

УДК 546.26:535.375.54

**В.И. Силаев, В.П. Лютоев, В.А. Петровский, А.Ф. Хазов**

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН  
167982, г. Сыктывкар, Россия, ул. Первомайская, 54  
E-mail: Silaev@geo.komisc.ru

## ОПЫТ ИССЛЕДОВАНИЙ ПРИРОДНЫХ УГЛЕРОДИСТЫХ ВЕЩЕСТВ И НЕКОТОРЫХ ИХ СИНТЕТИЧЕСКИХ АНАЛОГОВ МЕТОДОМ РАМАНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

---

Методом рамановской спектроскопии изучена коллекция образцов современных растений и животных, современных и ископаемых смол, неметаморфизованного органического вещества в осадочных породах, метаморфизованного углеродистого вещества в горных породах и золото-сульфидных рудах, битумов от асфальтов до высших антраксолитов, бурого угля, сажи, графита, алмазов и некоторых синтетических продуктов. Полученные результаты подтверждают мнение о спектроскопии комбинационного рассеяния как о высокоинформативном, а иногда и уникальном методе, эффективность которого практически не зависит от концентрации и степени дисперсности углеродистого материала в объектах исследования. По характеру рамановских спектров изученные вещества четко разделяют на три группы: 1) первичные и мало измененные органические вещества, характеризующиеся спектрами люминесценции с незначительным проявлением рамановских линий; 2) некристаллические продукты карбонизации первичных органических соединений, которым соответствуют спектры с двумя уширенными рамановскими линиями первого порядка ( $D$ ,  $G$ ) и несколькими линиями второго порядка при незначительно проявленной люминесценции; 3) кристаллические углеродистые вещества, каждому из которых в рамановских спектрах соответствуют интенсивные и очень узкие линии, положение и параметры которых стабильны. Спектроскопические характеристики некристаллических веществ направленно и практически непрерывно изменяются, отражая результаты прогрессирующего разложения и карбонизации первичного органического вещества. С переходом к кристаллическим веществам происходит скачкообразное изменение рамановских спектров. Значительный масштаб и непрерывность изменчивости раманспектроскопических свойств в ходе метаморфизации органического материала в некристаллическое углеродистое вещество создает прекрасные предпосылки для оценки термодинамических и геологических условий породы- и рудообразования.

*Ключевые слова:* углеродистые вещества, рамановские спектры, люминесценция, метаморфизация.

**Введение.** Углеродистые вещества представляют собой беспрецедентный по потенциальной информативности объект исследований. Во-первых, вследствие космогеологической распространенности — от метеоритов и земной мантии [7, 14, 16] до эндогенных, метаморфических и седиментогенных производных в земной коре [1, 3, 8, 11, 12, 21—24, 27, 29, 35], а во-вторых, необычайного многообразия аллотропных (карбид, графит, алмаз, графен, фуллерены, астралены, нанотрубки), полиморфных (алмаз, лонсдейлит) и политипных ( $3C$ ,  $2H$ ,  $3H$ ,  $4H$ ,  $6H$  и др.) модификаций [15]. При

этом углеродистые вещества весьма сложны для минералого-геохимического изучения, т. к. преимущественно некристаллически и требуют особых методов и приемов исследования. Одним из таких методов, эффективным, по крайней мере, для конденсированных углеродистых веществ, служит рамановская спектроскопия, весьма чувствительная именно к ковалентным химическим связям "углерод—углерод" [33].

**Объекты и метод исследования.** Изучена специально подобранная коллекция, охватывающая органические и углеродистые вещества в диапазоне от современной растительной и животной материи до графита, алмазов и их синтетических аналогов. В ходе исследова-

© В.И. СИЛАЕВ, В.П. ЛЮТОЕВ,  
В.А. ПЕТРОВСКИЙ, А.Ф. ХАЗОВ, 2013

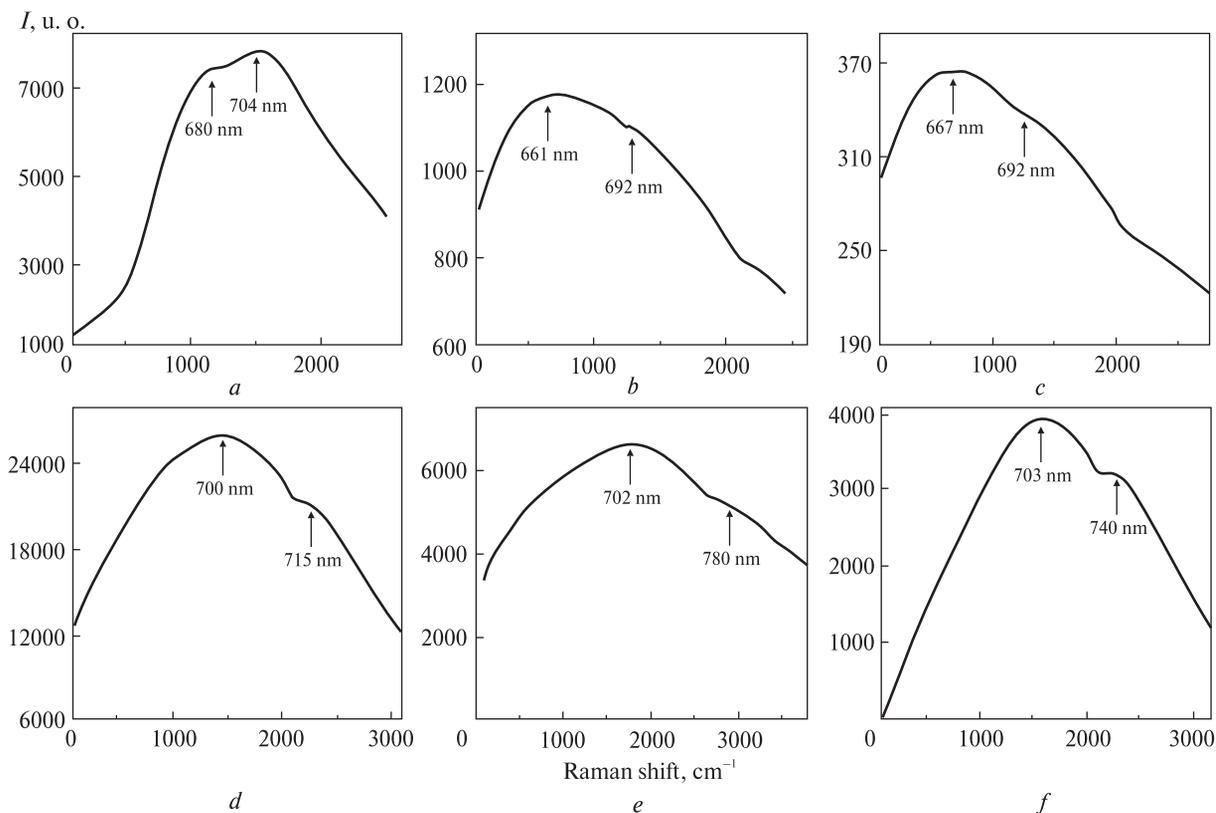


Рис. 1. Спектры люминесценции современной травы (а), мяса (b), рыбы (с), мумие (d), неметаморфизованного органического вещества в бактериолитах (e) и сапропелитах (f) в шкале рамановского сдвига

Fig. 1. The luminescence spectra of present grass (a), meat (b), fish (c), shilajit (d), unmetamorphosed organic substance in bacteriolite (e), sapropelite (f) in the Raman shift scale

ний авторы кроме собственных использовали также образцы, любезно представленные Ю.С. Ананьевым (черные сланцы и золото-сульфидно-углеродистые руды Западной Калбы, Северо-Восточный Казахстан), А.И. Антошкиной (уральские палеозойские бактериолиты), М.А. Богдасаровым (современные и ископаемые смолы), Е.А. Голубевым (карельский шунгит), И.И. Голубевой (таймырский графит), В.П. Филоненко (якутиты), В.О. Ильченко (новоземельский антракосолит), Дж.Т. Нилсоном (фитофульгуриты), А.Ю. Лысюком (петрофульгуриты), О.В. Ковалевой-Мартиросьян (битумы и сажи), Н.Н. Мартыновой (графит), О.П. Процко (буроугольные породы и угли), Л.Я. Рыбальченко (алмазоносные ксенофиззиты), В.Д. Цоем (графит из Тасказганского месторождения, Западный Узбекистан).

Все выбранные для исследований образцы сушили и растирали в агатовой ступке до состояния пудры. Спектры комбинационного рассеяния регистрировали на спектрометре *LabRam HR 800 (Horiba)*, возбуждение осуществлялось He-Ne лазером 632,8 нм, спек-

тральная ширина щели составляла 2 см<sup>-1</sup>. В некоторых случаях были применены фильтры для ослабления интенсивности излучения. Для рамановских линий определены частота (см<sup>-1</sup>), интенсивность (отн. ед.) и полуширина ( $\Delta\nu_{1/2}$ , см<sup>-1</sup>). Многие спектры сопровождались лазерной люминесценцией, часто маскирующей эффект комбинационного рассеяния, поэтому для максимумов полос свечения была вычислена длина волн (нм), попадающих в область стоксовского рассеяния. Всего было исследовано 55 образцов.

**Результаты и обсуждение.** По происхождению, конституции и характеру спектров люминесценции и комбинационного рассеяния изученные органические и углеродистые вещества могут быть разделены на девять групп, различающихся по происхождению (природные и синтетические), способу образования (биогенные, небиогенные, атмосферогенные), степени изменения (карбонизация, полимеризация), геологической обстановке нахождения, агрегатному состоянию (некристаллические, кристаллические): 1 — современные

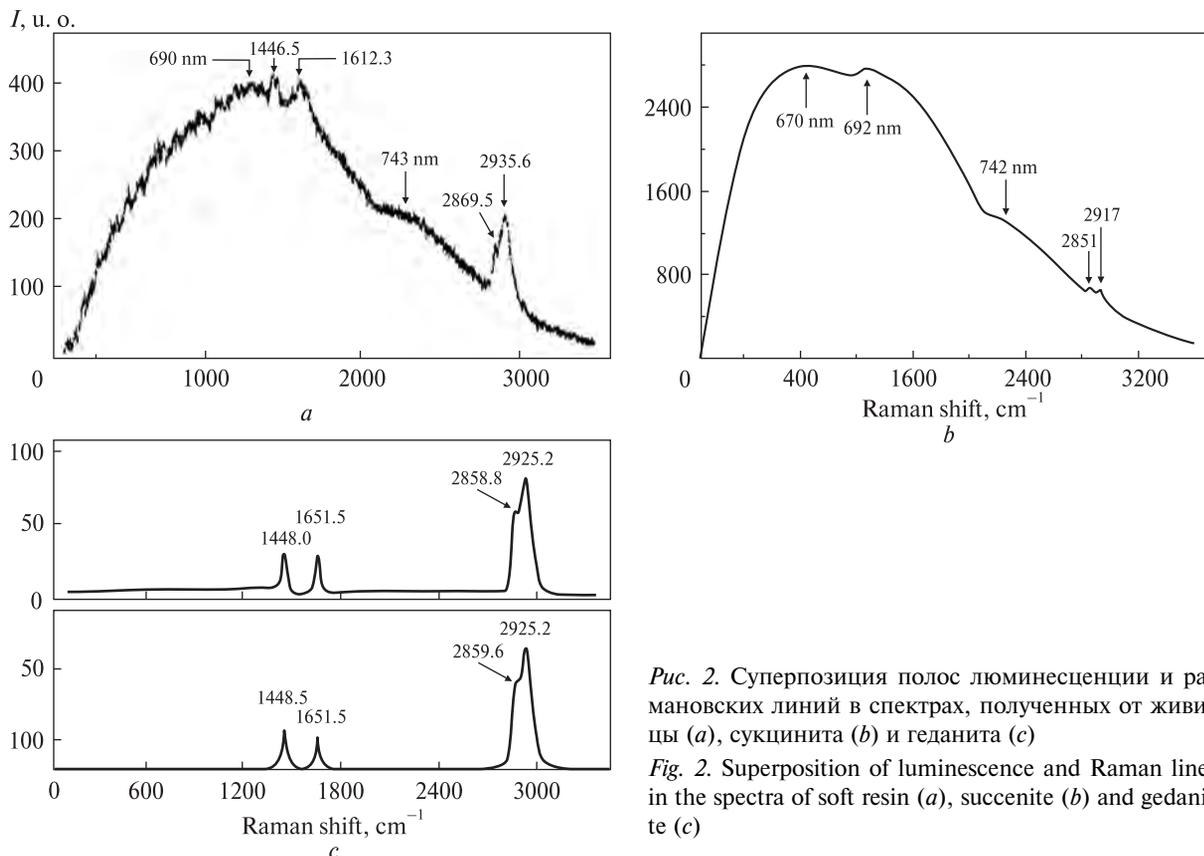


Рис. 2. Суперпозиция полос люминесценции и рамановских линий в спектрах, полученных от живицы (а), сукцинита (b) и геданита (c)

Fig. 2. Superposition of luminescence and Raman lines in the spectra of soft resin (a), succinite (b) and gedanite (c)

растения и животные, нелигифицированные продукты жизнедеятельности (мумии), незначительно измененное органическое вещество в палеозойских бактериолитах; 2 — современные (живица) и ископаемые (сукциниты, геданиты) смолы; 3 — углистые породы, бурые угли и сажи; 4 — битумы; 5 — фульгуриты; 6 — углеродизированные алмазонасные ксенотуффзиты, углеродистые сланцы и золото-сульфидно-углеродистые руды; 7 — графиты; 8 — алмазы; 9 — синтетические аналоги графита и алмазов.

1. *Современные растения и животные, мумии, органическое вещество в бактериолитах.* В спектрах неизмененного органического вещества проявляется только интенсивная люминесценция в интервале от 640 до 815 нм с плохо выраженными максимумами при полном отсутствии рамановских линий (рис. 1). Это вполне соответствует хорошо известной картине лазерного возбуждения таких веществ с той лишь разницей, что мы использовали красный лазер и, соответственно, получили люминесценцию не в синей, а в красной области. Привлекает внимание, что для растительного и животного вещества положения

регистрируемых максимумов заметно различаются при совпадении диапазонов люминесценции. В спектрах первичного вещества животного происхождения максимумы люминесценции относительно таковых в спектрах растений, мумии и бактериолитов сдвинуты на 15–20 нм в коротковолновую область. Как известно, происхождение углеродистого вещества в мумии трактуется как животное [36], однако в нашем случае, судя по спектру люминесценции, можно говорить скорее о его растительном происхождении.

2. *Живица, сукциниты, геданиты.* Смолы по спектрам люминесценции и комбинационного рассеяния могут быть уверенно разделены на две подгруппы (рис. 2), соответствующие разной степени сохранности органомолекулярного строения [5]. Первую из этих подгрупп образуют живица и относительно мало измененные ископаемые смолы — сукциниты, в которых в основном сохраняются моноклинические ароматические структуры, карбонильные группы и т. п. В спектрах, полученных от таких веществ, регистрируется сильная люминесценция, на фоне которой незначительно проявляются малоинтенсивные и диффуз-

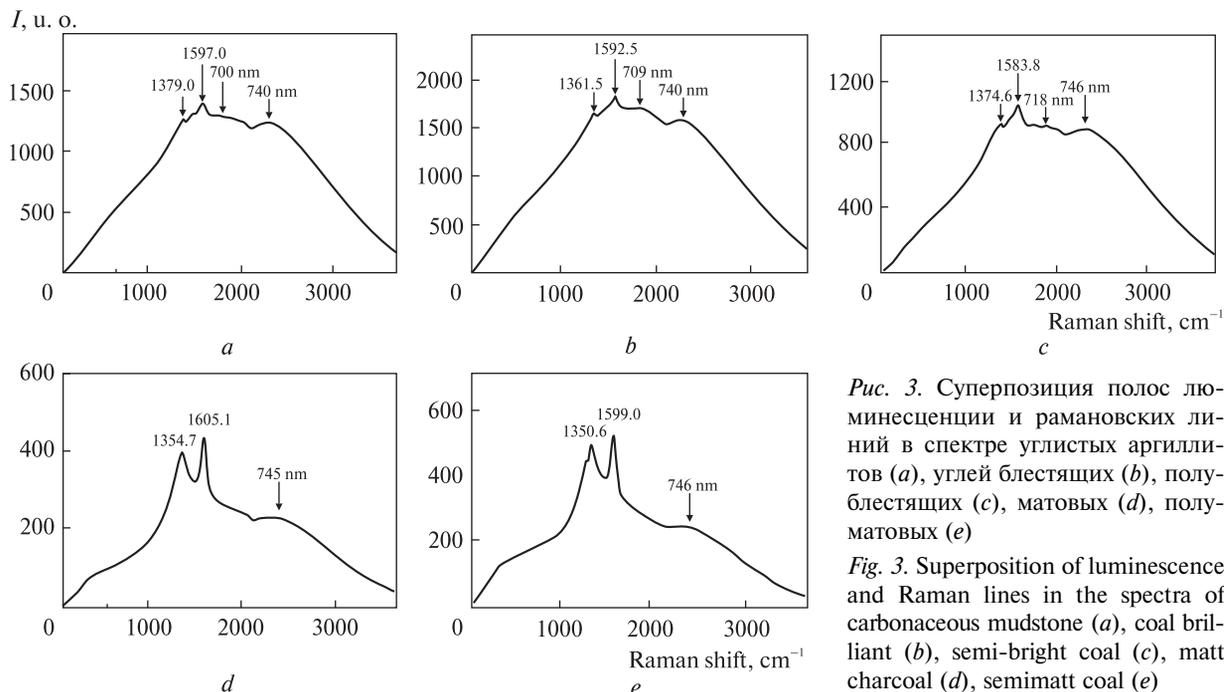


Рис. 3. Суперпозиция полос люминесценции и рамановских линий в спектре углистых аргиллитов (а), углей блестящих (b), полублестящих (с), матовых (d), полуматовых (e)

Fig. 3. Superposition of luminescence and Raman lines in the spectra of carbonaceous mudstone (a), coal brilliant (b), semi-bright coal (c), matt charcoal (d), semimatt coal (e)

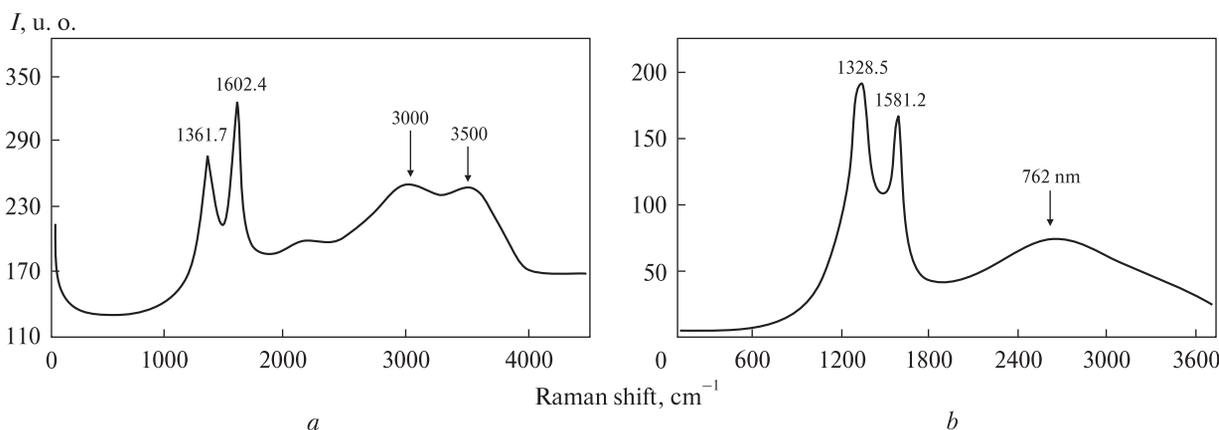


Рис. 4. Суперпозиция полос люминесценции и рамановских линий в спектрах термической (а) и промышленной (b) сажи в координатах величины рамановского сдвига

Fig. 4. Superposition of luminescence and Raman lines in the spectra of thermal (a) and industrial carbon blacks (b)

ные рамановские линии при 1447, 1612  $\text{cm}^{-1}$  (рассеяние на ароматических кольцах и сопряженных с ними С=О-связях в дикарбоновых кислотах), и более четкие и сильные линии в области 2800–3000  $\text{cm}^{-1}$  (рассеяние на С–Н-связях). Ко второй подгруппе относятся геданиты, в спектрах которых люминесценция почти не обнаруживается, но зато проявляются довольно интенсивные и суженные ( $\Delta\nu_{1/2} = 35\text{--}90 \text{ cm}^{-1}$ ) рамановские линии, обусловленные рассеянием на ароматических кольцах (1448  $\text{cm}^{-1}$ ) и С=О-связях (1651  $\text{cm}^{-1}$ ). При этом линии при 2859, 2925  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующие С–Н-связям, по сравнению с ана-

логичными линиями в спектрах сукцинитов значительно усиливаются.

3. Углистые породы, бурые угли и сажи. Исследованы образцы буроугольных пород и бурых углей из Неченского месторождения [30]. По характеру рамановских спектров они тоже делятся на две подгруппы (рис. 3). В первую подгруппу входят углистые аргиллиты и угли полублестящие и блестящие, характеризующиеся в спектрах превалированием люминесценции. Диапазон свечения охватывает 650–810 нм, плохо выраженные максимумы приходятся на 700–720 и 740–750 нм. На фоне полосы люминесценции выявляются диффуз-

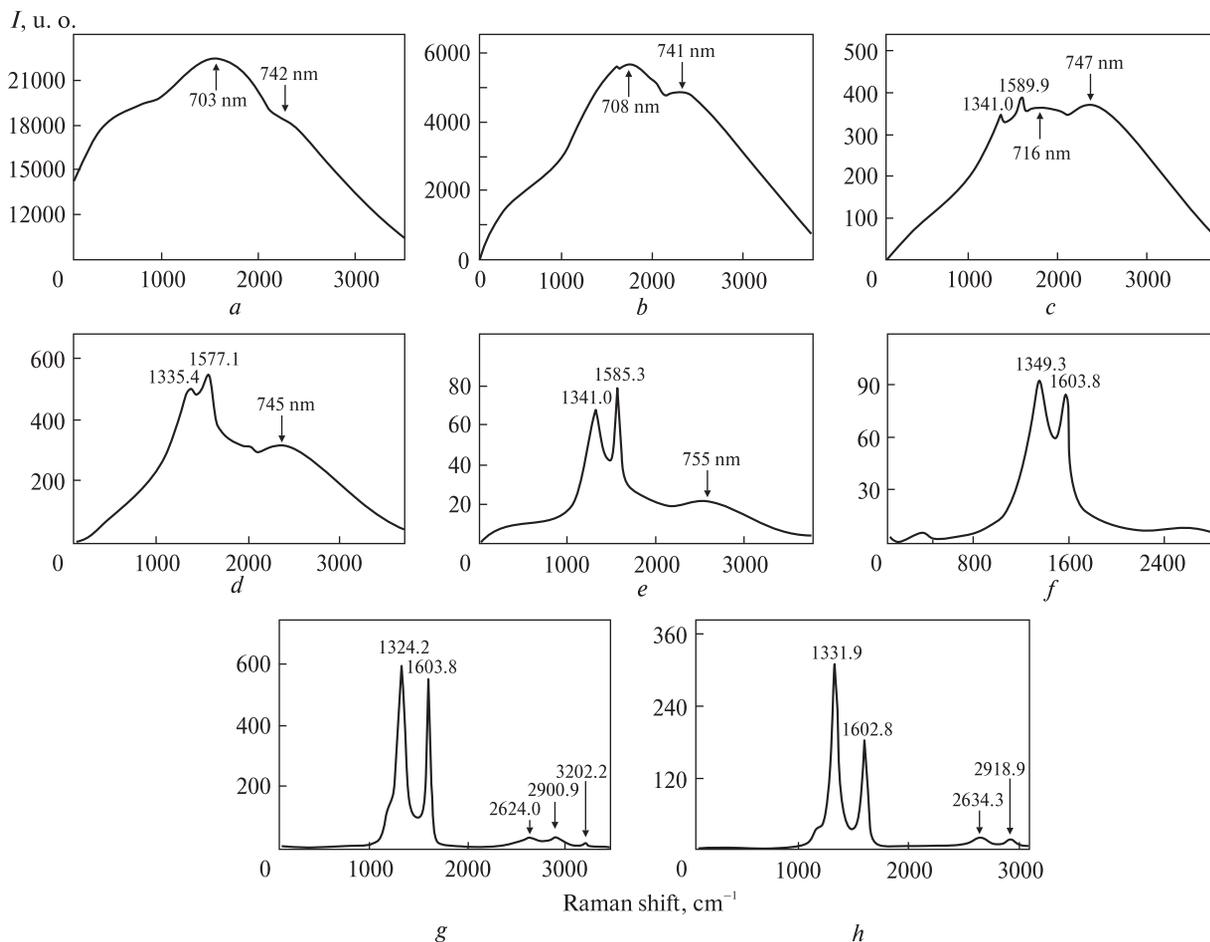


Рис. 5. Спектры люминесценции и комбинационного рассеяния в веществе озокерита (а), асфальтов (b, c), битума в копролите (d), асфальтита (e), антраксолитов о. Вайгач (f) и архипелага Новая Земля (g), карельского шунгита (h)

Fig. 5. Luminescence and Raman lines in the spectra of ozocerite (a), asphalts (b, c), a bitumen is in koprolith (d), pyrobitumen (e), anthracolites from Vaygach island (f) and New Earth archipelago (g), Karelia shungite (h)

ные и малоинтенсивные рамановские линии с максимумами при 1350–1380 и 1584–1605  $\text{cm}^{-1}$ . По положению в спектре эти линии могут быть определены [34] как линии, соответственно,  $D$  ( $A_{1g}$ -мода колебаний атомов углерода) и  $G$  ( $E_{2g}$ -мода) в рамановских спектрах полимеризованных углеродистых веществ, например сажа, керогена или миграционных твердых битумов. Ко второй подгруппе отнесены образцы матовых и полуматовых углей, которым соответствуют спектры со значительным преобладанием комбинационного рассеяния над люминесценцией. Диапазон последней примерно соответствует указанному выше интервалу люминесценции образцов первой подгруппы, но из максимумов проявился только длинноволновый. По положению линий  $D$  и  $G$ , отношению значений интенсивности  $D/G$  углеродистое вещество в матовых и полума-

товых бурых углях сопоставимо с керогеном. При этом оно характеризуется большей уширенностью линий ( $\Delta\nu_{1/2} = 120\text{--}155 \text{ cm}^{-1}$ ). По критерию Б. Вепенки [53] размер частиц, обеспечивающих в исследуемых углях рамановское рассеяние, может быть оценен в 15–40 Å.

В целом, спектры люминесценции и комбинационного рассеяния в проанализированных бурогольных породах и углях не коррелируют ни с содержанием углеродистого вещества, ни с традиционным подразделением бурых углей на матовые, полуматовые, полублестящие, блестящие. По углепетрографическим данным, полученным О.П. Процко, в составе образцов второй подгруппы помимо структурного органического вещества присутствует бесструктурное сажистоподобное углеродистое вещество, появление которого трак-

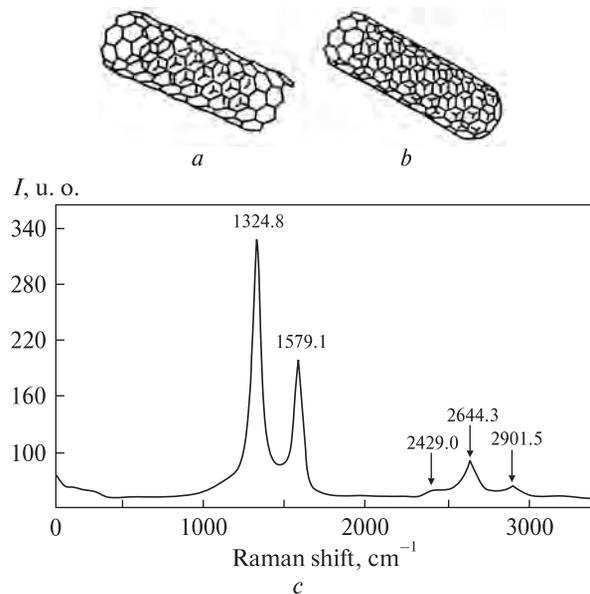


Рис. 6. Открытая (а) и закрытая с одной стороны (б) графеновые нанотрубки и полученный от их смеси рамановский спектр (с)

Fig. 6. Open (a) and closed on one side (b) graphene nanotubes and their Raman spectra (c)

туется специалистами-угольщиками как результат подземного горения углей. Очевидно, именно этот компонент, остающийся для углепетрографов трудно постижимым предметом исследования, и отвечает за преобразование люминесцентного типа спектра в спектр комбинационного рассеяния. Следовательно, применение рамановской спектроскопии к объектам такого рода открывает для специалистов-угольщиков принципиально новый канал информации.

Подтверждением справедливости сделанного выше вывода о причине варьирования рамановских спектров, полученных от бурых углей, служат результаты исследования непосредственно саж промышленного и термического происхождения. В спектрах, полученных от таких саж, резко преобладают рамановские линии (рис. 4). Судя по параметрам этих линий, углеродистое вещество в сажах характеризуется размером рассеивающих частиц в пределах 15–30 Å. Между сажами в зависимости от происхождения обнаруживаются и некоторые различия. Так, в спектре от образца термической сажи на фоне малоинтенсивной полосы красной люминесценции проявляются две дополнительные диффузные рамановские линии с максимумами примерно при 3000 и 3500 см<sup>-1</sup>, которые можно приписать

комбинационному рассеянию света на водных группах.

4. *Битумы.* Подразделяются на низшие — озокериты и асфальты, средние — асфальтиты и низшие кериты и высшие — высшие кериты, антраксолиты и шунгиты. Для низших битумов характерны спектры люминесценции в диапазоне 650–815 нм с нечетко выраженными максимумами при 665–710 и 800–815 нм (рис. 5). Рамановские линии в этих спектрах либо не проявляются, либо едва заметны при 1341 и 1590 см<sup>-1</sup> как линии первого порядка — соответственно, *D* и *G*, характеристичные для некристаллического полимеризованного углеродистого вещества. Средним битумам соответствуют смешанные спектры с проявлением на фоне полос люминесценции уширенных ( $\Delta\nu_{1/2} = 250\text{--}310$  (*D*),  $80\text{--}245$  (*G*)), но при этом довольно интенсивных рамановских линий. Размер рассеивающих частиц углеродистого вещества в исследованных образцах оценивается в 40–50 Å. Спектры, отвечающие высшим битумам, состоят только из сильных рамановских линий первого порядка и гораздо менее интенсивных линий второго порядка в диапазоне 2500–3300 см<sup>-1</sup>. Размер рассеивающих частиц углеродистого вещества колеблется от 10–15 Å в образце карельского шунгита до 20–25 — образцах антраксолитов. Кроме того, для линий первого порядка выявляется тенденция уменьшения ширины в направлении от вайгачского антраксолита к карельскому шунгиту и далее к новоземельскому антраксолиту. Весьма вероятно, что именно в такой последовательности и возрастает степень карбонизации и полимеризации углеродистого вещества.

Значительный интерес представляет сопоставление по рамановским спектрам битумов и некоторых относительно недавно открытых аллотропных модификаций углерода, например графеновых нанотрубок, считающихся в настоящее время очень перспективным футуристическим материалом [6, 13]. Спектр, полученный нами от одного из образцов нанотрубок, синтезированных в Саратовском государственном университете, состоит только из интенсивных и относительно узких линий первого и второго порядков (рис. 6). В целом он соответствует рамановским спектрам, полученным от высших битумов, особенно карельского шунгита, т. е. соответствует некристаллическому углеродистому веществу.

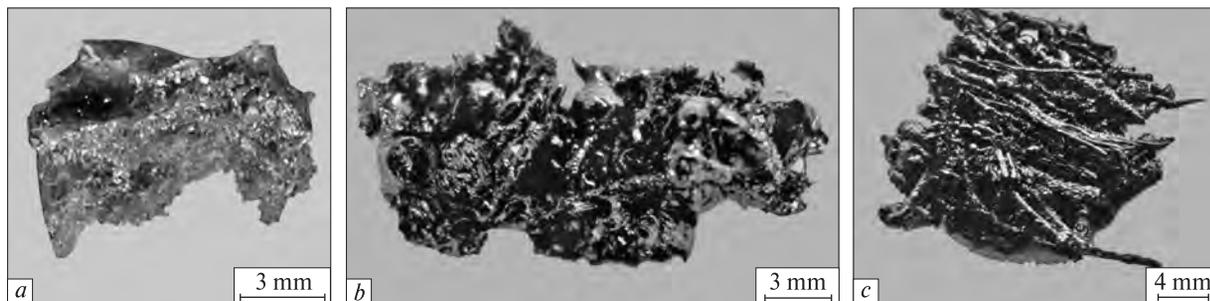


Рис. 7. Внешний вид и текстура петро- (a) и фито- (b, c) фульгуритов (по А.Ю. Лысюку)

Fig. 7. External appearance and texture of petro- (a) and phyto- (b, c) fulgurites (after A.Yu. Lysyuk)

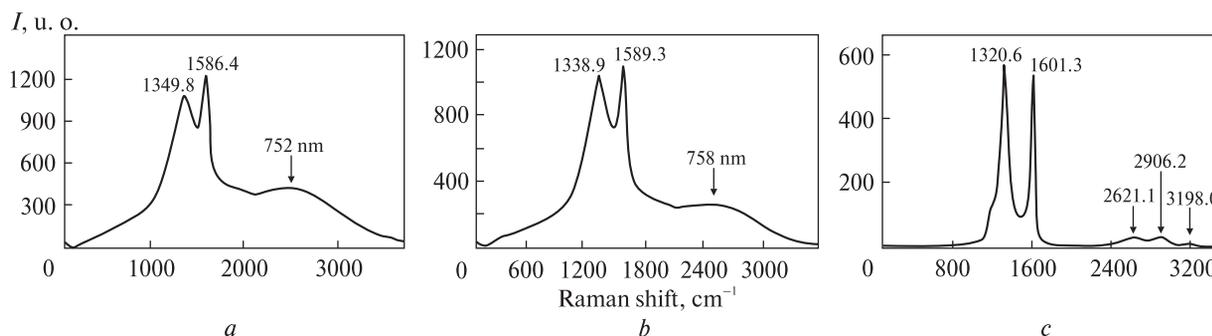


Рис. 8. Спектры люминесценции и комбинационного рассеяния в норвежских фульгуритах (a, b) и мексиканском петрофульгурите (c)

Fig. 8. Luminescence and Raman lines in the spectra of Norwegian fulgurites (a, b) and Mexican petrofulgurite (c)

5. Фульгуриты представляют собой сравнительно малоизученные стекло-минерально-углеродистые образования атмоэлектрогенного происхождения [17–20], возникающие в результате воздействия электрической молнии на углеродистые каменные горные породы — петрофульгуриты, рыхлые осадки — кластофульгуриты и растительность — фитофульгуриты (рис. 7). В рамановских спектрах, полученных от фульгуритов, доминируют уширенные линии *D* и *G* (рис. 8), что сближает фульгуриты со средними и высшими битумами. При этом наблюдаются значительные различия между исследованными образцами.

В спектрах норвежских фитофульгуритов наряду с рамановскими линиями имеется незначительная по интенсивности полоса люминесценции с максимумом при 750–760 нм. Линии характеризуются большим уширением ( $\Delta\nu_{1/2} = 311\text{--}352\text{ см}^{-1}$  (*D*) и  $111\text{--}113$  (*G*)). Размер частиц рассеивающего углеродистого вещества оценивается в 20–30 Å. По всем этим параметрам норвежский фитофульгурит вполне сопоставим с российским, детально изученным А.Ю. Лысюком [20]. Спектр, характеризующий мексиканский петрофульгурит,

образован только рамановскими линиями, причем как первого, так и второго порядка; степень уширения линий заметно меньше ( $\Delta\nu_{1/2} = 100\text{ см}^{-1}$  (*D*) и  $46$  (*G*)). Размер рассеивающих частиц углеродистого вещества оценен нами в 25–30 Å.

В целом, можно сделать вывод о том, что норвежские фульгуриты по свойствам углеродистого вещества наиболее близки к асфальтиту, а мексиканский образец петрофульгурита сходен с более совершенными по молекулярному строению высшими битумами — шунгитом и антраксолитом.

6. Углеродизированные ксенотуффизиты, углеродистые сланцы и золото-сульфидно-углеродистые руды. Примером разнообразия вариантов участия углеродистого вещества в процессах породо- и рудообразования могут служить уральские углеродизированные алмазоносные ксенотуффизиты [9, 27, 28], а также казахстанские черные сланцы и золото-сульфидно-углеродистые руды [2], в которых валовое содержание некарбонатного углерода колеблется от 0,5 до 6,5 мас. % (рис. 9).

Рамановский спектр углеродистого вещества в ксенотуффизитах определяется интен-

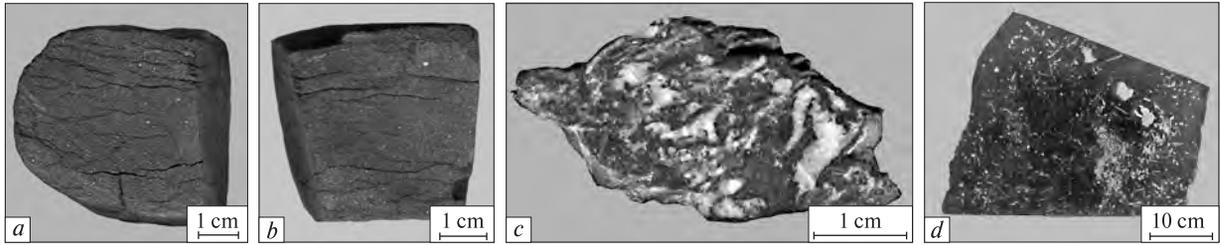


Рис. 9. Углеродизированные алмазонасные ксенотуффизиты (a, b), черные сланцы (c) и золото-сульфидно-углеродистые руды (d)

Fig. 9. Carbonaceous diamond-bearing xenotuffisites (a, b), black slates (c) and gold-sulfide-carbon ores (d)

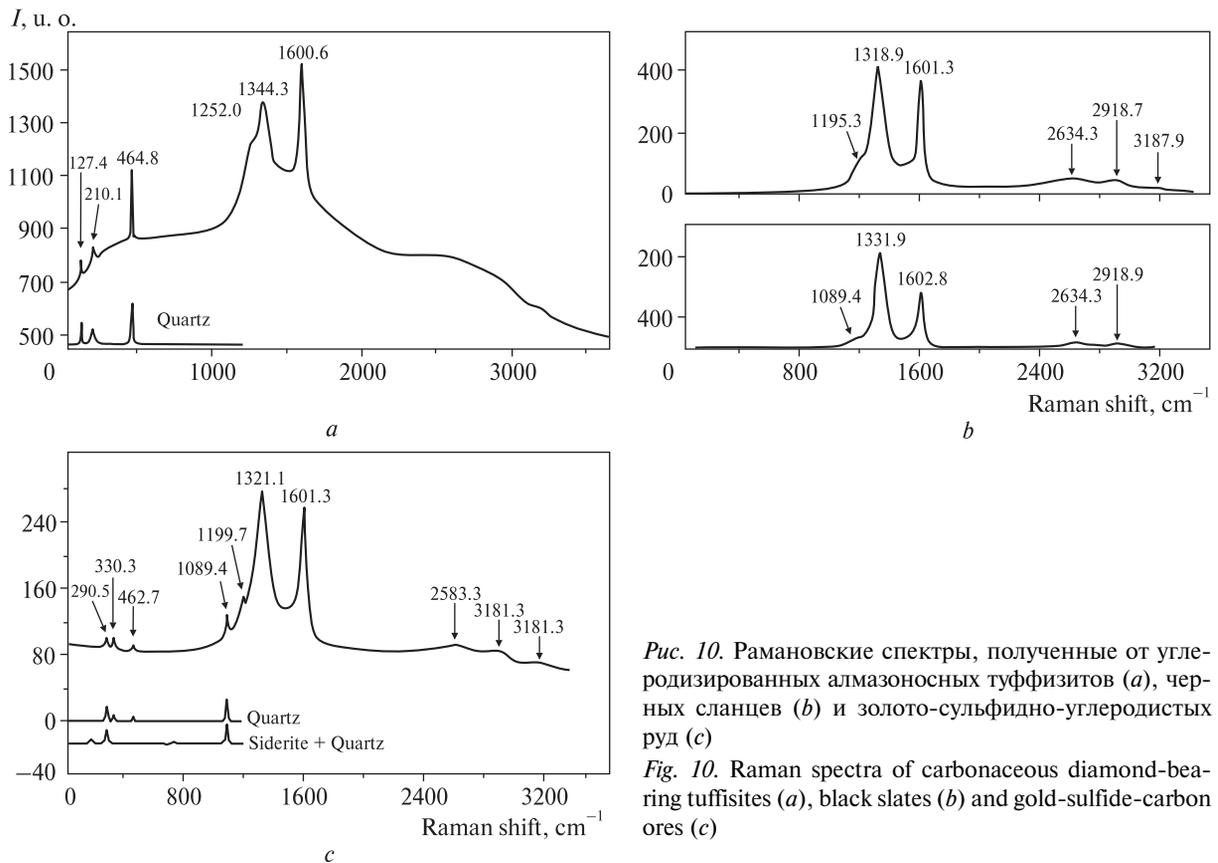


Рис. 10. Рамановские спектры, полученные от углеродизированных алмазонасных туффизитов (a), черных сланцев (b) и золото-сульфидно-углеродистых руд (c)

Fig. 10. Raman spectra of carbonaceous diamond-bearing tuffisites (a), black slates (b) and gold-sulfide-carbon ores (c)

сивными и умеренно уширенными ( $\Delta\nu_{1/2} = 60-109 \text{ cm}^{-1}$ ) линиями *D* и *G*, соответственно, при 1344 и 1601  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 10, a). По интенсивности заметно преобладает линия *G* ( $D/G = 0,65-0,68$ ). Размер частиц рассеивающего углеродистого вещества оценивается в 50–55 Å. Кроме линий, соответствующих углеродистому веществу, в рассматриваемом спектре имеются дополнительные линии, указывающие на обилие кварца, что соответствует минеральному составу проанализированной горной породы.

В спектрах черных сланцев из Западной Калбы (рис. 10, b) наблюдаются линии при 1319–

1321 и 1601–1602  $\text{cm}^{-1}$  ( $\Delta\nu_{1/2} = 44-94 \text{ cm}^{-1}$ ), но соотношение интенсивностей обратное — превалирует линия *D* ( $D/G = 1,85$ ). В дополнение к линиям первого порядка в этих спектрах присутствуют линии второго порядка, приходящиеся на область 2500–3200  $\text{cm}^{-1}$ . Спектры от углеродистого вещества в золото-сульфидно-углеродистых рудах похожи на полученные от черных сланцев, но линии в них имеют несколько меньшую интенсивность при той же степени уширения ( $\Delta\nu_{1/2} = 42-91 \text{ cm}^{-1}$ ). Размер рассеивающих частиц в углеродистом веществе черных сланцев и руд оценивается в 20–25 Å. Дополнительные линии в рассмат-

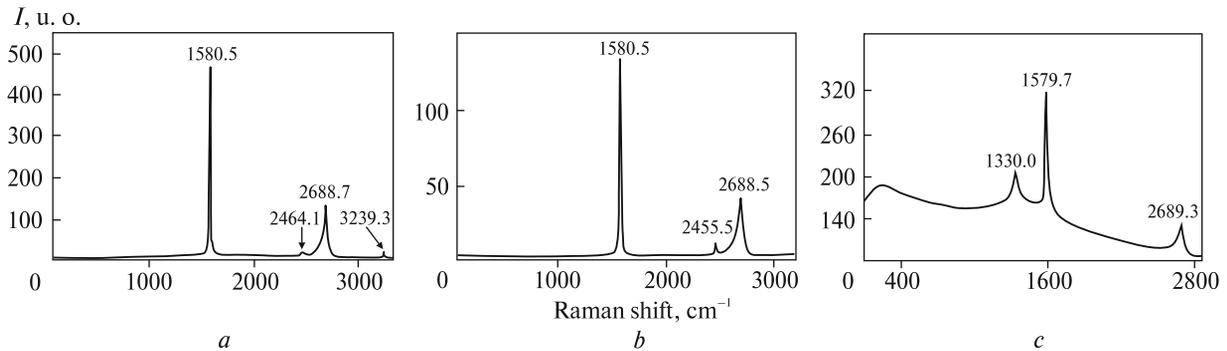


Рис. 11. Рамановские спектры графита из карбонатных метасоматитов (а), апогаббровых метасоматитов (b) и из таймырских кристаллических сланцев (с)

Fig. 11. Raman spectra of graphite from carbonate metasomatite (a); apogabbro metasomatite (b); Taymyr shales (c)

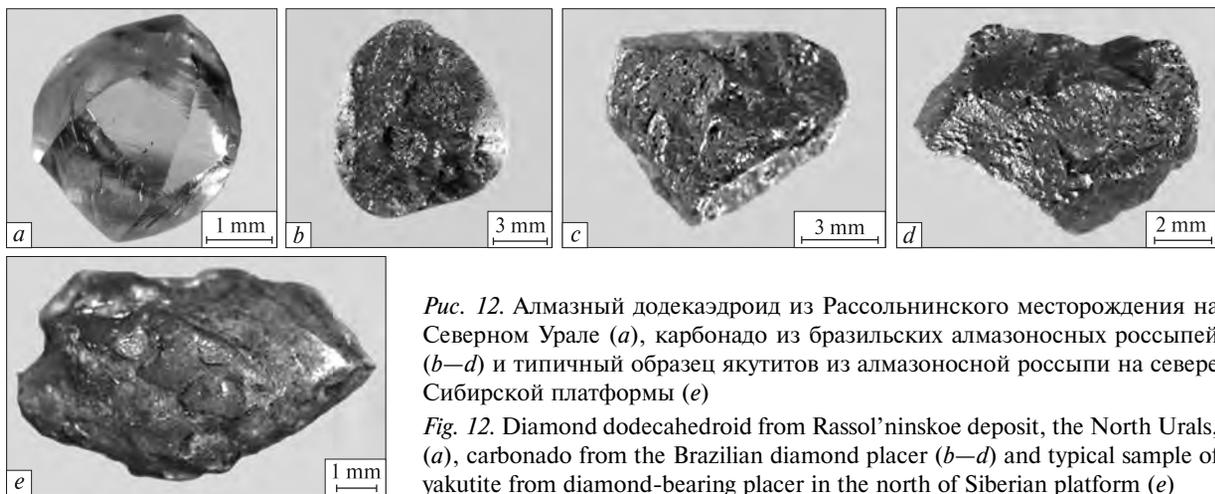


Рис. 12. Алмазный додекаэдр из Рассольнинского месторождения на Северном Урале (а), карбонадо из бразильских алмазоносных россыпей (b–d) и типичный образец якутитов из алмазоносной россыпи на севере Сибирской платформы (е)

Fig. 12. Diamond dodecahedroid from Rassol'ninskoe deposit, the North Urals, (a), carbonado from the Brazilian diamond placer (b–d) and typical sample of yakutite from diamond-bearing placer in the north of Siberian platform (e)

риваемых спектрах обусловлены кварцем и сидеритом, присутствие которых подтверждено данными рентгенофазового анализа.

В целом, охарактеризованные рамановскими спектрами углеродистые вещества в ксеноуфизитах, черных сланцах и золото-сульфидно-углеродистых рудах подобны и могут быть уверенно отнесены к высшим битумам. Последнее говорит о значительной степени метаморфизации этих веществ, явно большей, чем степень, достижимая в условиях пассивного ката-метагенетического преобразования осадочных пород.

**7. Графиты.** Нами исследованы диагностированные с помощью рентгеноструктурного метода образцы графита из магниезиальных аподоломитовых метасоматитов Тюхтерекского проявления, апобазитовых цеолит-углеродистых метасоматитов Тасказганского месторождения и таймырских сланцев. Во всех случаях мы получили рамановские спектры, характерные для кристаллического вещества и

состоящие из интенсивной узкой ( $\Delta\nu_{1/2} = 13\text{--}20\text{ см}^{-1}$ ) линии первого порядка при  $1580\text{--}1581\text{ см}^{-1}$  и серии гораздо менее интенсивных линий второго порядка в диапазоне  $2450\text{--}3500\text{ см}^{-1}$  (рис. 11). Кроме того, в спектре таймырского графита проявилась малоинтенсивная и уширенная линия при  $1329\text{ см}^{-1}$ , которую можно объяснить наличием примеси ультрадисперсного ("наноструктурного") разупорядоченного графитоида — так называемого *disordered graphites* [47, 52]. Как известно, в рамановских спектрах, полученных от такого материала, к фундаментальной линии кристаллического графита прибавляется еще одна, обычно малоинтенсивная и уширенная линия около  $1330\text{ см}^{-1}$ , обусловленная K-фононными колебаниями атомов углерода с модой  $A_{1g}$  в аморфизованном квазиграфитовом веществе.

Следует подчеркнуть, что рамановские спектры настоящего графита принципиально отличаются от спектров рассмотренных выше некристаллических углеродистых веществ,

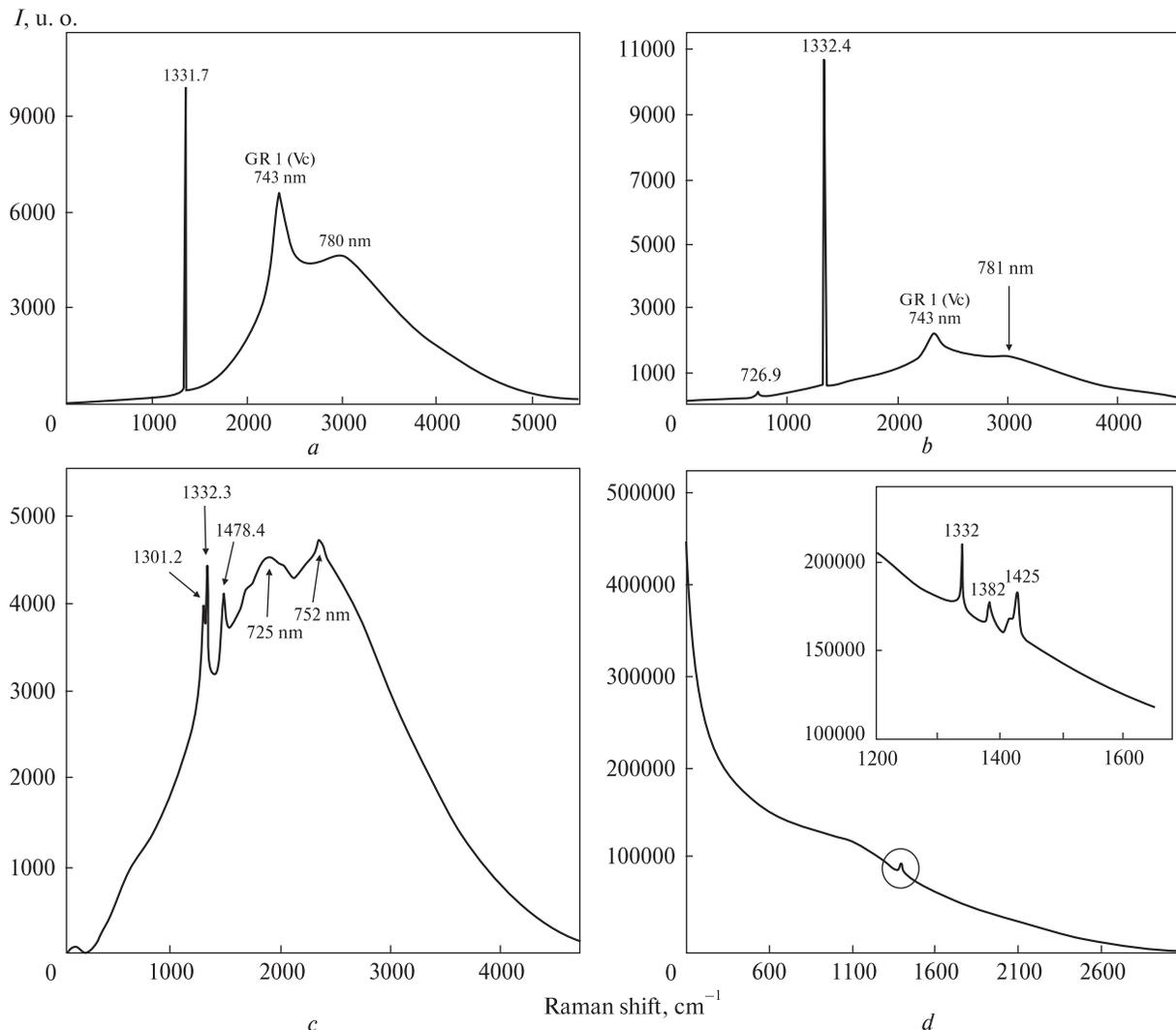


Рис. 13. Спектры люминесценции и комбинационного рассеяния в монокристаллических алмазах Урала (а) и Бразилии (b), бразильских карбонадо (c) и якутитах (d)

Fig. 13. Luminescence and Raman lines in the spectra of monocrystal diamond of the Urals (a) and Brazilia (b), Brazilian carbonado (c) and yakutites (d)

иногда ошибочно отождествляемых с графитом. Это отличие состоит в том, что в спектре комбинационного рассеяния света в графите доминирует одиночная интенсивная и узкая линия первого порядка при  $1580\text{--}1581\text{ см}^{-1}$ , ширина которой не превышает  $10\text{--}20\text{ см}^{-1}$ . Для линии при  $1360\text{ см}^{-1}$  в условиях достаточно совершенной кристаллической решетки вероятность обнуления волнового фонов становится очень малой и поэтому мода  $A_{1g}$  колебаний атомов углерода оказывается запрещенной. Лишь с появлением в кристаллической структуре графита дефектных участков (изгибы слоев, микроблочность, аморфизация по типу стекла), на которых размываются электронные уровни (случай графита из тай-

мырских кристаллических сланцев), упомянутая выше мода  $K$ -фононных колебаний и, соответственно, линия при  $1360\text{ см}^{-1}$  начинают проявляться пропорционально степени нарушения кристаллической структуры графита. Таким образом, только рамановский спектр с единственной узкой и интенсивной линией первого порядка при  $1580\text{ см}^{-1}$  служит признаком достаточно совершенного кристаллического состояния углеродистого вещества, а, следовательно, и графита как такового.

8. Алмазы. Исследованы алмазы I разновидности из туффизитового месторождения на Среднем Урале, I и X (карбонадо) разновидности из Восточной Бразилии, XI разновид-

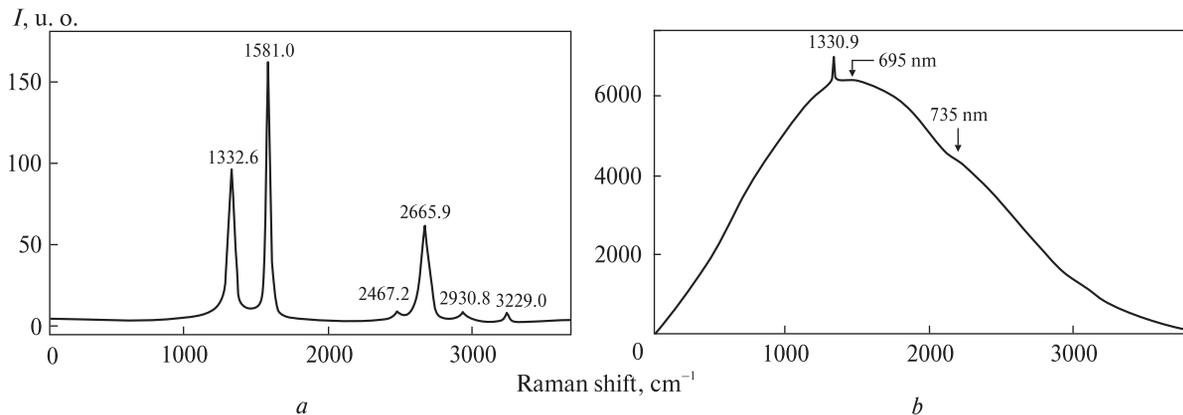


Рис. 14. Рамановские спектры синтетического графита до (а) и после (б) его использования для получения искусственных алмазов

Fig. 14. Raman spectra of synthetic graphite before (a) and after (b) its use for diamond synthesis

ности (якутиты) из речных россыпей на севере Сибирской платформы (рис. 12).

В рамановских спектрах от уральских и бразильских монокристалльных алмазов доминирует интенсивная и очень узкая ( $\Delta\nu_{1/2} = 3,2-3,5 \text{ см}^{-1}$ ) линия при  $1331-1332 \text{ см}^{-1}$  (рис. 13). Все параметры спектров соответствуют алмазу без аномальных остаточных внутренних напряжений [24]. Кроме того, в полученных нами спектрах проявилась люминесценция в диапазоне  $725-850 \text{ нм}$  с максимумами при  $740-745$  и около  $780 \text{ нм}$ . Первый из них можно приписать излучению на центре *GR1* (углеродная вакансия). Интересно, что уральский монокристалльный алмаз оказался более люминесцирующим, чем бразильский.

В спектре карбонадо также проявилась характеристическая рамановская линия алмаза, однако она сочетается с линиями от минералов-примесей и интенсивной полосой красной люминесценции с максимумами при  $725$  и  $752 \text{ нм}$ . Следует отметить, что алмазная ли-

ния в рамановском спектре карбонадо по интенсивности и полуширине ( $\Delta\nu_{1/2} = 3-4 \text{ см}^{-1}$ ) вполне сопоставима с аналогичной линией в спектре монокристалльных алмазов. Это можно расценивать как признак достаточно высокого кристаллического совершенства алмазной фазы в карбонадо.

В спектрах якутитов мы тоже регистрировали линию алмаза вблизи  $1332 \text{ см}^{-1}$ , но меньшей интенсивности и несколько уширенную, что можно объяснить наличием в алмазной фазе сильных остаточных микронапряжений [26, 44] и структурных несовершенств, трактуемых как присутствие примеси лондейлита [40, 42]. Проведенные прецизионные рентгенодифрактометрические исследования показали, что содержание последней в алмазной фазе исследованных нами образцов якутитов колеблется в диапазоне от первых до  $45 \%$ .

9. Синтетические аналоги графита и алмазов. Особая область применения рамановской спектроскопии — диагностика и экспертиза свойств синтетических аналогов графита и ал-

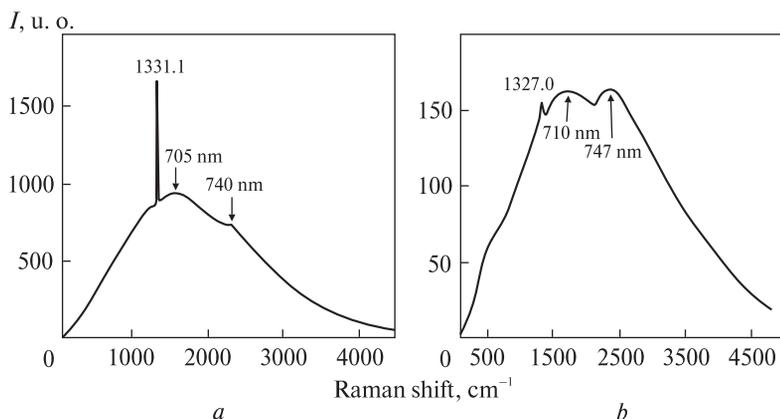


Рис. 15. Спектры люминесценции и комбинационного рассеяния в синтетическом карбонадо (а) и искусственных нанодисперсных алмазах (б)

Fig. 15. Luminescence and Raman lines in the spectra of synthetic carbonado (a) and nanodispersed diamond (b)

мазов, особенно в приложении к их нанодисперсным разновидностям [43, 48, 50, 52]. В случае синтетического графита марки ОСЧ, используемого для получения искусственных алмазов в системе "графит — металл" [32], в спектре (рис. 14) наблюдаются две интенсивные и лишь немного уширенные ( $\Delta\nu_{1/2} = 24\text{—}55\text{ см}^{-1}$ ) линии первого порядка  $D$  и  $G$ , последняя из которых почти в два раза интенсивнее ( $D/G = 0,58$ ). Кроме того, в интервале  $2250\text{—}3230\text{ см}^{-1}$  проявляются линии второго порядка. Судя по полученному спектру, исследуемое вещество — это действительно графит, но весьма дисперсный и кристаллически несовершенный, что и обусловило появление линии  $D$ . После использования этого графита для синтеза алмазов в спектре стала превалировать люминесценция с полосой в диапазоне  $655\text{—}780\text{ нм}$  и максимумами при  $695$  и  $735\text{ нм}$ . На фоне этой полосы наблюдается узкая линия при  $1331\text{ см}^{-1}$ , свидетельствующая о появлении алмазной фазы, диагностика которой была подтверждена и с помощью рентгенофазового метода. Таким образом, получается, что в ходе синтеза алмазов в системе "графит — металл" первоначальный графит сильно деградирует практически до структурного состояния низших битумов.

Значительный интерес представляют также результаты исследования карбонадоподобных микрополикристаллических алмазов, полученных в системе с нафталином [25, 31], и нанодисперсных алмазов, синтезированных в фирме "ALIT" (Украина). В первом случае в спектре проявляется значительная люминесценция с едва выраженными максимумами при  $705$  и  $740\text{ нм}$  и весьма интенсивная узкая ( $\Delta\nu_{1/2} = 7,7\text{ см}^{-1}$ ) линия при  $1331\text{ см}^{-1}$ , которая соответствует кристаллически совершенной алмазной фазе, подобной фазе в природных карбонадо (рис. 15, а). Во втором случае на фоне еще более сильной люминесценции наблюдается лишь малоинтенсивная, сильно уширенная ( $\Delta\nu_{1/2} = 45\text{ см}^{-1}$ ) и смещенная до  $1327\text{ см}^{-1}$  линия, что часто расценивается как признак наличия в алмазной фазе лонсдейлитовой примеси [15, 40, 42, 47].

**Выводы.** Полученный нами опыт, безусловно, подтверждает мнение о высокой эффективности, а иногда и незаменимости рамановской спектроскопии при исследовании органических и углеродистых веществ — от растительных и животных тканей до углей,

битумов, саж и далее до графита и алмазов. При этом эффективность такой спектроскопии практически не зависит ни от концентрации, ни от степени дисперсности углеродистого вещества в объектах исследований.

По характеру рамановских спектров весь ряд изученных углеродистых веществ можно разделить на три группы: 1) первичные и мало измененные органические вещества, характеризующиеся люминесцентным типом спектров лишь с незначительным проявлением рамановских линий; 2) некристаллические продукты карбонизации первичных органических соединений, которым соответствуют люминесцентно-рамановский и рамановский типы спектров с двумя в разной степени уширенными линиями первого порядка и несколькими малоинтенсивными линиями второго; 3) кристаллические углеродистые вещества, каждому из которых в рамановских спектрах соответствует лишь по одной интенсивной и очень узкой линии первого порядка, положение и параметры которой очень стабильны. Как показали исследования, в пределах первых двух частей изученного ряда углеродистых веществ тип спектров направленно и практически непрерывно изменяется от люминесцентного к люминесцентно-рамановскому и далее к рамановскому с двумя уширенными линиями первого порядка  $D$  и  $G$ . Это, очевидно, отражает результаты прогрессирующего разложения, карбонизации и полимеризации первичного органического вещества. С переходом к кристаллическим веществам рамановские спектры по причине разрешенности не всех мод колебаний атомов углерода изменяются скачкообразно. Именно это в настоящее время и расценивается как указание на недостижимость непосредственной (без участия расплавных или флюидных катализаторов) графитизации битумов ни при каких "разумных" значениях давления и температуры [34], хотя иногда все еще встречаются явно ошибочные предположения о "графитизации" битумного углеродистого вещества даже в относительно низкотемпературных ( $400\text{—}530\text{ °C}$ ) геологических условиях [10].

Значительный масштаб, постепенность и непрерывность изменчивости спектроскопических свойств в ходе превращений органических и углеродистых веществ создают прекрасные предпосылки для использования рамановских спектров в качестве критерия оценки

термодинамических и геологических условий поро- и рудообразования. В число задач, которые уже можно решать с помощью рамановской спектроскопии, входят, например, определение степени контактового [4] и регионального [46] метаморфизма; фациальное картирование метаморфических пород [53]; выявление неоднородности метаморфических толщ по палеозначениям температуры и давления [37, 38, 49, 54]; диагностика в разрезах метаморфических горных пород продуктов метаморфизма при ультравысоких значениях температуры и давления, включая и алмазные [39, 41, 45, 47, 51].

*Авторы благодарят коллег за помощь в составлении коллекции образцов, а также глубоко признательны Е.А. Васильеву, С.И. Исаенко, Н.Н. Пискуновой и Ю.С. Симаковой за ценное участие в исследованиях.*

*Работа выполнена при частичном финансировании со стороны проекта УрО РАН № 12-У-5-1023.*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Абаулина Л.И., Иншин П.В., Евстигнеев О.А., Клепиков А.В. Гидротермальное преобразование углеродистых веществ на золоторудных месторождениях // Геология руд. месторождений. — 1987. — № 3. — С. 89—91.
2. Ананьев Ю.С., Коробейников А.Ф. Метасоматизм и благородно-метальное оруденение в черносланцевых толщах Западной Калбы. — Томск: Изд-во Том. ун-та, 2009. — 205 с.
3. Антошкина А.И., Рябинкина Н.Н. Сидеритовые бактериолиты в нижнекаменноугольных отложениях на Приполярном Урале // Кристаллическое и твердое некристаллическое состояние минерального вещества: проблемы структурирования, упорядочения и эволюции структуры: Материалы минерал. сем. с междунар. участием. — Сыктывкар: Геопринт, 2012. — С. 78—79.
4. Биске Н.С. Рамановские спектры углеродистого вещества контактово-метаморфизованных пород: на примере шунгитовой залежи Лебещина // Геология и полезные ископаемые Карелии. — Петрозаводск: Изд-во Ин-та геологии КарНЦ РАН, 2012. — Вып. 15. — С. 70—76.
5. Богдасаров М.А., Богдасаров А.А., Мартиросян О.В. Инфракрасная спектроскопия ископаемых смол // Минералогические перспективы: Материалы Междунар. сем. — Сыктывкар: Геопринт, 2011. — С. 24—26.
6. Букалов С.С., Михалицын Л.А., Зубавичус Я.В. и др. Исследование структуры и физико-химических свойств углеродных материалов // Рос. хим. журн. — 2006. — 50, № 1. — С. 83—91.
7. Вдовыкин Г.П. Углеродистое вещество метеоритов: органические соединения, алмазы, графит. — М.: Наука, 1967. — 271 с.
8. Галимов Э.М., Миронов Л.Г., Жмодик С.М. Природа углеродизации высокоуглеродизированных пород Восточного Саяна // Геохимия. — 2000. — № 4. — С. 3555—3560.
9. Глухов Ю.В., Макеев Б.А., Тельнова О.П., Крестьянинов П.Е. Углеродсодержащее вещество и состав грубокластики в алмазонасных породах карьера Ишковский // Алмазы и благородные металлы Тимано-Уральского региона: Материалы Всерос. сов. — Сыктывкар: Геопринт, 2006. — С. 57—63.
10. Данилова Ю.В., Исаенко С.И., Шумилова Т.Г. Оценка температур графитизации в зонах разломов с помощью рамановской спектроскопии // Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии (Юшкинские чтения — 2013): Материалы минерал. сем. с междунар. участием. — Сыктывкар: Геопринт, 2013. — С. 342—344.
11. Жмодик С.М., Миронов Л.Г., Агафонов Л.В. и др. Углеродизация гипербазитов Восточного Саяна и золото-палладий-платиновая минерализация // Геология и геофизика. — 2004. — 45, № 2. — С. 228—243.
12. Захарова Е.М. Минералы углерода в рудах Енисейского кряжа // Геология руд. месторождений. — 1975. — № 3. — С. 114—120.
13. Ивановский А.Я. Новые природные углеродные наноструктуры: синтез, свойства, моделирование // Углерод. Минералогия, геохимия, космохимия: Материалы Междунар. конф. — Сыктывкар: Геопринт, 2003. — С. 21—23.
14. Константинов М.М. Углеродный феномен Якутии // Руды и металлы. — 2008. — С. 71—77.
15. Курдюмов А.В., Малоголовец В.Г., Новаков Н.В. и др. Полиморфные модификации углерода и нитрида бора. — М.: Металлургия, 1994. — 318 с.
16. Лаврухин А.К., Фисенко А.В. Происхождение межзвездных алмазов, карбида кремния и графита в хондритах // Геохимия. — 1994. — № 11. — С. 1539—1546.
17. Лысюк А.Ю. Атмоэлектронный синтез пиробитумов и белковых аминокислот в фитофульгурите // Минералогия и жизнь: происхождение биосферы и коэволюция минерального и биологического миров, биоминералогия: Материалы IV Междунар. сем. — Сыктывкар: Геопринт, 2007. — С. 2—25.
18. Лысюк А.Ю. Атмоэлектронная трансформация гумусового органического вещества в нафтоид // Органическая минералогия: Материалы 3-го Рос. сов. с междунар. участием. — Сыктывкар: Геопринт, 2009. — С. 24—27.
19. Лысюк А.Ю., Юргенсон Г.А., Юшкин Н.П. Новый тип геологических объектов — фитофульгуриты // Докл. РАН. — 2006. — 411, № 4. — С. 510—513.
20. Лысюк А.Ю., Юргенсон Г.А., Юшкин Н.П. Фитофульгуриты — новый тип электроатмогенных геологических образований // Литосфера. — 2006. — № 3. — С. 125—140.
21. Марченко Л.Г. Углеродистые флюидизаты на месторождениях золота в черных сланцах // Геология Казахстана. — Алма-Аты, 2004. — С. 57—64.

22. *Марченко Л.Г., Ковалевский В.К.* Углеродистое вещество в золоторудном стратиформном оруденении // Докл. АН СССР. — 1984. — **128**, № 5. — С. 48—53.
23. *Мороз Т.Н., Мазуров М.П., Титов А.Т.* Моделирование процесса графитизации в зонах разгрузки термальных систем срединно-океанического хребта: данные электронной микроскопии, дифрактометрии и спектроскопии комбинационного рассеяния света // XV Рос. сов. по эксперим. минералогии. — Сыктывкар: Геопринт, 2005. — С. 182—186.
24. *Петров Б.В., Бельх Я.А., Лapidес И.Л., Развозжаев Э.А.* Углерод в метаморфических породах Патомского нагорья // Докл. АН СССР. — 1973. — **213**, № 1. — С. 190—193.
25. *Петровский В.А., Сухарев А.Е.* Микрористаллические алмазные агрегаты: природные, экспериментальные и теоретические данные. — Сыктывкар: Геопринт, 2006. — 29 с.
26. *Решетняк Н.Б., Езерский В.А.* Комбинационное рассеяние света в природных алмазах // Минерал. журн. — 1990. — **12**, № 5. — С. 3—9.
27. *Рыбальченко А.Я., Рыбальченко Т.М., Силаев В.И.* Теоретические основы прогнозирования и поисков коренных месторождений алмазов туфизитового типа // Изв. Коми НЦ УрО РАН. — 2011. — № 1. — С. 54—66.
28. *Силаев В.И., Смолева И.В., Антошкина А.И., Чайковский И.И.* Опыт сопряженного анализа изотопного состава углерода и азота в углеродистых веществах разного происхождения // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении: Материалы науч. чтений памяти П.Н. Чирвинского. — Пермь: Изд-во ПГУ, 2012. — № 15. — С. 342—366.
29. *Соколова Н.Т., Карякин А.В., Ефимова Н.Ф., Кремнева М.А.* Рассеянное органическое вещество в гидротермальном минералообразовании // Геохимия. — 1979. — № 11. — С. 1687—1697.
30. *Суворова Н.С.* Геологическое строение и характеристика пород Неченского бурогоугольного месторождения Кось-Роговской впадины // Вестн. Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН. — 2010. — № 8. — С. 15—19.
31. *Сухарев А.Е., Петровский В.А.* Минералогия карбонадо и экспериментальные модели их образования. — Екатеринбург: УрО РАН, 2007. — 193 с.
32. *Сухарев А.Е., Петровский В.А., Филоненко В.П.* Экспериментальное моделирование процесса синтеза алмазных микрополикристаллических агрегатов типа карбонадо с использованием нитрида бора // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении: Материалы науч. чтений памяти П.Н. Чирвинского. — Пермь: Изд-во ПГУ, 2010. — Вып. 13. — С. 29—34.
33. *Тихомиров С., Кимстач Т.* Спектроскопия комбинационного рассеяния — перспективный метод исследований углеродных наноматериалов // Аналитика. — 2011. — № 1. — С. 28—32.
34. *Холодкевич С.В., Березкин В.И., Давыдов В.Ю.* Особенности структуры и температурная стойкость шунгитового углерода к графитизации // ФТТ. — 1999. — **41**, вып. 8. — С. 1412—1415.
35. *Чеботарев Г.М., Чеботарева Г.П.* К находке антраксолита в полиметаллическом месторождении Уч-Кулач // Зап. Узб. отд-ния ВМО. — 1959. — Вып. 13. — С. 104—111.
36. *Ширяева Л.Л., Дусматов В.Д.* ИК-спектроскопическое исследование мумие // Минералоиды: Тез. Всесоюз. минерал. сов. — Сыктывкар, 1989. — С. 89—90.
37. *Beysas O., Goffe B., Chopin C., Rouzad J.N.* Raman spectra of carbonaceous material in metasediments: a new geothermometer // J. Metamorph. Geol. — 2002. — **20**, No 7. — P. 859—871.
38. *Beysas O., Rouzad J.N., Goffe B. et al.* Graphitization in a high-pressure, low-temperature metamorphic gradient: a Raman micro-spectroscopy and HRTEM study // Contribs Mineral. and Petrol. — 2002. — **143**. — P. 19—31.
39. *Bostic B.C., Jones R.E., Ernst W.G. et al.* Low-temperature microdiamond aggregates in the Maksyutov Metamorphic Complex, South Ural Mountains, Russia // Amer. Miner. — 2003. — **88**. — P. 1709—1717.
40. *Chiem C.V., Seo H.-K., Ansari S.G. et al.* Lonsdaleite diamond growth on reconstructed Si (100) by hot-filament chemical vapor deposition (HFCVD) // Korean J. Chem. Eng. — 2003. — **20**. — P. 1154—1157.
41. *Dobrzhinetskaya L.F., Eide E.A., Larsen R.B. et al.* Microdiamond in high-grade metamorphic rocks of the Western Gneiss region, Norway // Geology. — 1995. — **23**. — P. 597—600.
42. *He H., Sekine T., Kobayashi T.* Direct transformation of cubic diamond to hexagonal diamond // Appl. Phys. Lett. — 2002. — **81**. — P. 610—612.
43. *Filik J., Harvey J.N., Allan N.L., May P.W.* Raman spectroscopy of nanocrystalline diamond: An ab initio approach // Phys. Rev. B. — 2006. — **74**. — P. 034423-1...10.
44. *Moroz T.N., Fedorova E.N., Zhmodik S.M. et al.* Investigation of various carbon modifications by means of Raman spectroscopy // Chem. Sustain. Dev. — 2000. — **8**. — P. 43—47.
45. *Nasdala L., Massonne H.J.* Microdiamonds from the Saxonian Erzgebirge, Germany: in situ micro-Raman characterization // Eur. J. Miner. — 2000. — **12**. — P. 495—498.
46. *Pasteris J.D., Wopenka B.* Raman spectra of graphite as indicators of degree of metamorphism // Can. Miner. — 1991. — **29**. — P. 1—9.
47. *Perraki M., Korsakov A.V., Smith D.C., Mposkos E.* Raman spectroscopic and microscopic criteria's for the distinction of microdiamonds in ultrahigh-pressure metamorphic rocks from diamonds in sample preparation materials // Amer. Miner. — 2009. — **94**. — P. 546—556.
48. *Prawer S., Nugent K.W., Jamieson D.N. et al.* The Raman spectrum of nanocrystalline diamond // Chem. Phys. Lett. — 2000. — **332**. — P. 93—97.
49. *Rahl J.M., Anderson K.M., Brandon M.T., Fassoulas Ch.* Raman spectroscopic carbonaceous material thermometry of low-grade metamorphic rocks: Calibration and application to tectonic exhumation in Grete, Greece // Earth and Planet. Sci. Lett. — 2005. — **20**. — P. 339—354.

50. Roul B.K., Nayak B.B., Mishra P.K., Mohanty B.C. Diamond and Diamond-like-Carbon growth on Si (100) by Hot Filament-Assisted RF Plasma CVD // J. Mat. Synt. Proc. — 1999. — 7, No 5. — P. 281—288.
51. Sobolev N.J., Shatsky V.S. Diamond inclusions in garnet from metamorphic rocks: a new environment for diamond formation // Nature. — 1990. — 343. — P. 742—746.
52. Tan P.H., Dimovski S., Gogotsi Y. Raman scattering of non-planar graphite: arched edges, polyhedral crystals, whiskers and cones // Phil. Trans. Roy. Soc. London. A. — 2004. — 362. — P. 2289—2310.
53. Wopenka B., Pasteris J.D. Structural characterization of kerogens to granulite-facies graphite: Applicability of Raman microprobe spectroscopy // Amer. Miner. — 1993. — 78. — P. 533—577.
54. Yui T.F., Huang E., Xu J. Raman spectrum of carbonaceous material: a possible metamorphic grade indicator for lowgrade metamorphic rocks // J. Metamorph. Geol. — 1996. — 14. — P. 115—124.

Поступила 14.05.2013

*В.І. Силаєв, В.П. Лютоєв,  
В.О. Петровський, А.Ф. Хазов*

#### ДОСВІД ДОСЛІДЖЕНЬ ПРИРОДНИХ ВУГЛЕЦЕВИХ РЕЧОВИН І ДЕЯКИХ ЇХНІХ СИНТЕТИЧНИХ АНАЛОГІВ МЕТОДОМ РАМАНІВСЬКОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ

За допомогою методу раманівської спектроскопії вивчено колекцію зразків сучасних рослин і тварин, сучасної та викопної смоли, неметаморфізованої органічної речовини в осадових породах, метаморфізованої вуглецевої речовини в гірських породах і золото-сульфідних рудах, бітумів від асфальтів до вищих антраксолітів, бурого вугілля, сажі, графіту, алмазу і деяких синтетичних продуктів. Результати підтверджують думку про спектроскопію комбінаційного розсіяння як про високоінформативний, а іноді унікальний метод, ефективність якого практично не залежить від концентрації та ступеня дисперсності вуглецевого матеріалу в об'єктах дослідження. За характером раманівських спектрів вивчені речовини чітко поділяються на три групи: 1) первинні і мало змінені органічні речовини, що характеризуються спектрами люмінесценції з незначним проявом раманівських ліній; 2) некристалічні продукти карбонізації первинних органічних сполук, яким відповідають спектри з двома уширеними раманівськими лініями першого порядку (*D*, *G*) і кількома лініями другого порядку за слабо проявленої люмінесценції; 3) кристалічні вуглецеві речовини, кожній з яких у раманівських спектрах відповідають інтенсивні і дуже вузькі лінії, положення і параметри яких дуже стабільні. Спектроско-

пічні характеристики некристалічних речовин направлено і практично безперервно змінюються, відображаючи результати прогресу розкладу і карбонізації первинної органічної речовини. З переходом до кристалічних речовин відбувається стрибкоподібна зміна раманівських спектрів. Значний масштаб і безперервність мінливості раманспектроскопічних властивостей у ході метаморфізації органічного матеріалу в некристалічну вуглецеву речовину створює прекрасні передумови для оцінки термодинамічних і геологічних умов породо- і рудоутворення.

*Ключові слова:* вуглецеві речовини, раманівські спектри, люмінесценція, метаморфізація.

#### *V.I. Silaev, V.P. Lutoev, V.A. Petrovsky, A.F. Khazov* EXPERIENCE OF RESEARCH OF NATURAL CARBONACEOUS SUBSTANCES AND SOME THEIR SYNTHETIC ANALOGS BY RAMAN SPECTROSCOPY

The collections include present-day plant and animal material, modern and fossil resins, unmetamorphosed organic matter in sedimentary rocks, metamorphosed carbonaceous material in rocks and gold-sulfide ores, bitumen from asphalt to higher anthracolites, brown coals, carbon black, graphites, diamonds, and some synthetic products, which were studied by Raman spectroscopy. The results support the view of Raman spectroscopy as a highly informative and sometimes unique method; its effectiveness is almost independent of the concentration and degree of dispersion of the carbonaceous material in the objects of study. According to the character of the Raman spectra, a number of the substances studied is divided into three parts: 1) primary and slightly altered organic substances characterized by luminescence spectra with minor form of Raman lines; 2) non-crystalline products of the carbonization of primary organic compounds, which correspond to the spectra of the two broadened Raman lines of the first order (*D*, *G*) and a few lines of the second order with minor form of luminescence; 3) crystalline carbonaceous substances, each of them is characterized by very intense and narrow Raman lines, whose positions and parameters are very stable. Within a number of non-crystalline substances spectroscopic characteristics are directionally and almost continuously changed to reflect the results of progressive degradation and carbonization of primary organic matter. In passing to crystalline substances Raman spectra change qualitatively. A significant range and continuity of variability of the Raman spectroscopic properties for different stages of metamorphism of organic material in the non-crystalline carbon material creates excellent conditions for evaluation of thermodynamic and geological conditions of the rock and ore formation.

*Keywords:* carbonaceous materials, Raman spectra, luminescence, metamorphic.