

**ГРАФИТЫ ТУРГЕНЕВСКОГО И ТАМГИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЙ
(ЛЕСОЗАВОДСКИЙ РАЙОН, ПРИМОРЬЕ)**

Л.П. Плюснина¹, Т.Г. Шумилова², С.И. Исаенко², Г.Г. Лихойдов¹, А.В. Руслан¹

¹ФГБУН Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, пр-т 100-лет Владивостоку 159,
г. Владивосток, 690022; e-mail: makarovo38@mail.ru

²ФГБУН Институт геологии Коми научного центра УрО РАН, ул. Первомайская 54, г. Сыктывкар, 167982;
e-mail: shumilova@geo.komisc.ru

Поступила в редакцию 3 июля 2012 г.

Рассмотрена региональная углеродизация в рифейских метаморфических комплексах северной части Ханкайского террейна на площади Тамгинского и Тургеневского графитовых месторождений. Показана тесная связь благороднометалльной минерализации с процессами графитизации. Впервые методами изотопного, рентгеновского, термического анализов и рамановской спектроскопии изучено структурное состояние графита и выделены две его разновидности. Первая представлена нанокристаллическим флюидогенным графитом, образованным в ходе газоконденсатной кристаллизации из глубинного восстановленного рудоносного флюида. Вторая – крупночешуйчатый графит, продукт метаморфической перекристаллизации углеродсодержащих терригенных протолитов. Перекристаллизацию сопровождала гранитизация осадочного протолита, мобилизация и перенос углеродистого и рудного вещества вмещающих пород. Сделан вывод о полигенной природе графитизации, сопряженной с благороднометалльной минерализацией. В тесной ассоциации с графитом первой генерации обнаружен аморфный алмазоподобный углерод. Эта неожиданная находка может содержать генетическую информацию, полезную для геологической и геохимической реконструкции.

Ключевые слова: благородные металлы, графит, углеродизация, рамановские спектры, Ханкайский террейн, Приморье.

ВВЕДЕНИЕ

Лесозаводский графитоносный район простирается к юго-востоку от правого берега р. Иман и включает предгорья Сихотэ-Алиня, западную и восточную окраины Приханкайской низменности (рис. 1). В 50-е годы прошлого века он представлял один из крупнейших графитоносных районов СССР [15]. Наибольшие запасы графита сосредоточены на месторождениях Тургенево-Тамгинской группы. В последние годы интерес к этим графитовым месторождениям возобновился благодаря обнаруженной на их площади благороднометалльной минерализации [16–18]. Была установлена тесная генетическая связь повышенных концентраций золота и платины с процессами региональной графитизации. В связи с этим возникла необходимость тщательного изучения графита как для поиска благородных металлов, так и для разработки технологий обогащения графитсодержащих пород [19, 20].

Ввиду отсутствия сведений о структуре графита данного района и его генезисе, основной нашей целью явилось изучение разновидностей графита современными методами физико-химического анализа.

КРАТКИЙ ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ОЧЕРК

Графитовые месторождения Тургенево-Тамгинской группы расположены в северной части Ханкайского террейна, где широко представлены осадочные и метаморфические комплексы пород рифей-кембрийского возраста [11]. Тургеневский и Тамгинский графитоносные узлы расположены в центральной части метаморфического купола, сложенного переслаиванием гранат-биотитовых, биотит-мусковит-полевошпатовых кристаллосланцев, плагиогнейсов с мраморами, относимых к уссурийской свите. Породы уссурийской свиты метаморфизованы в условиях амфиболитовой фации и включают согласные инъекции биотитовых и лейкократовых гранитогнейсов.

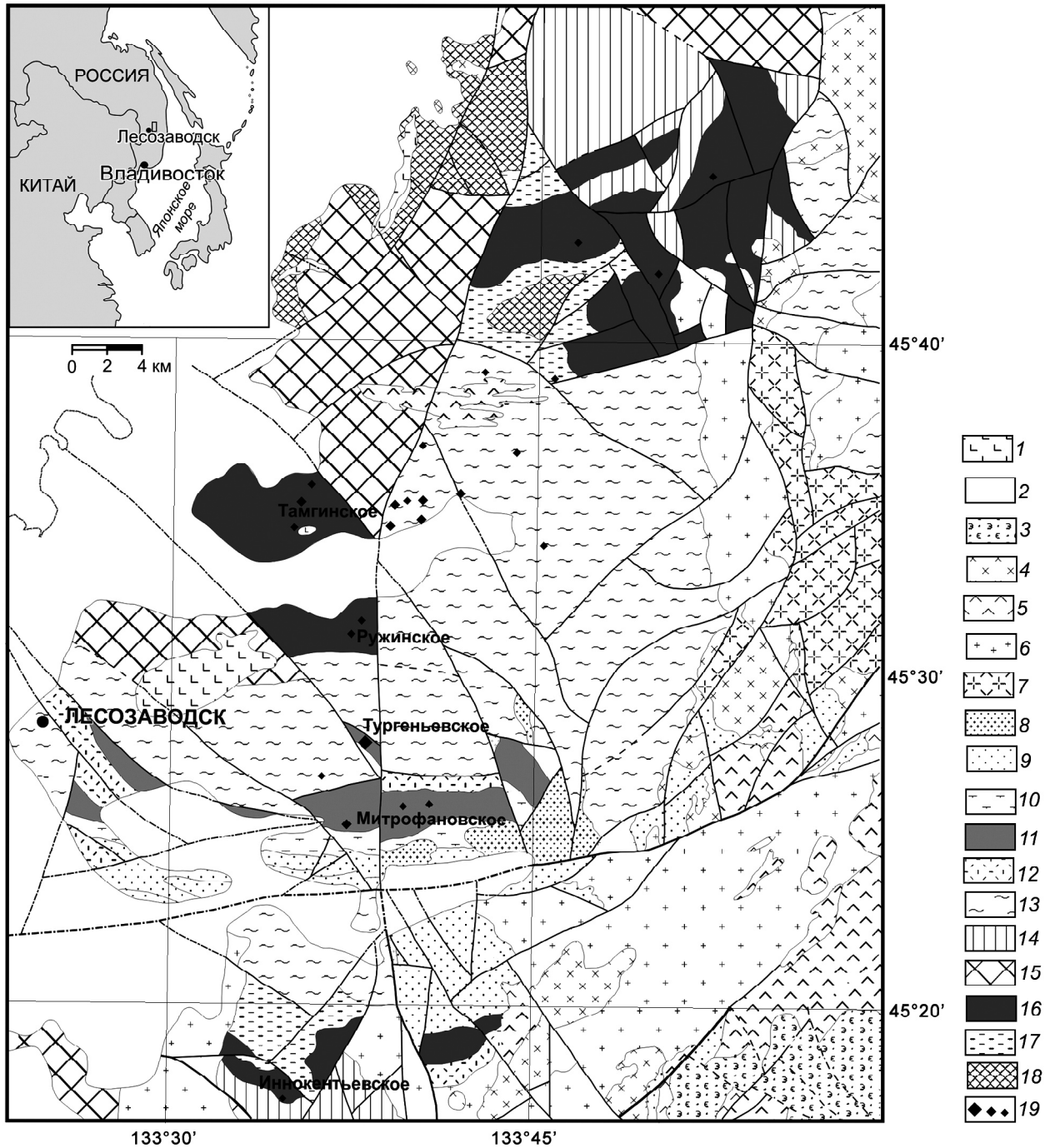


Рис. 1. Геологическая карта северной части Ханкайского террейна (составлена по материалам ОАО «Приоргеология»).

1 – неогеновые базальты; 2 – кайнозойские осадочные отложения; 3 – нижнемеловые дациты и их туфы; 4 – раннемеловые граниты; 5 – нижнепермские риолиты и их туфы; 6 – раннепермские граниты; 7 – нижнедевонские песчаники, сланцы, известняки; 8 – раннеордовикские граниты; 9 – нижнекембрийские графит-серицит-хлоритовые сланцы, кварциты, известняки, базальты, марганцевые руды; 10–13 – позднепротерозойские образования; 10–12 – лесозаводская серия: 10 – биотит-серицитовые сланцы (кабаргинская «свита»), 11 – высокоуглеродистые графитовые сланцы, кварциты, мрамор (митрофановская «свита»), 12 – графитовые кристаллические сланцы (спасская «свита»); 13 – графитовые гнейсы, кристаллические сланцы, амфиболиты, мрамор (уссурийская серия, тургеневская «свита»); 14–17 – иманская серия, матвеевская «свита»: 14 – гнейсы, 15 – графитовые гнейсы, кварциты, мрамор, эвлизиты, 16 – высокоуглеродистые графитовые гнейсы, кварциты, мрамор, эвлизиты, 17 – графитовые кристаллические сланцы, мрамор; 18 – иманская серия, ружинская «свита» – графитовый мрамор, кальцифиры, гнейсы; 19 – месторождения и рудопроявления графита и их названия.

Перечисленные породы интенсивно графитизированы. Графит формирует дисперсные фазы, мономинеральные жилы и линзовидные включения. Концентрация углерода в графитовых метасоматитах варьирует от долей до 39 %. Наиболее высокое содержание графита отмечено на Тамгинском месторождении.

На крыльях метаморфического купола эрозией вскрыты отложения митрофановской свиты, представленные карбонатно-сланцевой толщей с преобладанием филлитовидных графит-полевошпат-кварцевых разновидностей зеленосланцевой фации [17]. Метаморфические породы уссурийской и митрофановской свит интродуцированы многочисленными малыми телами гранитоидов, дайками лампрофиров, порфириров и диабазов различного возраста.

В пределах всего графитоносного комплекса установлен ранний этап регионального метаморфизма низкоградиентного типа в условиях амфиболитовой и эпидот-амфиболитовой фаций, возраст которого составил 730 млн лет. Поздний этап регрессивного метаморфизма от гранулитовой до зеленосланцевой фации связан с коллизионными событиями на рубеже кембрия и ордовика [11]. Проявление графитизации в магматических и метаморфических породах амфиболитовой и зеленосланцевой фации предполагает, что процесс региональной углеродизации длительный и завершается с последним этапом метаморфизма [17]. Тектонику описываемых месторождений характеризуют дизъюнктивы от микроформ до значительной амплитуды сбросов, сдвигов и надвигов, подверженных интенсивной графитизации. Надвиги, развитые на Тургеневском месторождении, отличает формирование тектонических зон графитовых милонитов, которые по мере удаления от дислокаций сменяют графитовые метасоматиты с крупночешуйчатым (1–5 мм) графитом. Степень графитизации зависит от дислоцированности и состава пород. В плагио-

гнейсах крупные чешуйки (0.5–10 мм) графита распределяются послойно. Гнейсы нередко прорваны лейкократовыми, графитизированными гранитами. Крупночешуйчатый графит в них образует прожилки различной мощности и скопления. Графитсодержащие плагиогнейсы на Тамгинском месторождении залегают в виде пластовых слоистых тел, графитовые прослои которых, содержащие 25–30 % углерода, чередуются с биотитовыми разновидностями, почти лишенными графита, что говорит об осадочном протолите этих гнейсов.

ГЕОХИМИЯ, МИНЕРАЛОГИЯ И МЕТОДЫ АНАЛИЗА БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Современные методы – ионная спектрометрия, атомно-эмиссионная спектроскопия, нейтронно-активационный анализ, электротермическая атомизация с атомной абсорбцией – позволили установить повышенные содержания благородных металлов (БМ) в изученном комплексе пород [16, 17, 18]. Фоновые содержания БМ в кристаллосланцах, не подверженных графитизации, составили (вблизи дер. Иннокентьевка, г/т): Au – 0.02, Pt – 0.01, Pd – 0.003. На участках активной графитизации пород содержания достигали (г /т): Au – 49, Pt – 52, Pd – 1.1, Rh – 5, Ag – 4.2. При этом распределение БМ в пределах отдельных проб и по площади разрезов оказалось крайне неравномерным.

Для подтверждения связи БМ минерализации с углеродистым веществом (УВ) был выполнен анализ растворов, полученных путем растворения силикатной составляющей в царской водке и HF. В такие растворы переходят все компоненты за исключением графита, остающегося в осадке. Анализ первичных растворов на атомном абсорбере показал низкие концентрации золота при отсутствии в нем платины и палладия. Последующее окислительное разложение графита при 600°C в HClO₄ и HF позволило определить в графите повышенные концентрации золота, платины и палладия (табл. 1). При анализе БМ в уг-

Таблица 1. Содержание благородных металлов (г/т) в пробах, фракционированных на растворимую силикатную часть и графит в осадке (С – в % мас.).

№	Au*	графит**			ΣAu	С	Порода
		Au	Pt	Pd			
02/1	0.73	16.68	8.68	5.67	17.41	35	Графитовый метасоматит
02/3	0.56	2.83	2.15	0.99	3.39	~ 4.7	Плагиогнейс с графитом
02/4	0.61	4.18	2.39	1.23	4.79	~ 6.3	Гранитогнейс
03/1a	-	2.56	4.14	3.31	2.56	5.6	Графитовый метасоматит
03/3	0.1	5.37	14.15	7.31	5.47	30	Гранат-биотит-графитовый сланец
03/5	1.26	0.04	4.46	1.24	1.30	29	Лампрофир

Примечание. * – Au в силикатной части (спектрофотометр АА-6200); ** – Au, Pt и Pd в графите, прокаленном при 600°C, с последующим разложением и окислением в HF и HClO₄ (в течение 30 суток).

Таблица 2. Содержание благородных металлов (г/т) в метаморфических породах по данным фторидного окисления.

Обр 04-...	Au	Pt	Pd	Rh	Ru	Ir	Os	Ag	Порода
1a	0.021 0.709	0.039 н/обн.	0.047 0.025	0.005 н/обн.	н/обн.	н/обн.	н/обн.	н/обн. 0.893	Гранитогнейс с графитом
2a	0.11 0.636	0.026 н/обн.	0.014 0.035	0.004 н/обн.	н/обн.	н/обн.	н/обн.	н/обн. 1.384	
13	0.025 1.43	0.025 0.021	н/обн.. 0.08	н/обн.	н/обн. 0.076	н/обн. 0.02	н/обн. 0.019	н/обн. 4.41	Амфиболит
16	0.27 1.892	0.116 0.02	0.274 0.16	0.003 0.011	н/обн.	н/обн. 0.004	н/обн. 0.011	н/обн. 0.502	Черные сланцы
40	0.23 6.73	0.038 0.011	0.048 0.042	0.005 н/обн.	н/обн. 0.012	н/обн. 0.006	н/обн. 0.013	н/обн. 0.15	
29	0.26 1.61	0.045 0.020	0.149 0.096	0.007 н/обн.	н/обн. 0.045	н/обн. 0.019	н/обн. 0.029	н/обн. 0.024	Лампрофир с графитом
31	0.022 1.90	0.014 0.024	0.012 0.59	0.006 н/обн.	0.007 0.038	н/обн. 0.011	н/обн. 0.016	н/обн. 2.07	
34	0.23 2.012	0.057 0.023	0.92 0.104	0.46 н/обн.	н/обн. 0.045	н/обн. 0.009	н/обн. 0.017	н/обн. 0.12	
34a	0.30 2.23	0.093 0.020	0.043 0.090	н/обн.	н/обн. 0.035	н/обн. 0.015	н/обн. 0.017	н/обн. 0.27	
80	0.246 0.04	0.017 н/обн.	0.051 0.429	н/обн.	н/обн.	н/обн.	н/обн.	н/обн. 1.111	Скарн
107к	0.24 0.076	н/обн. 0.036	0.031 0.223	н/обн.	н/обн.	н/обн.	н/обн.	н/обн. 3.46	Графитизированный мрамор
108	0.130 1.01	0.094 0.029	0.052 0.28	0.005 н/обн.	0.007 н/обн.	н/обн.	н/обн.	н/обн. 0.97	Графит-кварцевая жила

Примечание. Анализ образцов выполнен комплексным методом [10]: верхняя строка в ячейках табл. – анализ хлоридного раствора после однократного фторидного разложения и отделения нерастворимого графитового осадка (метод анализа – атомно-абсорбционная спектроскопия с экстракционным концентрированием); нижняя строка в ячейках табл. – результат анализа нерастворимого остатка, переведенного в сульфатную форму (метод анализа – атомно-эмиссионная спектроскопия). Анализы выполнены в Институте неорганической химии СО РАН.

леродсодержащих пробах многие исследователи отмечают значительные потери металлов в результате эмиссии летучих металлоорганических комплексов [1, 5]. Все аналитики подчеркивают влияние методов пробоподготовки на результаты физико-химических анализов. В наших пробах для разложения упорных графитсодержащих проб был использован также метод фторокислительного разложения с помощью VgF_3 и KVgF_4 , осуществленный в Институте неорганической химии СО РАН [10]. Результаты анализа представлены в табл. 2, где видно влияние более сильных окислителей на концентрацию БМ в растворе и графитовом остатке. Как видим, использование более сильных окислителей переводит в раствор наряду с силикатной компонентой и часть графита. В результате большая часть Au, Pt, Pd и весь Rh переходят в первичный раствор, уменьшая их концентрацию в графитовом остатке, в то время как Ru, Os, Ir, образующие более устойчивые комплексы, определены

только во вторичном растворе после разложения графитового остатка.

В графитсодержащих породах Ханкайского террейна и непосредственно в графите присутствуют многочисленные включения самородного золота, самородной меди, цинка, висмута, Cu-Sn и Cu-Sn-Fe интерметаллидов, магнетита, биотита, циркона, сфена и других минералов. Нередко наблюдаются включения графита в самородном золоте. На рис. 2 показано сфероидальное выделение золота, содержащего включение графитовой пластинки. Электронный анализ обнаружил значительные колебания состава в пределах одной и той же золотины (в % ат.): Au – 100–79.3, Ag – 0–22.02, Cu – 0–2.2. Анализ чешуйки графита, включенной в золото, выявил неоднородность ее состава (по замерам в трех точках, % ат.): C – 57.92–71.25, Au – 0.46–17.40, O – 28.2–30.3, Cl – 0.25–2.06, K – 0–2.05, Ca – 0–1.70, Si – 0–1.70, Al – 0–1.70. Другим примером совместной кристаллизации

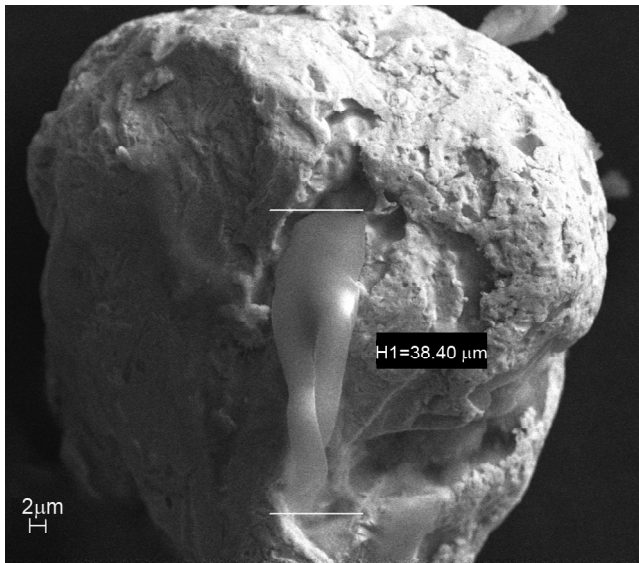


Рис. 2. Сфероидальная форма самородного золота с включением графитовой чешуйки.

золота и УВ служит обнаружение на золотине из скарнов Тамгинского месторождения углеродистой нанопленки (100–200 нм), содержащей, помимо углерода (56–60) и кислорода (19–33), примесь Cl, S, Ca, Al и Fe до 1–2 мас. %. На рис. 3 виден переход углеродистой матрицы с примесью петрогенных компонентов в углеродистую нанотрубку с четкими идиоморфными контурами. По мере удаления от матрицы в материале нанотрубки растет содержание углерода (до 90 % мас.) и исчезает примесь петрогенных элементов. Приведенные примеры ассоциации УВ с золотом говорят о неоднородности их состава, а присутствие галогенов – об их кристаллизации из рудоносного флюида, состоящего преимущественно из углеродистых газов.

В черных сланцах митрофановской свиты на Тургеневском полигоне с помощью электронной микроскопии обнаружены тонкопризматические кристаллы изоферроплатины (мас.%): Pt – 90.36, Fe – 9.64 (рис. 4). Близкие по форме и размерам субпризматические микрокристаллы с платиной и примесью других элементов (Pt – 79.31, C – 8.65, Cu – 2.09, Si – 1.03, O – 8.93 % мас.) встречены в графитовых метасоматитах Тамгинского месторождения.

СТРУКТУРНОЕ СОСТОЯНИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГРАФИТА

Столь тесная ассоциация графита с благородно-металлической минерализацией требует более детального изучения структурного состояния УВ и графита комплексом методов, включая порошковую дифрактометрию, рамановскую спектроскопию и термogravиметрический анализ.

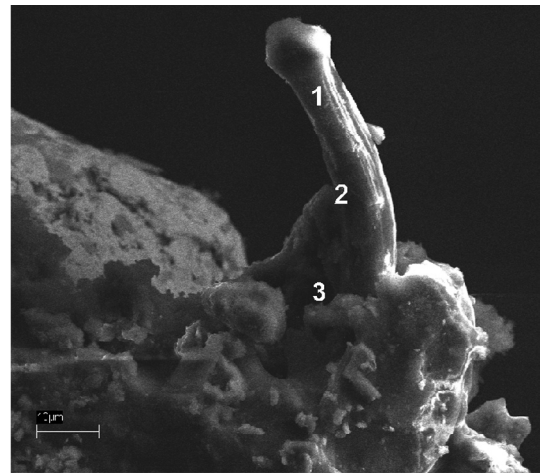


Рис. 3. Углеродистая нанотрубка на микросфероидальном выделении самородного золота.

(Анализ составов в точках 1–3 получен на сканирующем электронном микроскопе EVO-50 XVP в отраженных электронах (в % мас.): **1** – C – 88.19, O – 11.54, S – 0.28; **2** – C – 72.63, O – 21.45, Na – 0.31, Si – 0.37, S – 1.44, K – 1.63, Ca – 1.23, Br – 0.94; **3** – C – 54.43, O – 7.33, Na – 3.59, Si – 1.08, S – 0.9, Cl – 28.54, K – 2.46, Ca – 1.67).

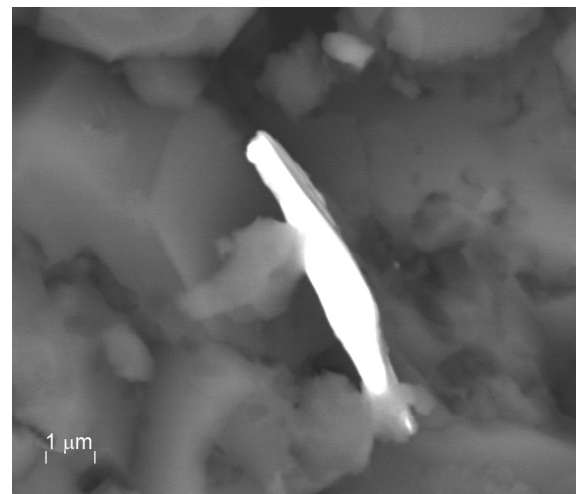


Рис. 4. Тонкопризматический микрокристалл изоферроплатины в углеродистой матрице.

Графит с целью определения параметров элементарной ячейки изучен для разориентированных препаратов на рентгеновском дифрактометре XRD-6000 фирмы Shimadzu (медное излучение в диапазоне $22 < \theta < 133^\circ$). Параметры элементарной ячейки рассчитаны по всем проявленным пикам графита с помощью программы Unit Cell (ИГ Коми НЦ УрО РАН, аналитик Б.А. Макеев). Образцы были сняты без специального разориентирования, образец 03-5 при повторной съемке был принудительно разориентирован на предметном стекле с использовани-

Таблица 3. Данные рентгенофазового анализа графита пород уссурийской серии.

hkl	База данных ICDD, нм	03-1a		03-3		03-5		04-64		Погреш- ность Δd , нм
		d, нм	I, отн. %	d, нм	I, отн. %	d, нм	I, отн. %	d, нм	I, отн. %	
002	0.336	0.335	100	0.335	100	0.335	100	0.335	100	0.006
100	0.213		1	0.213	1			0.212	1	0.0018
101	0.203	0.202	1	0.202	1	0.203	1			0.0016
102	0.180					0.1788	1	0.1798	1	0.001
004	0.1678	0.1676	6	0.1677	5	0.166	5	0.1676	5	0.001
103	0.1544	0.1537	1	0.1540	1	0.1538	1	0.1537	1	0.0008
110	0.1232	0.1228	1			0.1230	1			0.0004
112	0.1158	0.1152	1			0.1151	1			0.0003
006	0.1120	0.1118	1	0.1118	1	0.1118	1	0.1118	1	0.0001
114	0.0990					0.0989	1			
008	0.0840	0.0838	1	0.0838	1	0.0838	1	0.0838	1	0.0001
Параметры элементарной ячейки, нм										
a, нм	0.2465	0.2449±0.0005		0.2450 ±0.0007		0.2452±0.0005		0.2455±0.0005		
c, нм	0.6721	0.6702 ±0.0009		0.6706 ±0.0014		0.6701±0.0010		0.6699±0.0009		
V, нм ³	0.3537	0.3482±0.0014		0.349±0.002		0.3490±0.0015		0.3496±0.0015		

ем клеевой подложки. В результате установлено, что графит из прожилков в гнейсах, гранат-биотит-графитовых сланцах и лампрофирах имеет близкие между собой структурные параметры, отвечающие высококристаллическому графиту и, в пределах инструментальной ошибки, соответствующие табличным данным либо отвечающие несколько уменьшенным параметрам элементарной ячейки (табл. 3).

Поскольку стандартный рентгенофазовый анализ позволяет анализировать только кристаллические вещества, то более полное представление о разнообразии структурных состояний УВ было получено с помощью рамановской спектроскопии, которая позволяет исследовать не только высокоупорядоченные вещества, но и нанокристаллические, и полностью аморфные фазы. Рамановская спектроскопия графита выполнена в лаборатории минералогии алмаза ИГ Коми НЦ УрО РАН на высокоразрешающем рамановском спектрометре HR800 (Horiba Jobin Yvon, аналитик С.И. Исаенко).

Анализ проведен на отдельных частицах графита, в случае чешуйчатого графита преимущественно ориентированных $(002)_{\text{гп}} \perp$ лазерному лучу, в сростках с породообразующими минералами, свежих сколах крупных графитовых частиц, а также в гранат-биотит-графитовом гнейсе. Несколько спектров “in situ” получено в полированном прозрачном шлифе. В качестве возбуждающего излучения использован Ag^+ лазер с длиной волны 514 нм. Рамановские спектры получены при комнатной температуре с использованием решетки спектрометра 600 ш/мм при объективах $\times 50$ и $\times 100$. Мощность лазерного излучения при съемке подбира-

лась с учетом изменчивости вещества под лазерным пучком, преимущественно использовалась мощность лазера не более 12 мВт, при которой видимого изменения поверхности образца не наблюдалось и спектры при накоплении сигнала практически не менялись в ходе облучения. В присутствии битумообразного вещества, иногда, в анализируемых участках допускалось некоторое снижение фона, при котором положение рамановских полос оставалось неизменным. Спектры получены в диапазоне от 100 до 4000 см^{-1} , который позволяет оценить все известные углеродные фазы и их структурное состояние, включая область второго порядка. Локальность анализа – около 1 мкм^2 , спектральное разрешение – 1 см^{-1} . Математическая обработка спектров выполнена с помощью программы Lab Spec 5.36 и функций Гаусса-Лоренца. Выбор точек для анализа обособленных графитовых частиц производился в отраженном свете, что также позволило проследить особенности взаимоотношений разновидностей графита. При анализе графита в полированном шлифе фокусирование точки анализа выполнено в проходящем в глубь шлифа свете.

Исследованные образцы графита характеризуются явной неоднородностью. В образцах, как правило, присутствует до 3-х оптически различимых разновидностей УВ: чешуйчатый графит с ровной поверхностью, светлый в отраженном свете (1); мелкозернистый графит, темный (до черного) в отраженном свете, который образует сложные ксеноморфные агрегаты, просечки и отдельные микроразмерные частицы в высококристаллическом чешуйчатом графите (2) – рис. 5; относительно редко встречаются мел-

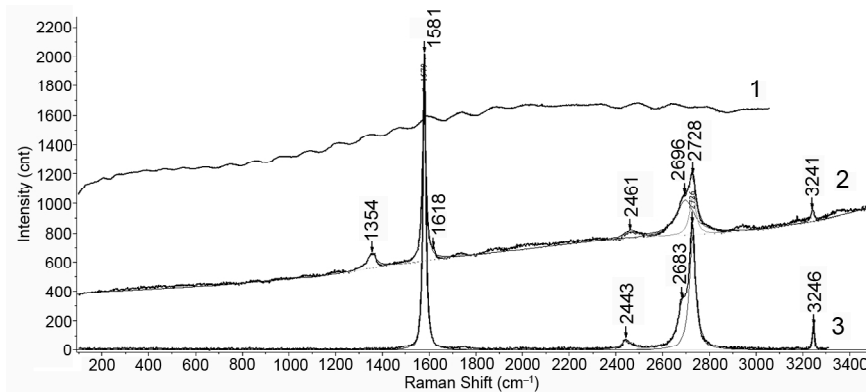


Рис. 5. Рамановские спектры углеродистого вещества, обр. 03-5.

1 – битумоид; 2 – нанокристаллический графит с люминесценцией; 3 – высокоупорядоченный графит.

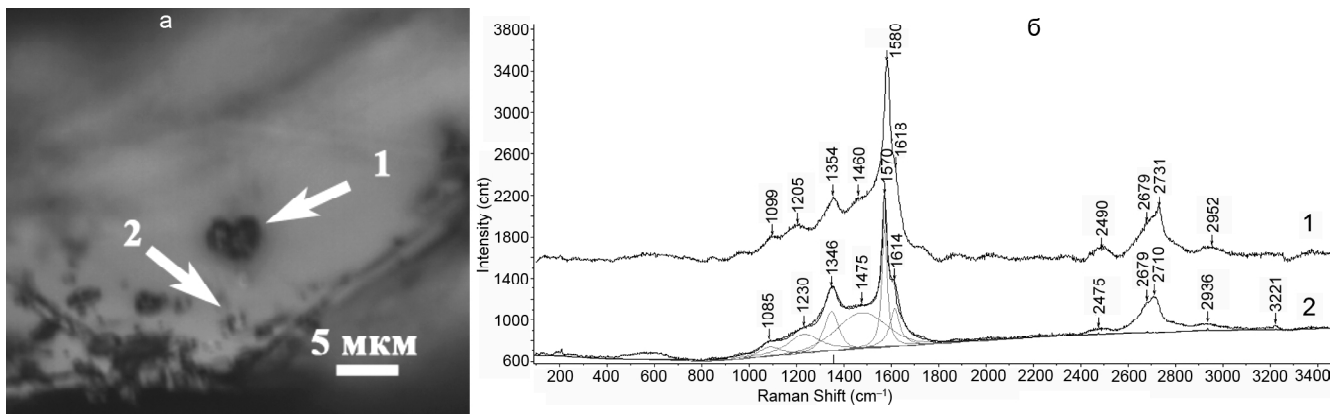


Рис. 6. Аморфный алмазоподобный углерод, обр. 03-5.

а – изображение включений в графите; б – рамановские спектры, соответствующие точкам 1 и 2.

кие обособленные единичные субизометричные, субмикронные включения УВ внутри чешуйчатого графита (3) – рис. 6.

Как известно, графит характеризуется одной фундаментальной рамановской модой $E_{2g(2)}$ [27], имеющей положение 1582 см^{-1} , отвечающей за колебания внутри слоя графита и именуемой полосой G. Кроме того, в спектрах графита может присутствовать дополнительная полоса D, связанная с колебаниями краевых участков графитовых слоев и отражающая степень разупорядочения. Положение последней зависит от длины волны используемого возбуждающего излучения, которое в нашем случае для длины волны 514 нм имеет стандартное положение 1350 см^{-1} . Спектральные характеристики, включая положение рамановских полос, соотношение их интенсивностей, величину полной ширины на полувысоте (ШПВ) позволяют не только идентифицировать графит, но и определить степень его структурного совершенства [22, 28, 29]. Имеются и другие спектральные особенности, которые также отражают степень структурного совершенства графита, в том числе полосы-обертоны второго и

третьего порядков. Размер кристаллитов мелкозернистого графита был рассчитан по формуле $L_a = 4.4 \times I_G/I_D$ [28], при расчетах использованы интегральные интенсивности соответствующих полос. Величина L_a чешуйчатого графита оценена по ШПВ [22, 29], так как ввиду преимущественной ориентировки частиц $(002)_p \perp$ лазерному лучу соотношение интенсивностей полос D и G сильно искажается и не может использоваться для расчетов.

Полученные результаты свидетельствуют о достаточно высокой степени кристалличности крупночешуйчатого графита (табл. 4, рис. 5). Размер кристаллитов, как правило, превышает 100 нм , в то время как мелкозернистый графит характеризуется существенно меньшими значениями L_a , лежащими в пределах $7\text{--}44 \text{ нм}$ (в среднем 19 нм) (табл. 5). Положение полосы G чешуйчатого графита полностью соответствует стандартному положению $E_{2g(2)}$ моды графита [27]. Мелкозернистый графит характеризуется некоторым смещением полосы G в сторону малых значений рамановского сдвига в среднем до 2 см^{-1} , связанным, вероятно, с излишним нагревом при возбуждении лазером, что не исключается при малой ве-

Таблица 4. Данные рамановской спектроскопии чешуйчатого графита.

№ обр./спектра	Положение полос, см ⁻¹		1*	2	3
	D	G			
04-64/1	1356	1581	16	0.04	>100
04-64/6	-	1581	14	0	>100
04-64/7	1353	1582	19	0.13	10–100
03-1a/1	1352	1582	14	0.17	>100
03-1a/4	1360	1581	15	0.36	>100
03-1a/7	1353	1580	17	0.19	10-100
03-5/1	1355	1581	15	0.24	>100
03-5/7	-	1581	14	0	>100
03-3/4	1353	1580	14	0.07	>100
03-3/6	1353	1580	17	0.21	10-100
03-3/7	1352	1581	15	0.15	>100
03-3/8	1350	1581	15	0.18	>100
Среднее	1354	1582	15	-	>100

Примечание. 1 – Ширина полосы G на полувысоте, см⁻¹, 2 – соотношение интенсивностей полос I_D/I_G, возбуждающее излучение ⊥ (002), 3 – Размер кристаллитов L_a, нм.

Таблица 5. Данные рамановской спектроскопии мелкозернистого графита.

№ обр./спектра	Положение полос, см ⁻¹		1*	2	3	Примечание
	D	G				
04-64/3	1350	1581	16	0.10	44	люминесцирует
04-64/4	1353	1581	18	0.14	31	
03-1a/2	1355	1579	16	0.23	19	
03-1a/3	1352	1575	20	0.30	15	
03-5/2	1354	1580	17	0.25	18	люминесцирует
03-5/9	1347	1570	25	0.55	8	
03-3/5	1353	1580	59	0.32	14	
03-3/9	1348	1577	18	0.27	16	
03-3/10	1351	1580	19	0.64	7	
Среднее	1351	1578	23	0.27	19	

См. примечание к табл. 4.

личине анализируемых частиц. С другой стороны, достаточно сильное смещение (до 1570–1575 см⁻¹) вряд ли можно объяснить нагревом, и вызвано оно, вероятно, существенным искривлением слоев графита в отдельных частицах или их участках [25].

Третья разновидность УВ обнаружена в образце 03/5 внутри графита на свежей поверхности скола по (002) в виде относительно субмикронных микрометровых (1–3 мкм) включений, отличающихся во вмещающей массе высококристаллического графита своими оптическими свойствами. Часть таких включений имеет зеленоватый оттенок, другие – голубоватый цвет.

Таблица 6. Результаты рамановской спектроскопии аморфного углерода.

№ образца/спектра	Положение полос, см ⁻¹		1*	2	3	4
	D	G				
03-5/6	1346	1571	27	0.30	1088 (113)	А
					1235 (152)	
					1475 (245)	
					1086 (100)	
03-5/8	1342	1576	47	0.24	1197 (135)	Б
					1484 (189)	

Примечание. 1 – ширина полосы G на полувысоте, см⁻¹; 2 – соотношение интенсивностей полос I_D/I_G; 3 – дополнительные полосы (ШПВ), см⁻¹; 4 – алмазоподобный углерод и графит люминесцируют: А – слабо, Б – сильно.

Согласно полученным рамановским спектрам, такие включения представлены аморфным углеродом, при этом зеленоватые зерна слабо, а голубоватые достаточно сильно люминесцируют (рис. 6). Спектр таких включений, помимо широких полос D и G, содержит достаточно отчетливые полосы 1086–1088, 1197–1235 и выявленную математически интенсивную широкую полосу 1475–1484 см⁻¹ (табл. 6). Такого рода полосы описываются как характерные для нанокристаллического алмаза и алмазоподобного углерода [23, 26, 30, 31].

Кроме того, в некоторых исследованных частях графита имеется, по-видимому, определенная доля углеводородных радикалов, а также битумоподобной компоненты, что фиксирует в рамановских спектрах интенсивная полоса люминесценции (табл. 5, рис. 5).

Следует отметить, что в исследованном высококристаллическом графите оптически выделяются микроскопические области голубоватого нацвета, которые, в сравнении с включениями алмазоподобного углерода, морфологически от основной массы графита не выделяются и связаны, по всей видимости, с пленками окисления, что в спектрах отражает уширение полосы G. Данные области встречаются в местах дефектов, краевых участках и по слоистости графита. Это обстоятельство свидетельствует о некоторой (слабой) окисленности графита по участкам дефектов.

Выявленная неоднородность УВ в исследованных породах хорошо согласуется с результатами термогравиметрического анализа, выполненного для неразбавленных измельченных фракций на приборе Derivatograph-Q-1500D (Shumadzu, аналитик Г.Н. Модянова) (табл. 7). Согласно морфологии тер-

Таблица 7. Данные термического анализа графита пород уссурийской серии.

№ обр.	эндоэффект, миним., °С	окисление, начало, °С	экзоэффект, максим., °С	Порода	*
03-1a	149; 355	677	313; 860; 954	прожилок графита в гнейсе	1
03-3	-	616	834	гранат-биотит-графитовый сланец	2
03-5	-	659	867; 906; 958; 988	лампрофир	3
04-64	89; 203; 369	612	888; 1003	скарн	4

Примечание. 1 – графит 2-х разновидностей с битумом; 2 – графит одной разновидности; 3 – графит 3-х разновидностей, алмазоподобный углерод; 4 – 2 разновидности графита и битум.

мических кривых, в каждой из разновидностей пород УВ представлено, как правило, не менее чем двумя разновидностями графита, а в ряде случаев присутствует битумная компонента и алмазоподобный углерод. Последний проявляется на термограммах в области до 400 °С. Графит же характеризуется температурой начала окисления 612–677 °С и высокой температурой окончания реакции, превышающей 1000 °С. Экзотермический эффект на кривых термического дифференциального анализа, как правило, представлен несколькими максимумами, лежащими в диапазоне 834–1003 °С. Приведенные данные характеризуют несколько типов графита с разной степенью кристалличности, что свидетельствует о многоактной кристаллизации графита в процессе полиметаморфизма.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Благодаря своей слоистой гексагональной структуре графит обладает уникальной способностью образовывать соединения внедрения. Квантово-химическое исследование взаимодействия кластеров Au(0), Pt(0) и Ag(0) с фрагментами графенов, моделирующими структуру графита, показало, что невысокие энергии взаимодействия кластеров золота и серебра с горизонтальным расположением энергетически менее выгодны, чем комплексы с вертикальным расположением кластеров. Это ставит под сомнение возможность существования в межслоевом пространстве графита больших пленкообразных металлических кластеров Au и Ag [9]. Энергии взаимодействия кластеров платины с модельными графенами оказались, в отличие от золота и серебра, более высокими в случае горизонтального расположения кластеров Pt. Можно предположить, что нанокластеры платины в графите способны создавать относительно прочные связи, что говорит об определенных сложностях анализа Pt в графитсодержащих рудах. Следствием этого могут явиться потери платины (до двух порядков величин содержания), наблюдаемые в ходе операций кислотного выщелачивания [1]. Это объясняет также трудности

обнаружения видимых форм платины, в отличие от золота и серебра, в графите [18].

Экспериментальные исследования хемосорбции золота и платины в графите при 500 °С и давлении 1 кбар обнаружили его высокую сорбционную емкость в отношении Au и Pt [12]. В процессе метаморфизма происходит дегидрирование бензолного кольца (структуру которого унаследует графит), при котором металлы встраиваются в деформированные кольца, занимая место водорода в гексагонах [1]. Обширный электронно-микроскопический материал по изучению скоплений сферических кластеров золота на ряде известных золоторудных месторождений Средней Азии иллюстрирует зональное строение сферических кластеров с чередованием металлических и графитовых слоев [8, 21]. Сферическая форма кластеров зонального строения объясняет их устойчивость при термической обработке графитсодержащих пород и трудности анализа, связанного с деструкцией металлуглеродных связей.

Важной проблемой, активно обсуждаемой в литературе, является вопрос источников углерода на месторождениях БМ в углеродсодержащих комплексах пород [2, 4]. Изотопный состав углерода был определен для графитсодержащих метаморфитов Тургеневского и Тамгинского месторождений [17]. Установлен однородный изотопный состав углерода в гранитогнейсах, кристаллических сланцах и лампрофирах ($-8.5 > \delta^{13}\text{C} > -8.7$ ‰), соответствующий мантийному или частично контаминированному источнику углерода [4]. В черных сланцах митрофановской свиты, метаморфизованных в условиях зеленосланцевой фации, углерод имеет облегченный изотопный состав ($-19.3 > \delta^{13}\text{C} > -26.6$ ‰) (табл. 8), характерный для органического углерода морских осадков [24]. Это предполагает различные источники углерода.

Ряд исследователей приходят к выводу о поступлении углерода в составе газовой фазы глубинных эманаций [6, 14]. Окисление восходящих высокотемпературных углеродсодержащих флюидов стиму-

Таблица 8. Изотопный анализ углерода в графитосодержащих метаморфических породах уссурийской и митрофановской серий.

№ образца	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$	Порода
Амфиболитовая фация		
02-1	-8.5	Графит в гранитогнейсе
02-4	-8.7	Плагиогнейс
03-1	-8.6	Биотитовый гранитогнейс
03-1a	-8.7	Прожилки графита в гнейсе
03-3	-8.6	Гранат-биотит-графитовый сланец
03-5	-8.5	Лампрофир
Зеленосланцевая фация		
04-22	-19.9	Серицит-кварц-графитовый сланец
04-24	-19.3	Серицит-кварц-графитовый сланец
04-17	-25.2	Филлитовидный сланец
04-34	-23.7	Филлитовидный черный сланец
04-40	-26.6	Черный аспидный сланец

лирует реакцию образования графита по схеме $\text{CH}_4 + \text{O}_2 = \text{C} + 2\text{H}_2\text{O}$ [7]. Конденсация газовой фазы в твердую способствует образованию микроглобулярной структуры, наблюдаемой на атомно-силовом микроскопе в графите из гранитогнейсов Тургеневского карьера (рис. 7). Связывание кислорода при окислении метана генерирует высокий восстановительный потенциал среды, что объясняет появление в графите включений самородных металлов и интерметаллидов, описанных как в породах Ханкайского террейна, так и в других регионах [3, 17, 20]. Одним из морфологических признаков в пользу газоконденсатной гипотезы служит способность самородного золота, серебра и других металлов формировать сфероиды и глобулы как продукты заполнения протогазовых включений в углеродистой матрице [13].

ВЫВОДЫ

Полученные результаты рентгеновского, термогравиметрического анализов и рамановской спектроскопии позволяют сделать вывод о существовании в изученных графитизированных комплексах региона как минимум двух генераций графита. Первая представлена нанокристаллическим графитом с более низкой температурой максимумов экзотермического эффекта (860–900 °C), вторая, поздняя разновидность, с кристаллитами больше 100 нм, характеризуется более высокой температурой экзотермических максимумов (950–1000 °C) и более совершенным рамановским спектром. Ранняя разновидность графита имеет некоторое количество углеводородных связей, что предполагает появление отдельных скоплений УВ в виде битумов между микрозерен нанокристаллического графита и сохранение реликтовых форм в виде углеводородных радикалов на поверхности на-

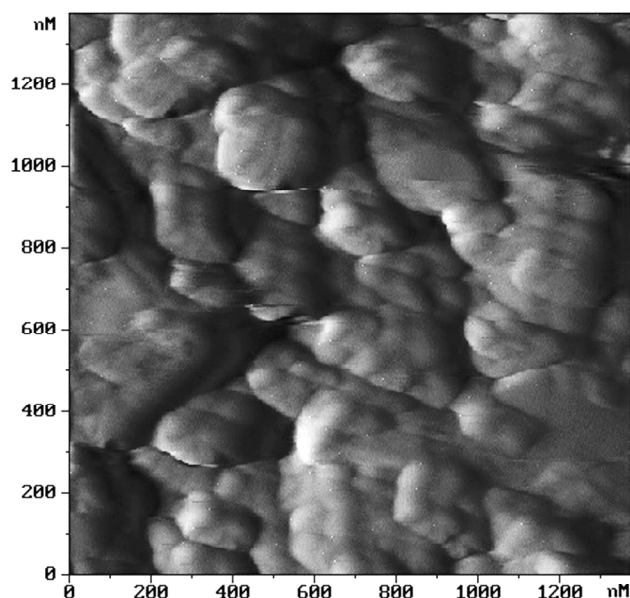


Рис. 7. Глобулярная микроструктура графита (графитизированный гранитогнейс Тургеневского месторождения).

нокристаллического графита, что и обеспечивает его люминесценцию.

Происхождение первичного битума связано с эндогенной углеродизацией под действием металлоносных восстановленных углеродсодержащих флюидов. Дренажные флюиды комплексов пород уссурийской и митрофановской свит сопровождалось кристаллизацией графита, при быстром снижении температуры, повышении окислительного потенциала, и осаждением металлов из рудоносного флюида как в графите, так и в силикатной матрице вмещающих пород. Генезис графита второй, более поздней генерации связан с перекристаллизацией углеродсодержащих терригенных пород в ходе регионального метаморфизма.

Выделение двух разновидностей графитов по физическим параметрам подтверждают данные по их химическому разложению (табл. 2). При фторокислительном разложении в первичный раствор переходит мелкочешуйчатый флюидогенный графит, в то время как крупночешуйчатый графит более «упорен» и устойчив к разложению. Именно в последнем сосредоточено все серебро, рутений, осмий и иридий, тогда как золото, родий и платина преобладают в графите первой, более ранней генерации. Связь графита второй генерации с метаморфической перекристаллизацией и гранитизацией подтверждает существование графитовых прожилков, секущих биотит и биотитовые прожилки в графитовой матрице [17]. Графитизация на месторождениях Тургенево-Там-

гинской группы, как и связанная с нею благородно-металлическая минерализация, являются, таким образом, процессом многоактным полихронным и полигенным.

Обнаруженные включения алмазоподобного углерода сингенетичны, по всей видимости, графиту первой генерации и образованы из углеводородного флюида. Поскольку эти включения носят сугубо подчиненный характер, то они, скорее всего, существенной роли в скоплении благородных металлов не играют. В то же время эта находка несет важную генетическую информацию, которая может использоваться в геологических и геохимических реконструкциях.

БЛАГОДАРНОСТИ

В процессе работы были использованы образцы, отобранные сотрудниками ДВГИ ДВО РАН: В.П. Молчановым, Е.И. Медведевым, М.А. Мишкиным и З.Г. Бадреддиновым, за что авторы им искренне благодарны. Авторы благодарят Н.Н. Барина за электронный анализ образцов графитизированных пород, В.Н. Митькина за анализы БМ в наших пробах новаторским методом фторокислительного разложения, Б.А. Макеева и Г.Н. Модянову за выполнение аналитических работ.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Президиума ДВО РАН, проекты 12-2-0-08-017, 12-1-0-ОНЗ-03, Президиума УрО РАН № 12-С-5-1035, РФФИ 11-05-00848 а и 11-05-00848а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бельский Н.К., Небольсина Л.А., Оксеноид И.Г. и др. Разложение проб при определении платины в углеродистых породах // Журн. аналит. химии. 1997. Т. 52, № 2. С. 150–153.
2. Галимов Э.М., Миронов А.Г., Жмодик С.М. Природа углеродизации высокоуглеродистых пород Восточного Саяна // Геохимия. 2000. № 4. С. 355–360.
3. Данилова Ю.В., Шуმიлова Т.Г., Данилов Б.С. О формах концентрирования рудных элементов в высокоуглеродистых метасоматитах // Докл. РАН. 2006. Т. 410, № 6. С. 795–798.
4. 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.
5. Курский А.Н. Выбор методов аналитического определения металлов платиновой группы в породах и рудах при решении геологических задач // Платина России. Т. 4. М.: ЗАО "Геоинформмарк", 1999. С. 246–263.
6. Летников Ф.А. Сверхглубинные флюидные системы Земли и проблемы рудогенеза // Геология руд. месторождений. 2001. Т. 43, № 4. С. 291–307.
7. Маракушев А.А. Черносланцевые формации как показатель катастрофического развития Земли // Платина России. Т. 4. М.: ЗАО Геоинформмарк, 1999. С. 206–214.
8. Матвиенко В.Н., Калашников Ю.Д., Нарсеев В.А. Кластеры – протоформа нахождения драгметаллов в рудах и минерализованных породах // Руды и металлы. 2004. № 5. С. 28–36.
9. Медков М.А., Ханчук А.И., Войт А.В. и др. Квантово-химическое исследование взаимодействия кластеров Au(0), Ag(0), Pt(0) с фрагментами графенов, моделирующих структуру графита // Докл. РАН. 2010. Т. 434, № 4. С. 518–521.
10. Митькин В.Н., Ханчук А.И., Лихойдов Г.Г. и др. Изучение кандидата в стандартные образцы состава благородных металлов в графитизированных породах // Докл. РАН. 2009. Т. 424, № 3. С. 380–384.
11. Мишкин М.А., Ханчук А.И., Журавлев Д.З., Лаврик С.И. Первые данные о Sm-Nd систематике метаморфических пород Ханкайского массива // Докл. РАН. 2000. Т. 374. С. 813–815.
12. Плюснина Л.П., Кузьмина Т.В., Авченко О.В. Экспериментальное моделирование сорбции золота на углеродистое вещество при 20-500°C, 1 кбар // Геохимия. 2004. № 8. С. 864–873.
13. Плюснина Л.П., Кузьмина Т.В., Сафронов П.П. Трансформация битумоиды–графит по экспериментальным данным // Докл. РАН. 2009. Т. 425, № 1. С. 94–97.
14. Рябчиков И.Д., Новгородова М.И. Восстановленные флюиды в гидротермальном рудообразовании // Докл. РАН. 1981. Т. 258, № 6. С. 1453–1456.
15. Солоненко В.П. Геология месторождений графита Восточной Сибири и Дальнего Востока. М.: Изд-во геол. литры, 1951. 382 с.
16. Ханчук А.И., Плюснина Л.П., Молчанов В.П. Первые данные о золото-платиноидном оруденении в углеродистых породах Ханкайского массива, Приморье // Докл. РАН. 2004. Т. 397, № 4. С. 524–529.
17. Ханчук А.И., Плюснина Л.П., Молчанов В.П., Медведев Е.И. Благородные металлы в высокоуглеродистых породах Ханкайского террейна, Приморье // Тихоокеан. геология. 2007. Т. 26, № 1. С. 70–80.
18. Ханчук А.И., Плюснина Л.П., Молчанов В.П., Медведев Е.И. Углеродизация и геохимическая специализация графитоносных пород северной части Ханкайского террейна, Приморье // Геохимия. 2010. № 2. С. 115–125.
19. Ханчук А.И., Плюснина Л.П., Никитенко Е.М. и др. Распределение благородных металлов в черных сланцах месторождения Дегдекан (Северо-Восток России) // Тихоокеан. геология. 2011. Т. 30, № 2. С. 3–11.
20. Ханчук А.И., Рассказов И.Ю., Александрова Т.Н., Комарова В.С. Природные и технологические типоморфные ассоциации микроэлементов в углеродистых породах Кимканского рудопоявления благородных металлов (Дальний Восток) // Тихоокеан. геология. 2012. Т. 31, № 5. С. 3–12.
21. Шуმიлова Т.Г., Юшкин Н.П., Пушкарев Е.В. Серебряные сфероиды в графитоносных породах Максютковского комплекса, Южный Урал // Докл. РАН. 2007. Т. 417, № 5. С. 682–684.
22. Ferrari AC, Robertson J.C. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nano-

- diamond // Phil. Trans. R. Soc. Lond. A. 2004. V. 362, P. 2477–2512.
23. Gogotsi Y. G., Kailer A., Nickel K. G. Pressure-induced phase transformations in diamond // J. Appl. Phys. 1998. V. 84, Iss. 6. P. 1299.
24. Naidu A.S., Scalan R.S., Feder N.M. Stable organic carbon isotopes in sediments of the North Bering–South Chukchu Seas, Alaskan Soviet Arctic shelf // Continent. Shelf Res., 1993. V. 13. P. 669–691.
25. Obraztsova E.D., Fujii M., Hayashi S. et al. Raman identification of onion-like carbon // Carbon. 1998. V. 36, Iss. 5–6. P. 821–826.
26. Praver S., Nugent K.W., Jamieson D.N. The Raman spectrum of amorphous diamond // Diamond & Related Materials. 1998. V. 7. P. 106–110.
27. Tan P.H., Dimovski S., Gogotsi Y. Raman scattering of non-planar graphite: arched edges, polyhedral crystals // Phil. Trans. R. Soc. Lond. A. 2004. V. 362. P. 2289–2310.
28. Tuinstra F., Koenig J.L. Raman spectrum of graphite // J. Chem. Phys. 1970. V. 53. P. 1126–1130.
29. Wopenka B., Pasteris J.D. Structural characterization of kerogens to granulite-facies graphite: Applicability of Raman microprobe spectroscopy // Amer. mineralogist. 1993. V. 78. P. 533–557.
30. Yushin G.N., Osswald S., Padalko V.I. et al. Effect of sintering on structure of nanodiamond // Diamond & Related Materials. 2005. V. 14. P. 1721–1729.
31. Zaitsev A.M. Optical properties of diamond / Handbook. Ruhr-Universität Bochum. Bochum, Germany, 486 p.

Рекомендована к печати Н.А. Горячевым

L.P. Plyusnina, T.G. Shumilova, S.I. Isaenko, G.G. Likhoidov, A.V. Ruslan

Graphites of the Turgenevsky-Tamginsky deposits (Lesozavodsk area, Primorye)

Regional carbonization in the Riphean metamorphic complexes of the northern Khanka terrane has been studied for the Tamginsky and Turgenevsky graphite deposits. A close relationship between noble metals mineralization and regional graphitization has been revealed. To learn the structural state of graphite isotopic, X-ray, thermal analytical methods and Raman spectroscopy have been used. As a result, two graphite varieties were recognized. The first one presents nanocrystalline graphite, generated by gaseous condensation of ore-bearing reduced deep (endogenic) fluids. The second is macrocrystalline graphite formed during metamorphic recrystallisation of carbon-bearing terrigenous rocks. The metamorphic processes were followed by granitization of sedimentary protolite, mobilization and transportation of carbonaceous and ore matter of host rocks. Polygenic nature of graphite closely connected with the noble metal mineralization has been determined. An amorphous diamond-like carbon matter was revealed in close association with the first generation of graphite. This unexpected finding may contain genetic information useful for geological and geochemical reconstructions.

Key words: noble metals, graphite, carbonization, Raman spectra, Khanka terrane, Primorye.