaud J. N.** Raman spectra of carbonaceous material in metasediments; a new geothermometer. *J. Metamorphic Geol.*, 2002, vol. 20, p. 859–871.
7. **Beysac O., Lazzeri M.** Application of Raman spectroscopy to the study of graphitic carbons in the Earth Sciences. In: Applications of Raman Spectroscopy to Earth Sciences and Cultural Heritage. J. Dubessy, M.-C. Caumon and F. Rull (eds.). EMU Notes in Mineralogy, 2012, vol. 12, p. 415–454.
8. **Moroz T. N., Ponomarchuk V. A., Goryainov S. V., Palchik N. A., Edwards H. G. M., Zhmodik S. M.** Raman spectra of natural carbonaceous materials from a black shale for-mation. *J. Raman Spectroscopy*, 2015, vol. 46, no. 10, p. 959–963.
9. **Moroz T., Ponomarchuk V., Goryainov S., Kovalev K., Palchik N.** Graphite and graphite-like materials from black shale and magmatic ores: Raman spectroscopy data. In: Proceeding of 11<sup>th</sup> International Congress for Applied Mineralogy (ICAM), Springer Geochemistry / Min-eralogy. Ed. by F. Dong. Springer International Publishing Switzerland, 2015, p. 313–324.
10. **Ponomarchuk V. A., Titov A. T., Moroz T. N., Pyryaev A. N., Ponomarchuk A. V.** Hierar-chically porous graphene in natural graphitic globules from silicate magmatic rocks. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, 2014, vol. 5, no. 1, p. 123–129.
11. **Kavecky S., Valuchova J., Caplovicova M., Heissler S., Saigalik P., Janek M.** Nontronites as catalyst for synthesis of carbon nanotubes by catalytic chemical vapor deposition. *Appl. Clay Sci.*, 2015, vol. 114, p. 170–178.
12. **Aoya M., Kouketsu Y., Endo S., Shimizu H., Mizukami T., Nakamura D., Wallis S.** Ex-tending the applicability of the Raman carbonaceous-material geothermometer using data from contact metamorphic rocks. *J. Metamorphic Geol.*, 2010, vol. 28, p. 895–914.
13. **Rahl J. M., Anderson K. M., Brandon M. T., Fassoulas C.** Raman spectroscopic carbona-ceous material thermometry of low-grade metamorphic rocks: Calibration and application to tectonic exhumation in Crete, Greece. *Earth and Planetary Science Letters*, 2005, vol. 240, p. 339–354.
14. **Kouketsu Yu., Mizizukami T., Mori U., Endo S., Aoya M., Hara H., Nakamura D., Wallis S.** A new approach to develop the Raman carbonaceous material geothermometer for low-grade metamorphism using peak width. *Island Arc.*, 2014, vol. 23, p. 33–50.

Материал поступил в редколлегию

Received  
05.10.2018

**Сведения об авторах / Information about the Authors**

**Мороз Татьяна Николаевна**, научный сотрудник, Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН (пр. Академика Коптюга, 3, Новосибирск, 630090, Россия)

**Tatyana N. Moroz**, Researcher, Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS (3 Academician Koptyug Ave., Novosibirsk, 630090, Russian Federation)

moroz@igm.nsc.ru

**Горайнов Сергей Владимирович**, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН (пр. Академика Коптюга, 3, Новосибирск, 630090, Россия)

**Sergey V. Goryainov**, Candidate of Science (Physics and Mathematics), Senior Researcher, Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS (3 Academician Koptyug Ave., Novosibirsk, 630090, Russian Federation)

svg@igm.nsc.ru

**Пономарчук Виктор Антонович**, доктор геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник, Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН (пр. Академика Коптюга, 3, Новосибирск, 630090, Россия)

**Victor A. Ponomarchuk**, Doctor of Science (Geology and Mineralogy), Leading Researcher, Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS (3 Academician Koptyug Ave., Novosibirsk, 630090, Russian Federation)

ponomar@igm.nsc.ru