

УДК 551.24+550.42+549.212

## ГРАФИТИЗАЦИЯ И НАФТОРУДОГЕНЕЗ

© 2011 г. Л. П. Плюснина, Г. Г. Лихойдов, Т. В. Кузьмина

Дальневосточный геологический институт ДВО РАН  
690022, г. Владивосток, просп. 100-летия Владивостока, 159  
E-mail: makarovo38@mail.ru

Поступила в редакцию 22.12.2010 г.

Экспериментально изучена графитизация органического углеродистого вещества (УВ) в процессе моделирования сорбции платины и золота на асфальтены при 200–500°C и общем давлении = 1 кбар. Метаморфизм УВ сопровождается генерацией растворимой фракции (нафтена), газовых фаз и твердого керогена. В ходе этого процесса наблюдается ароматизация УВ, которая завершается кристаллизацией графита по керогену при 500°C. Сорбционная емкость нафтена, керогена и графита была измерена в продуктах опытов методом атомной абсорбции. Оказалось, что сорбционная емкость графита выше, чем у нафтена примерно в 2 раза. Таким образом, графитизация УВ приводит к концентрированию благородных металлов в графите, в то время как меньшая их часть выносится в составе нафтенов. Эндогенная графитизация, обусловленная эманацией глубинных углеводородных флюидов, рассмотрена на примере рифейских графитсодержащих комплексов метаморфических пород, развитых в северной части Ханкайского террейна, Приморье. В графитах, выделенных из гранито-гнейсов, кристаллических сланцев, даек лампрофиров и черных сланцев, были измерены высокие концентрации Au, Pt, Pd и Ag. Это позволило сделать вывод, что слоистая структура графита благоприятствует внедрению металлофуллеренов между плоскостями (002) независимо от биогенного или эндогенного источника углерода. Данный вывод подтверждается квантово-химическими расчетами взаимодействия кластеров Au, Pt, Ag с графенами, моделирующими структуру графита.

Ключевые слова: *углеродистое вещество, графит, нафтен, золото, платина, эксперимент, сорбция, дегазация.*

Углерод и его природные органические соединения играют значительную роль в эволюции литосферы и практической деятельности человека. На фоне господствующих представлений об органическом происхождении углеродистых компонентов черносланцевых, угольных и нефтяных месторождений, в конце XX в. получила признание идея эндогенного происхождения углерода в составе магматических и метаморфических комплексов Земной коры [5, 7, 9, 10, 25]. Согласно этим представлениям, глубинные восстановленные водород-углеродные газы могут переносить тяжелые металлы переходной группы. Однако это не умаляет роль и значение органического углерода в нафторудогенезе, который рассматривается как формирование стратиформных рудных месторождений в парагенетической и пространственной связи с нефтегазовыми месторождениями [1].

В последние годы появились сведения о повышенном содержании благородных металлов (БМ) в графитсодержащих метаморфических комплексах рифейского возраста на Дальнем Востоке [21, 22, 23]. Детальное изучение микроструктуры и изотопного состава углерода в графитах метापород северной части Ханкайского террейна (Приморье) позволило предположить абиогенный генезис графита кристаллосланцев уссурийской свиты и органи-

ческий – графита более молодых черных сланцев среднерифейской митрофановской свиты [21, 22]. Целью настоящей статьи, в этой связи, служит сопоставление процессов графитизации органического и абиогенного углерода и сравнение их роли в нафторудогенезе.

## ГРАФИТИЗАЦИЯ ОСАДОЧНОГО УГЛЕРОДИСТОГО ВЕЩЕСТВА

Графитизация биогенного углерода смоделирована нами в диапазоне от 200 до 500°C при  $P_{\text{общ}} = 1$  кбар как термолиз битумоидов, фракционированных из бурых углей Павловского месторождения в Приморье [18, 19, 20]. При 500°C процесс ароматизации углеродистого вещества (УВ) завершается его графитизацией, хотя при 400°C алифатические соединения еще сохраняются. Эксперименты, таким образом, подтверждают положение о том, что предельная ароматическая конденсация УВ завершается образованием кристаллического графита [17]. Максимальная сорбционная емкость керогена в отношении золота установлена при 500°C. При этом аморфное УВ кристаллизуется в виде слабо упорядоченного графита ( $d/n_{002} = 3.36 \text{ \AA}$ , рис. 1). На ИК-спектрах исчезают полосы поглощения алифатических соединений

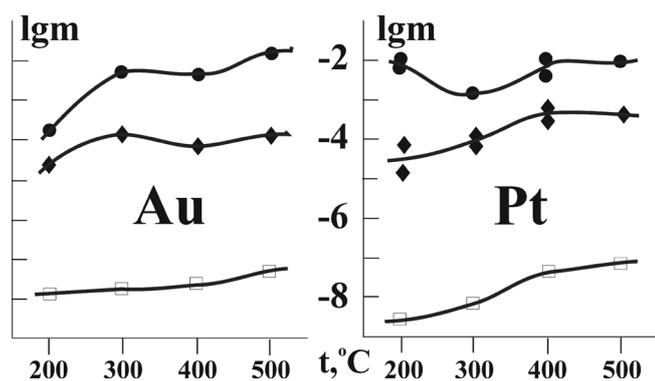


Рис. 1. Сорбция золота и платины различными фракциями экспериментальной системы в зависимости от температуры ( $P_{\text{общ}} = 1 \text{ kb}$ ).

Кружки – нерастворимый остаток (кероген), ромбы – растворимая фракция УВ, квадраты – сосуществующий водный раствор; концентрация металла:  $m$  – число молей металла на 1 кг вещества.

(до 10% которых отмечается в керогене при 400°C), и преобладают полосы поглощения, связанные с замещением в ароматических группах.

Ароматизация органического УВ приводит, таким образом, к появлению растворимой фракции (нафтен) и активированного нерастворимого остатка (керогена). Графитизацию органического УВ в природе сопровождает генерация водно-органического олеофильного флюида-мобилизата, который выносится за пределы вмещающих пород. Судя по измеренной концентрации золота и платины в керогене и нафтене, они частично мигрируют вместе с мобилизатом (рис. 1). Параллельно, большая часть БМ концентрируется в оставшемся объеме керогена, где содержание Au и Pt примерно на 2 порядка выше, чем в растворимой фракции. Сорбционная емкость графита достигает (г/т) 2700 и 1000 для Au и Pt, соответственно. Следует, однако, иметь в виду, что сорбционная емкость графита измерена экспериментально в условиях монометалльности изученных систем. Природные аналоги обычно более сложны, о чем говорит целый ряд геохимически разнотипных элементов, фиксируемых в графите [22].

Сорбционная активность графита, установленная экспериментально впервые, оказалась неожиданно высокой. Ранее, при изучении сорбционной емкости природных углей (от бурых до антрацитов), отобранных из разных месторождений, предполагалось, что повышение степени метаморфизма УВ снижает его сорбционную емкость [3]. Аналогично, в более поздней работе В.А. Буряк [2] отметил, что УВ служит поставщиком металлов, но сорбционная емкость УВ в отношении металлов падает с усилением степени метаморфизма. В то же время, данные по золоторудному месторождению Альфа (Верхоянская складчатая область) [16] и вы-

полненный позднее анализ содержания БМ в графитах Ханкайского и Бурейнского массивов [21, 23] подтвердили результаты наших экспериментов.

При синтезе графита из битумоидов наблюдались потери исходной массы УВ (до 90% при 500°C) в связи с переходом его в нафтены и газовую фракцию. В более окисленных битумоидах (асфальтеновых кислотах) потери веса возрастают за счет более высокой эманации кислородсодержащих газов (рис. 2). Это обстоятельство фиксирует вовлечение углеводородов в метаморфизирующий флюид, что способствует формированию восстановительной среды. Смешение гидротермальных рудоносных растворов с олеофильными компонентами уменьшает растворимость металлов и мобилизует их из флюида. В самом графите при дегазации образуются многочисленные поры и пустоты сечением от 200 до 500 мкм (рис. 3). Сквозные поры, обычно правильной сферической формы, значительно меньше по размеру и редко превышают 25 мкм. Многочисленные поры и каналы между плоскостями спайности графита образуют мелкоячеистый пористый каркас, благоприятный для отложения рудных компонентов. Как следствие, пласты пород с подобным графитом разуплотняются, что повышает их проницаемость для рудоносных растворов, а восстановительная обстановка способствует рудной минерализации. Примером могут служить сфероиды самородного серебра в графитонесных породах максютовского комплекса на Южном Урале [24]. Дегазация в ходе графитизации органического УВ может рассматриваться, таким образом, как рудоподготовительный этап.

#### ЭНДОГЕННАЯ ГРАФИТИЗАЦИЯ НА ПРИМЕРЕ МЕТАПОРОД ХАНКАЙСКОГО ТЕРРЕЙНА

При изучении графитсодержащих комплексов Ханкайского террейна в черных сланцах митрофановской свиты был описан биогенный графит и абиогенный графит в гранито-гнейсах, лампрофирах и кристаллических сланцах уссурийской серии [21, 23]. Последний является продуктом региональной графитизации, охватившей все литологические разности пород комплекса, в том числе и метамагматиты. Изотопный состав углерода в графите из этих серий пород обнаружил заметное различие в величинах  $\delta^{13}\text{C}$ . Так, графит черных сланцев митрофановской свиты характеризует диапазон значений  $-19.9 > \delta^{13}\text{C} > -26.5\text{‰}$ , свойственный осадочному углероду раннепалеозойских отложений [4]. Эндогенный графит уссурийской свиты, метаморфизованной в условиях амфиболитовой фации, характеризует более тяжелый углерод однородного состава ( $-8.5 > \delta^{13}\text{C} > -8.7\text{‰}$ ). Высокая однородность в этих разнотипных породах говорит об отсутствии органического углерода и характеризует эндоген-

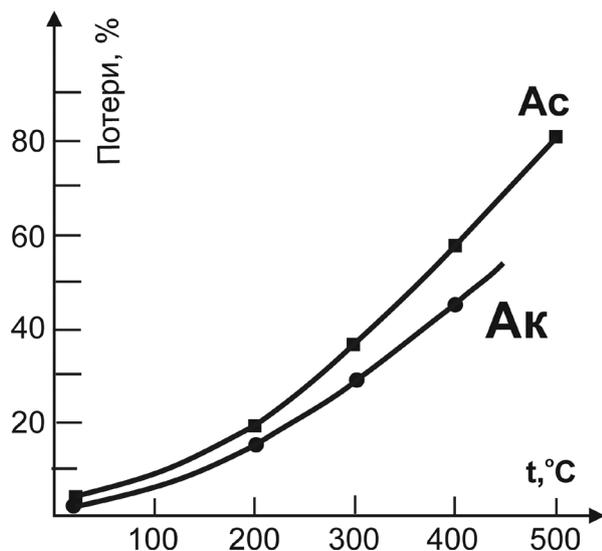


Рис. 2. Потери массы углеродистого вещества как функция температуры.

Ас – асфальтен, Ак – асфальтеновые кислоты.

ный источник углерода, что подтверждает обильное развитие его в зонах дислокаций и трещиноватости (рис. 4). В пользу формирования графита при глубинной дегазации говорит и его микроглобулярная структура, наблюдаемая с помощью сканирующего электронного микроскопа (рис. 5). Охлаждение углеродистых газов при конденсации их в твердое состояние способствует образованию подобных микроструктур [26]. Большинство исследователей приходит к выводу о поступлении углерода в составе газовой фазы глубинных эманаций [6]. Охлаждение поднимающихся высокотемпературных углеродсодержащих флюидов стимулирует кристаллизацию графита по схеме  $\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2\text{O}$  [10]. Окисление углеводородов поглощает кислород, что обуславливает восстановительный потенциал среды. Это объясняет широкое развитие включений самородных металлов и интерметаллидов в графите, описанное как в Ханкайском террейне [21, 23], так и в других регионах [6, 9].

Значительный объем abiогенного углерода, сопровождающего наземный вулканизм, установлен в продуктах извержения активных вулканов на Камчатке [11], вулкана Кудрявого на о. Итуруп [5]. В сублиматах вулкана Кудрявого описан углерод различного структурного состояния: нульвалентный (графит), карбидный (карбиды многих металлов), карбонатный и углеводороды. Возможный мантийный источник abiогенного метана ( $\text{CH}_4$ ) обсуждается в работе [27]. Охлаждение глубинного газа в ходе его диффундирования приводит к кристаллизации графита. Так, например, на Ботогольском графитовом месторождении капле- и шарообразные выделения графита, сохраняя форму скопления газов в магме, подтверждают тем самым

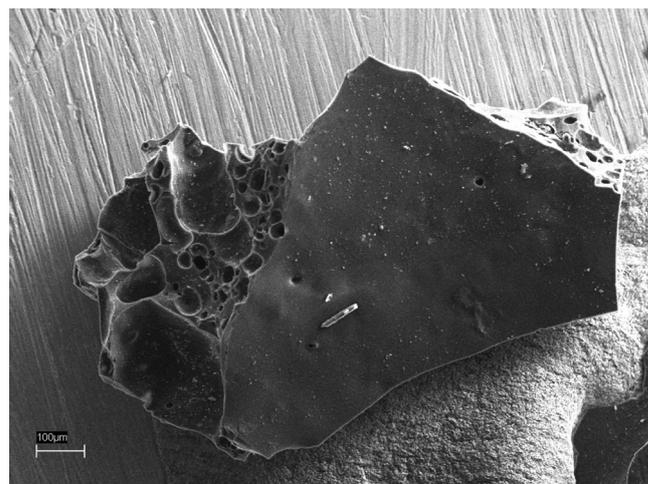


Рис. 3. Микроглобулярная структура и микропористая текстура апоасфальтенового графита (500°C).

Съемка выполнена на сканирующем электронном микроскопе EVO-50 XVP.

кристаллизацию его из газовой фазы [14]. Такой графит богат различными включениями, в том числе и самородных металлов: Au, Cu, Fe, Zn, Pb и др. В конденсатах вулканических газов нередко обнаруживаются наноразмерные кристаллиты самородного золота [25]. Платина обнаружена в конденсатах вулкана Кудрявого, где формирует сложные металлоорганические комплексы  $\text{PtCl}_2[\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_3]_2$ .

Основными формами выделения благородных металлов из металлоорганических соединений являются наноразмерные фазы [5]. С этим, видимо, связаны трудности поиска самостоятельных минеральных фаз платиноидов в графите, кристаллизующемся в зонах эндогенной углеродизации. Содержание БМ в таких графитах отличается неравномерным распределением. Так, концентрация ряда элементов в графите Тургеневского месторождения составила (г/т): Au – 0.46–17.40, Pt – 0.10–14.15, Pd – 0.01–5.67 и (% ат.): Cl – 0.25–2.06, K – 0–2.05, Al – 1.70, Ca и Si – 0–1.70 [23]. Детальное изучение концентрации БМ в графитизированных породах позволило оптимизировать результаты лишь путем предварительной механоактивации проб [15]. Все это свидетельствует в пользу кристаллизации графита при метаморфизме из высокотемпературного металлоносного флюида. Наблюдаемое укрупнение кристаллов золота и графита является результатом собирательной перекристаллизации в ходе регионального метаморфизма.

#### БЛАГОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ В СТРУКТУРЕ ГРАФИТА

Графит – минерал постоянного состава и способен реагировать на вариацию *PT*-условий лишь



**Рис. 4.** Графитизация в зонах трещиноватости и дислокаций гранито-гнейсов (Ружинский карьер).

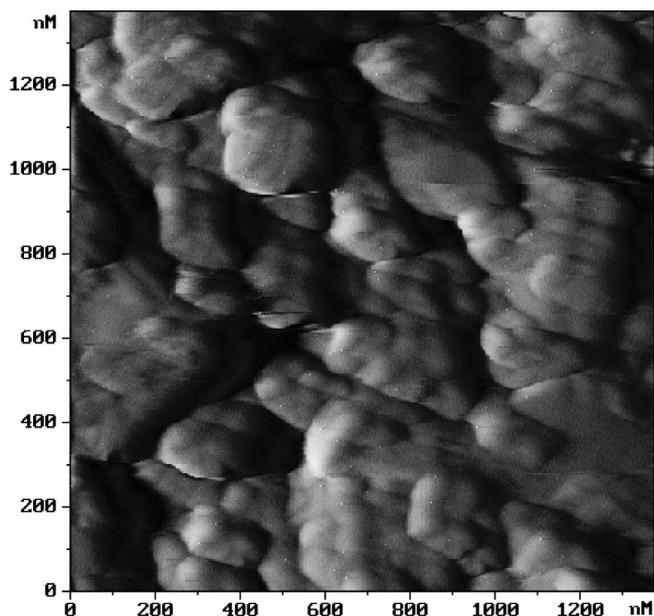
Белое – граниты, серое – графитизация.

изменением структурного и агрегатного состояния. С ростом степени метаморфизма происходит уменьшение статистической разупорядоченности взаимного положения слоев углерода, что отражается увеличением межплоскостного расстояния  $d_{(002)}$  – от  $3.32 \text{ \AA}$  в неупорядоченном до  $3.36 \text{ \AA}$  – в упорядоченном графите [13]. Благодаря своей слоистой гексагональной структуре, он обладает уникальной способностью образовывать соединения внедрения. Однако, несмотря на высокое содержание золота и платины и в синтетических, и в природных графитах, обнаружить их самостоятельные фазы удается далеко не всегда [18, 19, 23]. Это позволяет предположить присутствие кластерных форм и/или металлоуглеродных соединений [12, 18]. Подтверждением этому служат квантово-химические расчеты взаимодействия кластеров  $\text{Au}(0)$ ,  $\text{Pt}(0)$   $\text{Ag}(0)$  с фрагментами графенов, моделирующих структуру графита [13]. Более высокая расчетная энергия взаимодействия металлических кластеров платины с модельными графенами, в сравнении с таковыми золота и серебра, объясняет трудности обнаружения видимых форм платины в графите, по сравнению с золотом и серебром [23]. Эти расчеты позволили смоделировать внедрение нанокластеров БМ в нулевой степени окисления в межслоевое пространство графита.

Графит, благодаря слоистой структуре, уникальный сорбент тяжелых металлов. Он может служить концентратом металлофуллеренов вплоть до проявления метаморфно-гидротермальных процессов окисления и сульфидизации, что приводит к выделению БМ в виде самостоятельных минеральных фаз.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Графит, аналогично углероду, может иметь, таким образом, и органическое, и эндогенное про-



**Рис. 5.** Микроглобулярная структура природного графита из гранито-гнейсов уссурийской свиты (сканирующий электронный микроскоп).

исхождение. При этом роль его в нефторудогенезе будет различной. Графит, кристаллизующийся при метаморфизме органического УВ, играет роль сорбента и концентратора металлов. Графитизацию сопровождает выделение большого объема газогидратных фаз и нафтенов, которые в благоприятных структурах могут формировать аллохтонные месторождения газогидратов и нафтенов. Значительный вынос углеводородов в ходе этого процесса приведет к разуплотнению вмещающих пород, и будет способствовать притоку рудоносных гидротерм. То есть, в подобных обстоятельствах графитизация играет роль рудоподготовительного этапа. Большую площадь проявления процессов графитизации терригенных пород должно рассматривать как признак благоприятный для поиска месторождений нефти и газогидратов.

Судя по результатам экспериментов, часть БМ мигрирует в составе олеофильного флюида [19]. Высокие концентрации платины в нефтях Сирии и золота в нефтях Польши обусловлены аналогичными процессами [8]. Эти эксперименты иллюстрируют роль метаморфизма углеродсодержащих осадочных формаций в генерации месторождений нефти и газогидратов. В процессе метаморфизма бурых углей образуются нафтены и кероген. Соотношение масс газогидратов, нафтенов и керогена зависит от температуры и резко меняется выше критической точки воды. Так, если при  $200\text{--}300^\circ\text{C}$  в продуктах опытов преобладают нафтены, то в диапазоне  $400\text{--}500^\circ\text{C}$  возрастает роль газовых эманаций и аморфного керогена, кристаллизующегося в графит при  $500^\circ\text{C}$ .

Эндогенная графитизация, описанная в метаморфических комплексах уссурийской серии, перспективна на поиски месторождений БМ и в этом случае УВ служит, прежде всего, транспортным агентом. Восстановленные водород-углеводородные газы глубинного происхождения могут переносить тяжелые металлы переходной группы. С понижением температуры в верхних слоях Земной коры и конденсации газов кристаллизуется графит, и в нем формируются включения металлофуллеренов. Этот процесс имеет значение для рудогенеза металлов, но мало перспективен для поисков газогидратов и нефти.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 09-05-12060-офи) и президиума ДВО РАН (проект 09-3-А-08-415).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Аплонов С.В., Лебедев Б.А.* Нафторудогенез: пространственные и временные соотношения гигантских месторождений. М.: Научный мир, 2010. 224 с.
2. *Буряк В.А., Михайлов Б.К., Цымбалюк Н.В.* Генезис, закономерность размещения и перспективы золота и платиноносности черносланцевых толщ // Руды и металлы. 2002. № 6. С. 25–36.
3. *Варшал Г.М., Велюханов Т.К., Корочанцев А.В.* О связи сорбционной емкости углеродистого вещества по отношению к благородным металлам с его структурой // Геохимия. 1995. № 8. С. 1191–1199.
4. *Галимов Э.М., Миронов А.Г., Жмодик С.М.* Природа углеродсодержащих пород Восточного Саяна // Геохимия. 2000. № 9. С. 937–944.
5. *Дистлер В.В., Диков Ю.П., Юдовская Н.А. и др.* Платино-хлор-фосфор-углеводородные комплексы в вулканических флюидах – первая находка в земной обстановке // Докл. АН. 2008. Т. 420, № 2. С. 217–220.
6. *Жмодик С.М., Миронов А.Г., Агафонов Л.В. и др.* Углеродизация гипербазитов Восточного Саяна и золото-палладий-платиновая минерализация // Геология и геофизика. 2004. Т. 45, № 2. С. 228–243.
7. *Иванкин П.Ф., Назарова Н.И.* Методика изучения рудоносных структур в терригенных толщах. М.: Недра, 1988. 251 с.
8. *Лазаренков В.Г., Ганай Аль-Хатиб, Колосов Л.П. и др.* Распределение элементов платиновой группы в нефтях месторождений Джбисса и Омар, Сирия // Докл. АН. 1998. Т. 360, № 1. С. 93–95.
9. *Летников Ф.А., Савельева В.Б., Аникина Ю.В.* Высокоуглеродистые тектониты – новый тип концентрирования золота и платины // Докл. АН. 1996. Т. 347, № 6. С. 795–798.
10. *Маракушев А.А.* Черносланцевые формации как показатель периодов катастрофического развития Земли // Платина России. 1999. Т. 4. С. 183–194.
11. *Мархинин Е.К.* Вулканизм. М.: Недра, 1985. 218 с.
12. *Матвиенко В.Н., Колесников Ю.Д., Нарсеев В.А.* Кластеры – протоформа нахождения драгметаллов в рудах минерализованных пород // Отечественная геология. 2004. № 5. С. 228–243.
13. *Медков М.А., Ханчук А.И., Войт А.В. и др.* Квантовое-химическое исследование взаимодействия кластеров Au(0), Pt(0), Ag(0) с фрагментами графенов, моделирующими структуру графита // Докл. АН. 2010. Т. 434, № 4. С. 518–521.
14. *Миронов А.Г., Жмодик С.М., Колесов Г.М. и др.* Элементы платиновой группы в золото-сульфидных и полиметаллических рудах Саяно-Байкальской складчатой зоны // Геология рудных месторождений. 2008. Т. 50, № 1. С. 47–66.
15. *Митькин В.Н., Ханчук А.И., Лихойдов Г.Г. и др.* Изучение кандидата в стандартные образцы состава благородных металлов (МПГ, Au, Ag) графитизированных пород // Докл. АН. 2009. Т. 424, № 3. С. 380–384.
16. *Некрасов И.Я., Лихойдов Г.Г., Плюснина Л.П., Кузьмина Т.В.* Особенности геологии, геохимии и генезис Улахан-Сисского, Куларского и Хараулахского золоторудных узлов Верхоянской складчатой области // Тихоокеанская геология. 2001. Т. 20, № 3. С. 79–80.
17. *Пеньков В.Ф.* Генетическая минералогия углеродистого вещества. М.: Недра. 1996. 222 с.
18. *Плюснина Л.П., Кузьмина Т.В.* Экспериментальное изучение концентрирования платины битумоидами при 200–400°C // Геохимия. 1999. № 5. С. 506–515.
19. *Плюснина Л.П., Кузьмина Т.В., Авченко О.В.* Экспериментальное моделирование сорбции золота на углеродистое вещество при 20–500°C // Геохимия. 2004. № 8. С. 864–873.
20. *Плюснина Л.П., Кузьмина Т.В., Сафронов П.П.* Трансформация битумоиды–графит по экспериментальным данным // Докл. АН. 2009. Т. 425, № 1. С. 94–97.
21. *Ханчук А.И., Бердников Н.В., Черепанов А.А. и др.* Первые находки видимых платиноидов в черносланцевых толщах Бурейнского массива // Докл. АН. 2009. Т. 424, № 5. С. 672–675.
22. *Ханчук А.И., Плюснина Л.П., Молчанов В.П., Медведев Е.И.* Благородные металлы в высокоуглеродистых метаморфических породах Ханкайского террейна // Тихоокеанская геология. 2007. Т. 26, № 1. С. 70–80.
23. *Ханчук А.И., Плюснина Л.П., Молчанов В.П., Медведев Е.И.* Углеродизация и геохимическая специализация графитоносных пород северной части Ханкайского террейна // Геохимия. 2010. № 2. С. 115–125.
24. *Шумилова Т.Г., Юшкин Н.П., Пушкарев Е.В.* Серебряные сфероиды в графитоносных породах Максютовского комплекса, Южный Урал // Докл. АН. 2007. Т. 417, № 5. С. 682–684.
25. *Юдовская М.А., Дистлер В.В., Чаплыгин И.В. и др.* Формы нахождения золота в продуктах кристаллизации современных высокотемпературных газовых флюидов вулкана Кудрявый, Курильские острова // Докл. АН. 2003. Т. 391, № 4. С. 535–539.
26. *Юшкин Н.П., Павлишин В.И., Асхабов А.М.* Ультрадисперсное состояние минерального вещества и проблемы наноминералогии // Минерал. журнал. 2003. Т. 25, № 4. С. 7–31.
27. *Evans W.C.* A gold mine of methane // Nature. 1996. V. 381, №. 6578. P. 114–115.

*Рецензент В.Н. Сазонов*

## Graphite, naphthene and ore formation

L.P. Plyusnina, G.G. Likhoidov and T.V. Kuz'mina

*Far East Geological Institute, Far East Branch of RAS*

Graphitization of organic carbonaceous matter (CM) has been examined by experimental study of gold and platinum sorption on asphaltene at 200–500°C and 1 kb total pressure. Metamorphism of CM leads to generation of naphthene, gaseous phase and solid kerogen. This process has been accompanied by aromatic condensation of CM, completing with graphite crystallization after kerogen at 500°C. Sorption capacity of the naphthene, kerogen and graphite in relation to Au and Pt was measured by the atomic absorption. It turns out, that sorption capacity of solid phases exceeds more than two times the naphthene one. Thus graphitization of CM leads to the noble metals accumulation in graphite, whereas their lesser part removes with naphthene. Endogenic graphite formation caused by hydrocarbonic hypogene fluids was considered in the study on example of Riphean series metamorphic rocks (northern part of the Khanka terrane, Prymorie). In graphite, derived from granite-gneiss, crystalline schist, lamprophyre and black shale, high concentrations of Au, Pt and Pd were measured. It was concluded that layered structure of graphite promotes an invasion of metallofullerens to inter-layer (002) space regardless of biogenic or endogenic source of carbon. The assumption was supported by results of quantum-chemical calculation of the interaction between Au(0), Pt(0), Ag(0) and graphene, modeling the graphite structure.

Key words: *carbonaceous matter, graphite, naphthene, gold, platinum, experiment, sorption, degassing.*