



УДК 549.212+535.421+535.375.5

# МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ГРАФИТА МЕТАСОМАТИТОВ 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>Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; *shumilova@geo.comisc.ru*

Комплексные минералогические исследования, включающие рамановскую спектроскопию, электронную сканирующую микроскопию, микрозондовый, рентгенофазовый, термический, изотопный анализы и просвечивающую электронную микроскопию, позволили получить достаточно полную характеристику углеродного вещества из метасоматитов Тункинского разлома. Показано, что проанализированные частицы являются нанокристаллическим графитом с преимущественными размерами кристаллитов La порядка 1—50, реже до 100 нм. Более крупные частицы углеродного вещества размером 1—5 мкм соответствуют высокоупорядоченному графиту. Главной структурной особенностью нанокристаллического графита являются величины межплоскостных расстояний, которые заметно меньше по сравнению с эталонным графитом.

*Ключевые слова:* нанокристаллический графит, рамановская спектроскопия, метасоматиты.

## MINERALOGICAL CHARACTERISTICS OF NANOCRYSTALLINE GRAPHITE FROM THE TUNKA FAULT METASOMATITES

Yu. V. Danilova<sup>1</sup>, T. G. Shumilova<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institute of the Earth's crust SB RAS, Irkutsk

<sup>2</sup>Institute of geology Komi SC UrB RAS, Syktывkar

Complex mineralogical study including Raman spectroscopy, scanning electron microscopy, microprobe, X-ray diffraction, thermal, isotopic analyses and transmission electron microscopy allowed obtaining of adequate characteristic of carbon-bearing substance of the Tunka fault metasomatites. It is shown that analyzed particles are nanocrystalline graphite with 1—50 nanometers in primary La crystallite sizes, rarely up to 100 nm. The larger particles of carbon substance with the size of 1—5  $\mu\text{m}$  correspond to high-ordered graphite. The main structural feature of the studied nanocrystalline graphite is a value of interplanar distances that are rather small in comparison to standard graphite.

*Keywords:* nanocrystalline graphite, Raman spectroscopy, metasomatites.

Последние десятилетия знаменуются открытием многочисленных проявлений углеродизированных пород с повышенными, а зачастую и промышленными концентра-

циями Au, Ag, Ti, Ni, Co, W, Sb, As, Sn, Cu, Pb, Zn, Pt, Pd, РЗЭ и других элементов, особенно в зонах глубоких разломов, где деятельность эндогенных флюидов проявлена наи-

более интенсивно. Именно с флюидами особенно часто в последнее время связывают концентрирование и рассеяние рудных элементов, а также образование месторожде-

ний алмазов, графита и углеводородов [4–8]. Фундаментальная проблема, осложняющая поиски и дальнейшее освоение перспективных месторождений благородных металлов, а также других немаловажных рудных, редких и редкоземельных элементов в углеродистых породах, состоит в недостаточной степени изученности углеродной части рудоносных объектов, механизмов формирования и концентрирования различных элементов в углеродистом матриксе. В данной работе приводятся результаты детальных исследований углеродной минерализации метасоматитов Тункинского разлома (юго-восточная часть Восточного Саяна, Россия), характеризующихся повышенным содержанием W, Zr, Hf, Nb, Ta, Th, U, Y, PЗЭ, Ba, Rb, V, Cr, Sc, Mo, Ni, Cu.

Тункинский разлом является опережающим по отношению к Главному Саянскому разлому и отделяет Тункинские гольцы от Тункинской кайнозойской впадины (рис. 1). В рельефе разлом выражен сбросом, а при геологическом картировании зона разлома трассируется сравнительно узкой (до 1 км) полосой катаклазированных и милонитизированных пород, протягивающейся в субширотном и юго-западном направлениях вдоль подножия Тункинских гольцов.

В исследованном нами фрагменте Тункинского разлома участки углеродизации представляют собой субвертикальные жилобразные тела серого и черного цвета, мощностью 5–10 м. Коренные выходы углеродистых жильных тел отмечаются в зоне разлома более чем на 12-километровом отрезке. Непосредственно выходы углеродистых образований можно наблюдать только в крутых берегах рек и ручьёв, участки между ними сильно задернованы. Углеродизация проявлена в катаклазированных и милонитизированных карбонатных породах толгинской свиты [2]. Максимальное содержание дисперсного углеродного вещества (УВ) сосредоточено в наиболее раздробленных и рассланцованных участках. В зонах интенсивной углеродизации отмечены небольшие секущие прожилки новообразованного кальцита. В парагенезисе с УВ обычен кварц, присутствуют также чешуйки мусковит-фенгита. Окварцевание заметно усиливается в центре зон милонитизации. Вмещающими для жил углеродистых и углеродисто-кварцевых метасоматитов являются кальцитовые и кальцит-доломитовые известняки, не затронутые процессом обуглероживания. Акцессорные минералы представлены фторапатитом, пиритом, сфалеритом, халькопиритом,



Рис. 1. Расположение района работ (выделено черным)

том, рутилом, цирконом, гидроксидами железа, баритом, паризитом, уранинитом.

Мы провели комплексные исследования УВ метасоматитов Тункинского разлома, включая рентгенофазовый анализ, термогравиметрический анализ (ИЗК СО РАН), изотопные исследования, сканирующую электронную микроскопию в совокупности с микрозондовым анализом, рамановскую спектроскопию, просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ) (ИГ Коми НЦ УрО РАН), с целью детального анализа их минералогических особенностей.

Согласно результатам изотопных исследований мономинеральных химически очищенных фракций углеродное вещество характеризуется достаточно тяжелым изотопным составом —  $\delta^{13}\text{C}$  от  $-6.9$  до  $-14.9$  ‰ (в среднем  $-11.5$  ‰), свидетельствующим об абиогенном источнике углерода, возможно мантийном с некоторой долей коровой компоненты. Определение изотопного состава углерода производилось на аналитическом комплексе Flash EA, соединенном с масс-спектрометром Delta V Advantage (аналитик И. В. Смолева). Значения  $\delta^{13}\text{C}$  приведены в промилле относительно стандарта PDB, ошибка измерений составляет  $\pm 0.15$  ‰ ( $1\sigma$ ).

В результате предварительных рентгенофазовых исследований методом Дебая–Шеррера углеродное вещество из метасоматитов Тункинского разлома было идентифицировано как рентгеноаморфное, которое проявляется на дебаграммах в виде темного гало в области малых углов. Линии кристаллического графита рентгенофазовым анализом не были зафиксированы.

Термические исследования углеродного вещества из пород тектонической зоны показали существенную неоднородность углеродного вещества. На термограммах, как правило, присутствовали два экзо-

термических максимума: первый — слабовыраженный с максимальной температурой экзотермического эффекта  $300$ – $360$  °С, второй — отчетливый, с началом процесса окисления в интервале  $450$ – $550$  °С, максимумом при  $650$ – $660$  °С и окончанием окисления при температурах  $850$ – $920$  °С (рис. 2). Термические исследования проводились на дериватографе Q 1500 Д в аналитическом центре Института земной коры СО РАН (аналитик Н. В. Нартова).

По данным оптической и электронной сканирующей микроскопии в совокупности с микрозондовым анализом установлено, что частицы углеродного вещества расположены преимущественно в доломите, кальците и кварце, иногда внутри зерен пирита, где они находятся в тесном срастании с кварцем и се-

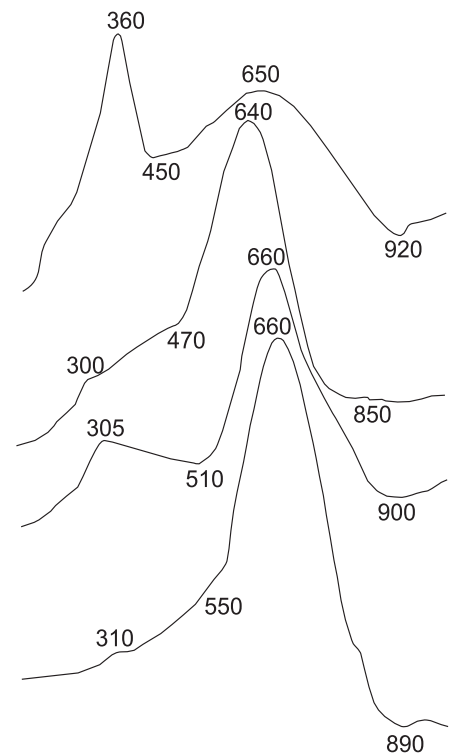
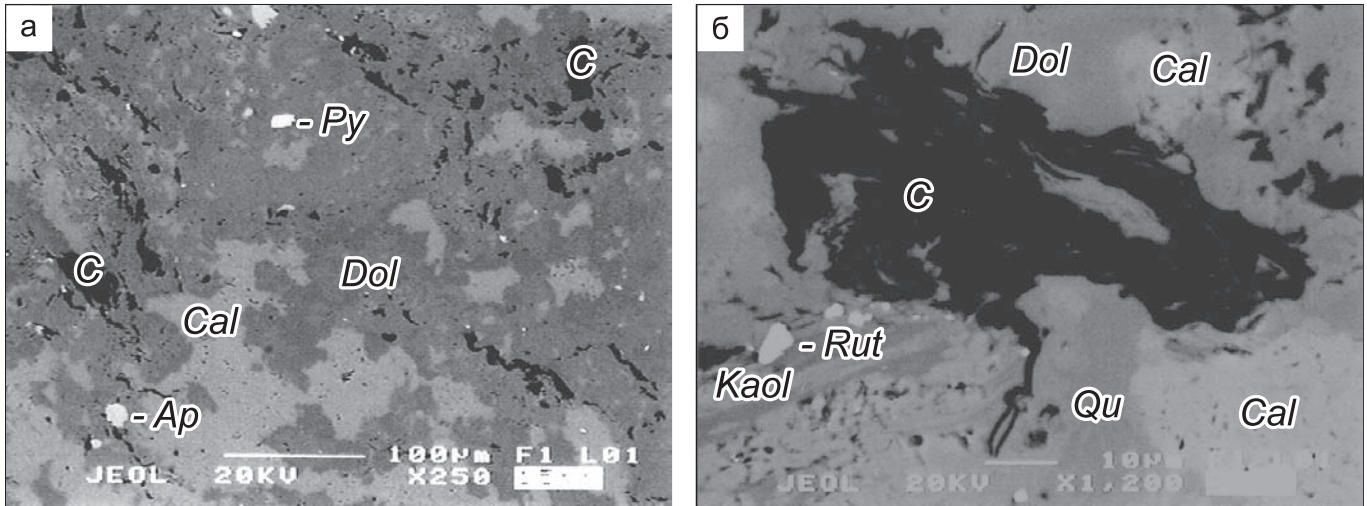


Рис. 2. Дифференциальные кривые термического анализа углеродных веществ из метасоматитов Тункинского разлома



**Рис. 3.** Выделения углеродного вещества (черное) в метасоматитах Тункинского разлома: а — характер распределения частиц в породе; б — крупное обособление углеродного вещества с плойчатой морфологией. Данные сканирующей электронной микроскопии. Буквенные обозначения: Dol — доломит, Cal — кальцит, Py — пирит, Ap — апатит, C — углеродное вещество, Qu — кварц, Rut — рутил, Kaol — каолинит (?)

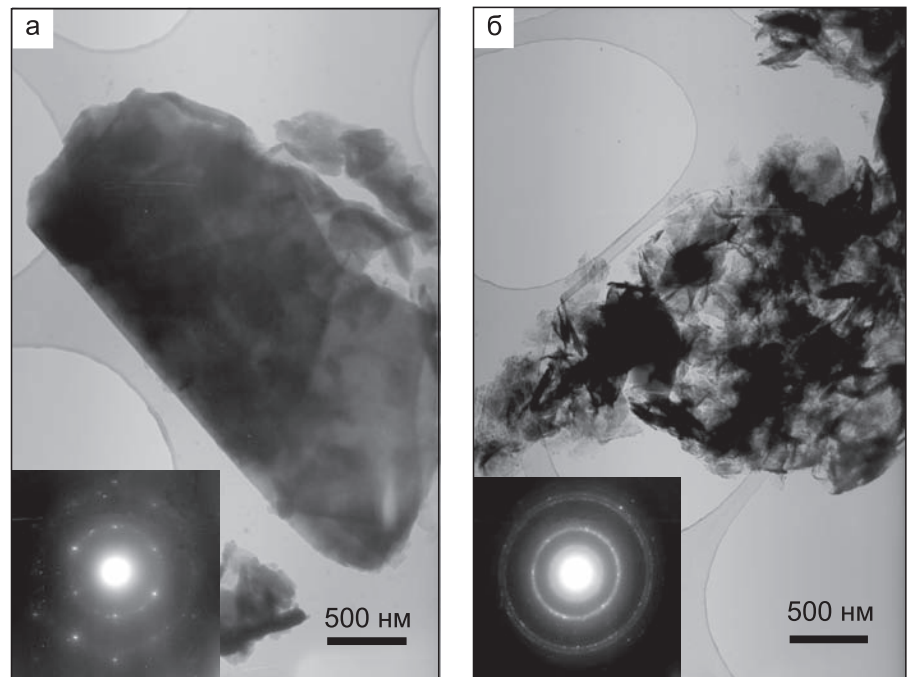
рицитом (рис. 3, а). Отдельные обособления углеродных частиц имеют довольно существенную разницу в размерах — от первых микрометров до 50 мкм в поперечном сечении. В процессе наблюдений были обнаружены единичные частицы, имеющие микроплойчатое строение (рис. 3, б). Согласно данным энергодисперсионного анализа и волновой дисперсии индивидуальные крупные (более 10 мкм) частицы не содержат никаких петрогенных элементов. Азот и кислород в них также не были зафиксированы. Элементный анализ мелких частиц микрометровой размерности не проводился ввиду существенного вклада вмещающей их матрицы. Электронная микроскопия с микрозондовым анализом выполнены на сканирующем электронном микроскопе JSM-6400 с энергодисперсионной приставкой Link, ISIS-300 и волновым спектрометром (аналитик В. Н. Филиппов).

В связи со сложившейся неопределенностью относительно фазового состояния углеродного вещества наиболее информативным оказалось его комплексное изучение при помощи просвечивающей электронной микроскопии в совокупности с электронной дифракцией и рамановской спектроскопией. Данные методы оказались особенно эффективны в установле-

нии структурных параметров тонкодисперсного углеродного вещества из зоны разлома.

По данным электронной дифракции (ЭД) мономинеральных препаратов углеродного вещества установлено наличие рефлексов, харак-

терных для кристаллической структуры графита. Частицы размером порядка 1 мкм характеризуются монокристаллической картиной ЭД (рис. 4, а, см. таблицу), причем межплоскостные расстояния достаточно заметно отличаются в меньшую сто-



**Рис. 4.** Частицы графита и соответствующие им электронные дифракции: а — монокристаллическая частица субмикрометровой размерности, б — агрегат нанокристаллических частиц графита. Данные электронной просвечивающей микроскопии и электронной дифракции

**Данные электронной дифракции монокристаллических частиц графита**

| Экспериментальные данные точечной дифракции, плоскость графита (002) ⊥ электронному пучку |       |         |       |         |       |         |       |                 | Характеристики из базы данных JCPDS* |     |
|---|-------|---------|-------|---------|-------|---------|-------|-----------------|--------------------------------------|-----|
| I, балл   | d, нм | I, балл | d, нм | I, балл | d, нм | I, балл | d, нм | Погрешность, нм | d, нм                                | hkl |
| 6   | 0.208 | 10      | 0.205 | 10      | 0.204 | 10      | 0.206 | 0.0008          | 0.213                                | 100 |
| 6   | 0.122 | 5       | 0.123 | 2       | 0.121 | 2       | 0.121 | 0.0003          | 0.1232                               | 110 |
| 10  | 0.113 | —       | —     | —       | —     | —       | —     | 0.0003          | 0.1158                               | 112 |
| —   | —     | 4       | 0.103 | 4       | 0.103 | 4       | 0.103 | 0.0003          | 0.1054                               | 201 |

\* International Centre for Diffraction Data

рону от стандартных значений гексагонального графита. Кроме монокристаллических частиц субмикронной размерности были проанализированы и частицы существенно меньшей величины, размером 50–500 нм в разных сечениях (рис. 4, б). Нанокристаллическому графиту соответствуют следующие структурные параметры, нм:  $d_{002} = 0.334$ ,  $d_{100+101} = 0.20$  (широкое кольцо),  $d_{110} = 0.12$ ,  $d_{201} = 0.103$ ,  $d_{112} = 0.113$ ,  $d_{106} = 0.096$ . Анализы были выполнены на просвечивающем электронном микроскопе Tesla BS-500 (Чехия) при напряжении 60 кВ на порошковых препаратах концентратов графита (аналитик М. В. Горбунов).

Дальнейшая расшифровка структурного состояния УВ проводилась при помощи рамановской спектроскопии на высокоразрешающем рамановском спектрометре LabRam HR 800 (Horiba JobinYvon). Регистрация спектров осуществлялась в диапазоне от 100 до 4000  $\text{см}^{-1}$  при комнатной температуре с использованием  $\text{Ar}^+$  лазера с дли-

ной волны возбуждающего излучения 514 нм, мощностью 12 и 1.2 мВт, спектральное разрешение составляло 1  $\text{см}^{-1}$ , локальность анализа — около 1 мкм. Математическая обработка спектров производилась с помощью программы LabSpec 5.36 (аналитик С. И. Исаенко).

По спектроскопическим особенностям нам удалось выделить по крайней мере два типа углеродного вещества: 1) относительно крупные плотные линзовидные или субгексагональные скопления, состоящие из микрочастиц графита размером от менее 1 до 10 мкм в сечении (рис. 5, а, б); 2) одиночные выделения УВ, расположенные в зонах двойниковых швов доломитов (рис. 5, в).

В спектрах углеродное вещество первого типа характеризуется четко проявленными полосами D (1352–

1357  $\text{см}^{-1}$ ) и G (1582–1585  $\text{см}^{-1}$ ). Положение G полосы в пределах инструментальной ошибки соответствует фундаментальной характеристике графита —  $E_{2g2}$  моде с положением 1582  $\text{см}^{-1}$ , отвечающей за связи в пределах графеновых слоев. Ширина полосы G на ее полувысоте (ШВП<sub>G</sub>) у всех исследованных частиц УВ составляет 16–24  $\text{см}^{-1}$ , соотношение интенсивности полос  $I_D/I_G = 0.08–0.28$ . Полоса D, проявляющаяся в спектрах графита, характеризует не собственно структуру графита, а степень ее разупорядочения. Данную полосу связывают с К-фононными колебаниями  $A_{1g}$  симметрии на границах кристаллитов графита, в соответствии с этим название данной полосы «D» происходит от слова «Disordered» [10, 11]. По соотношению интенсивности полос D и G [10]

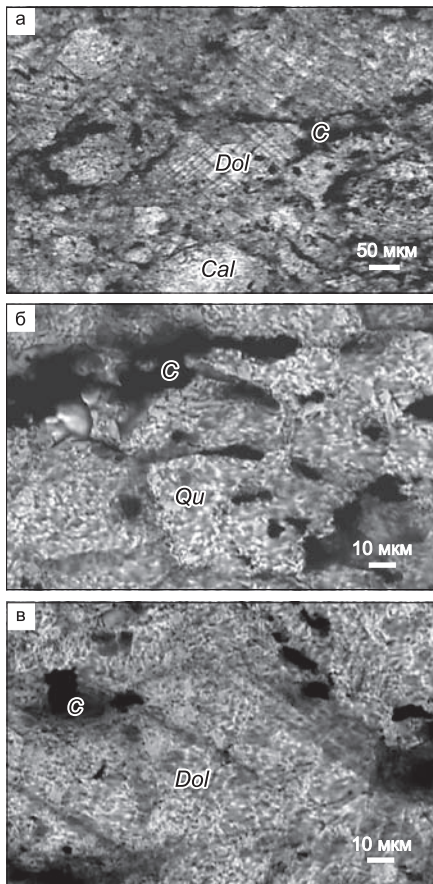


Рис. 5. Фотографии шлифов в неполяризованном проходящем свете: а — относительно крупные в разной мере плотные агрегаты и обособленные микрочастицы углеродного вещества в катаклазированном и милонитизированном метасоматите, общий вид шлифа; б — графит в виде отдельных частиц и скоплений внутри кварца; в — одиночные выделения углеродного вещества, расположенные в двойниковых швах доломита

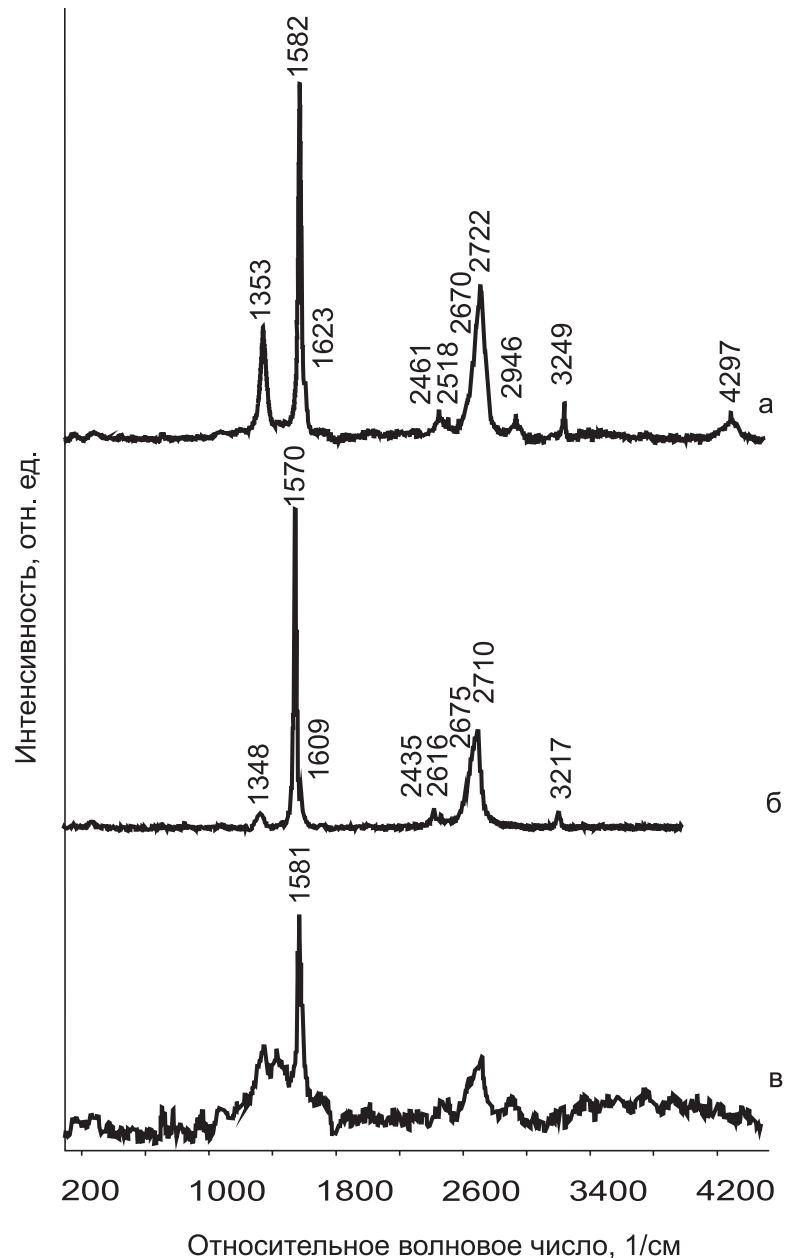


Рис. 6. Спектры комбинационного рассеяния света: а — нанокристаллического графита, размер кристаллитов  $L_a$  10–100 нм; б — высокоупорядоченного графита,  $L_a \gg 100$  нм; в — графитоподобного углеродного вещества,  $L_a$  10–100 нм



можно определять размеры кристаллитов в наноструктурированном графите. Однако при наличии крупнокристаллических разностей использование этого соотношения становится неэффективным из-за влияния преимущественной ориентировки графитовых частиц в точке анализа, искажающего реальное соотношение интенсивности, поэтому для определения размеров более крупных частиц графита нами использовалась зависимость значения ШВП<sub>G</sub> от величины кристаллитов [9, 11]. В спектрах исследованного нами графита наблюдаются также в разной степени структурированные полосы второго порядка, лежащие в области 2400—3300 см<sup>-1</sup>, и полосы третьего порядка в области 4100—4400 см<sup>-1</sup> (рис. 6, а). Наличие обертонов нескольких порядков свидетельствует о достаточно высокой структурной упорядоченности внутри графитовых нанокристаллитов. Проявляющаяся в спектрах слабая люминесценция, вероятно, вызвана колебаниями краевых углеводородных радикалов.

По спектроскопическим характеристикам углеродное вещество первого типа является кристаллическим графитом с размерами кристаллитов L<sub>a</sub> порядка до первых десятков нанометров. Спектры наиболее крупных выделений УВ черного цвета также соответствуют графиту (рис. 6, б), характеризующемуся в целом более совершенной структурой спектра — существенно меньшим значением ШВП<sub>G</sub>, очень малой величиной соотношения интенсивности I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> (0.05) и слабой люминесценцией.

Углеродное вещество второго типа характеризуется достаточно интенсивной люминесценцией, на фоне которой рамановские полосы в спектрах или не проявляются совсем, или в них обнаруживается только полоса G и слабо выраженные полосы второго порядка в области 2400—3000 см<sup>-1</sup> (рис. 6, в). Параметр L<sub>a</sub>, определенный по ШВП<sub>G</sub>, составляет 31 см<sup>-1</sup>, что может соответствовать 2—20 нм [9]. Проявление полос второго порядка свидетельствует о наличии трехмерной структуры в веществе данного типа [11]. Вероятно, что это вещество является графитоподобным с повышенным содержи-

ем битумообразующих компонентов, присутствие которых предполагается по наличию в спектрах люминесценции, которая не свойственна графиту. Присутствие битумной компоненты сложного состава в углеродистом веществе было выявлено ранее в результате специализированных исследований [3].

Сопоставление результатов исследований показало, что углеродное вещество метасоматитов Тункинского разлома является нанокристаллическим графитом с преимущественными размерами кристаллитов L<sub>a</sub> от первых нанометров до 50, реже до 100 нм. Более крупные выделения углеродного вещества, состоящего из частиц размером 1—5 мкм, обособленные или находящиеся в тонкозернистой углеродной массе, соответствуют высокоупорядоченному графиту. Главной структурной особенностью исследованных нами графитовых частиц являются величины межплоскостных расстояний, которые заметно меньше по сравнению со стандартными значениями.

Теоретические расчеты Е. А. Беленкова [1] показывают, что структурные параметры графита с размером кристаллитов L<sub>a</sub> менее 100 нм отличаются существенно меньшими величинами по сравнению с крупнокристаллическим графитом, что хорошо согласуется с полученными нами экспериментальными данными по графитам Тункинского разлома.

Нанокристаллическое строение большинства проанализированных нами частиц графита, вероятно, может быть связано с формированием углеродных фаз из углеродсодержащего флюида при сравнительно невысоком давлении и низких температурах, сопоставимых с РТ-условиями зеленосланцевой фации метаморфизма, либо в результате быстрой кристаллизации, что не позволяло углеродному материалу разрастаться в кристаллы графита большего размера.

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

*Авторы выражают благодарность С. И. Исаенко, М. В. Горбунову, И. В. Смолевой, В. Н. Филиппову (ИГ*

*Коми НЦ УрО РАН), З. Ф. Ущановской, Н. В. Нартовой (ИЗК СО РАН) за помощь в проведении аналитических работ.*

## Литература

1. Беленков Е. А. Формирование структуры графита в мелкокристаллическом углероде // Неорганические материалы, 2001. Т. 37, № 9. С. 1094—1101.
2. Боос Р. Г. Палеозой Тункинских гольцов Восточного Саяна (стратиграфия, метаморфизм, формации). Новосибирск: Наука, 1991. 144 с.
3. Данилова Ю. В., Шевченко С. Г., Клыба Л. В., Данилов Б. С. Состав растворимого углеродистого вещества в породах Аршанской тектонической зоны (юго-восточная часть Восточного Саяна) // Геохимия, 2012. № 2. С. 201—209.
4. Иванкин П. Ф., Назарова Н. И. Проблема углеродистого метасоматоза и рассеянной металлоносности осадочно-метаморфических пород // Советская геология, 1984. № 2. С. 90—99.
5. Летников Ф. А. Образование алмазов в глубинных тектонических зонах // ДАН СССР, 1983. Т. 271, № 2. С. 433—436.
6. Летников Ф. А., Савельева В. Б., Аникина (Данилова) Ю. В., Смагунова М. М. Высокоуглеродистые тектониты — новый тип концентрирования золота и платины // ДАН, 1996. Т. 347, № 6. С. 795—798.
7. Новгородова М. И. Самородные металлы в гидротермальных рудах. М.: Наука, 1983. 287 с.
8. Томсон И. Н., Полякова О. П., Полохов В. П., Митюшкин Н. Т. Металлогеническое значение углеродистого метасоматоза // Изв. АН СССР. Сер. геол., 1989. № 8. С. 78—88.
9. 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.
10. Tuinstra F., Koenig J. L. Raman spectrum of graphite // J. Chem. Phys., 1970. V. 53. P. 1126—1130.
11. 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.

**Рецензент**  
д. г.-м. н. Е. А. Голубев