

ПОВЕДЕНИЕ ПЛАТИНЫ В СИСТЕМАХ Pt–C–S ± Fe–H₂O ПРИ 200–400 °С И $P_{\text{общ}} = 1$ КБАР ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

© 2015 г. Л. П. Плюснина, Т. В. Кузьмина, Г. Г. Лихойдов, Н. Н. Баринов

Дальневосточный геологический институт ДВО РАН
690022 Владивосток, просп. 100-летия Владивостока, 159

e-mail: makarovo38@mail.ru

Поступила в редакцию 09.10.2013 г.

Принята к печати 22.01.2014 г.

Экспериментально изучено влияние серы на сорбцию платины углеродистым веществом (УВ) при 200–400 °С и $P_{\text{общ}} = 1$ кбар. По результатам ИК-спектроскопии продуктов опытов зафиксировано ускоряющее влияние серы на конденсацию и ароматизацию УВ, при этом эффект серы на содержание Pt в органических фракциях заключен в пределах неопределенности анализа. На электронном сканирующем микроскопе (СЭМ) наблюдается образование многослойной пористой углеродной пленки на стенках ампул и платиновых подложках, непосредственно контактирующих с УВ. Состав пленки в зависимости от ее толщины (3–25 мкм) варьирует в пределах (мас. %): C = 61.06–100, Pt = 0–33.7, O = 0–5.17, S = 0–0.74. Пленка содержит включения микрокристаллов Pt, морфология которых меняется с увеличением длительности опытов от нано-микро-сфероидальной до субизометричной, таблитчатой и проволоковидной. В зависимости от размеров состав кристаллов варьирует (мас. %): Pt = 23.30–52.45, C = 49.57–73.52, O = 0–4.20. В керогене по данным СЭМ также обнаружены микрокристаллические выделения углеродистой платины, аналогичные по морфологии и составу присутствующим на пленке. Углеродистость микрокристаллов осажденной из раствора платины может быть следствием как фонового влияния субстрата пленки и керогена, так и кристаллизации их из платиноорганических комплексов. В кинетических опытах вследствие локальных электрохимических реакций образуются скопления наносфероидов (60–250 нм) вокруг более крупных микросфероидов (до 10 мкм), агрегация которых ведет к укрупнению и дальнейшей трансформации кристаллов. Сделан вывод о том, что полиморфизм, иерархическая агрегация и переменность составов платиновых образований характерны для углеродсодержащих систем вследствие их кристаллизации из платиноорганических метастабильных комплексов.

Ключевые слова: углерод, платина, сера, эксперимент, сорбция, поверхностно-активная пленка, кероген.

DOI: 10.7868/S0016752515070080

ВВЕДЕНИЕ

Платиновое оруденение в углеродсодержащих породах привлекает внимание геологов после обнаружения повышенного содержания элементов платиновой группы в черносланцевых формациях (Kucha, 1982; Урмолаев и др., 1995; Дистлер и др., 1996). Способность углеродистого вещества (УВ) концентрировать благородные металлы (БМ) связывают обычно с процессами хемосорбции (Варшал и др., 1995; Плюснина и Кузьмина, 1999). Впервые экспериментальные данные о сорбции платины битумоидами в системе Pt–C–H₂O при 25–400 °С и 1 кбар и сорбционной емкости растворимых углеводородов и керогена по отношению к платине в гидротермальных условиях были получены в работе (Plusnina et al., 2000). Черные сланцы на месторождениях БМ обычно включают элементную, органическую и сульфидную серу (Дистлер и др.,

1996). Так на месторождении золота Наталка (Магаданская область) основная масса платины связана с пиритом и арсенопиритом, тогда как в аморфном углеродистом веществе (УВ) присутствует лишь незначительное ее количество (Плюснина и др., 2003). Несомненный интерес, таким образом, представляет связь серы с поведением платины в углеродсодержащих породах. Изученная ранее экспериментально сорбция золота в присутствии серы объяснила механизм влияния элементной и сульфидной серы на сорбционную емкость УВ в отношении золота (Плюснина и др., 2012). Однако изучение растворимости Pt в системе Pt–Fe–S–H₂O выявило различия в механизме влияния серы на поведение золота и платины (Плюснина и др., 2007). В гидротермальных условиях это обстоятельство может проявиться в специфических особенностях сорбции платины на УВ в сравнении с золотом.

Таблица 1. Концентрация платины ($lgmPt$) в водной (ВФ), растворимой органической (РФ) фракциях и нерастворимом остатке (НО)

Система	200°C			300°C			400°C		
	ВФ	РФ	НО	ВФ	РФ	НО	ВФ	РФ	НО
C–O–H–Pt	<–8	–3.91	–4.30	–8.34	–4.47	–2.79	–7.64	–4.57	–2.36
C–S–O–H–Pt	<–8	–3.61	–3.23	–8.49	–5.21	–2.85	–7.27	–4.30	–2.51
C–S–Fe–O–H–Pt	<–8	–3.72	–2.88	–8.36	–5.21	–2.53	–7.34	–4.37	–2.41

Примечание. Концентрация Pt в РФ и НО рассчитана на 1 кг сухого вещества.

Цель этой работы – изучение поведения платины в присутствии элементной (Pt–C–S–H₂O) и сульфидной (Pt–C–S–Fe–H₂O) серы в ходе физических экспериментов при P - T параметрах (200–400°C, 1 кбар), моделирующих условия образования гидротермальных месторождений.

ТЕХНИКА И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Опыты выполнены ампульно-автоклавым методом. Платиновые ампулы (10 × 100 × 0.2 мм) помещали в титан-никелевые автоклавы с рабочей емкостью 20 см³. Давление задавали бидистиллированной водой в соответствии с ее P - V - T соотношениями. Источником платины при растворении служила внутренняя поверхность ампулы, модельным УВ – асфальтен состава (мас. %): С–75.13, О–18.10, Н–6.54. Этот же асфальтен был использован в опытах с золотом (Плюснина и др., 2012). В зависимости от состава системы использовали серу элементную (10 мг) или природный пирит (30 мг). По аналогии с работой (Плюснина и др., 2012) элементная сера, полностью растворимая в условиях опыта, помещалась вместе с УВ в одну ампулу, тогда как тонко перетертый пирит загружали в другую ампулу (5 × 50 мм) внутри большей с УВ. Это было необходимо для отделения УВ от плохо растворимого пирита. Обе ампулы зажимали без герметизации дуговой сваркой, что обеспечивало в ходе опытов свободную эмиссию газов при термоллизе УВ. Для сравнения в идентичных условиях проводили опыты и в системе без серы (Pt–C–H₂O). В единую кассету снаряжали 12 автоклавов (по 4 автоклава для каждой системы); с целью минимизации ошибки эксперимента все три серии опытов обрабатывали и анализировали одновременно. Длительность опытов варьировала от 30 до 14 сут при 200 и 400°C соответственно. В ходе опытов на внутренних стенках Pt ампулы обнаружили черный углеродистый налет, который в опытах с золотыми ампулами отсутствовал. Для более полной его характеристики выполнили дополнительную серию опытов (300 и 400°C) в присутствии платиновых подложек (3 × 5 мм), которые контактировали с УВ непосредственно. Кинетика образования этой

пленки изучена при 300°C в опытах с экспозицией 3, 7, 10, 14, 17, 30 и 42 сут. Состав углеродистого налета анализировали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) EVO-50XVP с энергодисперсионным спектрометром INCA-350. Съемка образцов велась во вторичных и отраженных электронах с хромовым напылением.

После закалки автоклавов водную фракцию (ВФ) отфильтровывали, УВ осадок разделяли нагреванием в спирто-бензольной смеси при 50°C на растворимую в ней органическую фракцию (РФ) и нерастворимый осадок или кероген (НО). УВ обеих фракций разлагали нагреванием в концентрированных кислотах (HClO₄ и HNO₃). Затем платину экстрагировали в алкиланилин и анализировали методом электротермической атомизации на абсорбционном спектрометре фирмы Shimadzu AA-6800. Точность при этом составляла 25 отн. % при чувствительности 0.002 г/г. ИК-спектры РФ и керогена получены на спектрофотометре Nicolet 6700.

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ

Анализ концентрации платины в трех фракциях показал минимальное содержание платины в ВФ, в то время как в органических фракциях РФ и НО оно увеличивается на несколько порядков (табл. 1). Из-за высокой чувствительности аппаратуры, анализ Pt в керогене потребовал многократного разбавления растворов, что обусловило наибольшее расхождение замеров Pt: ±0.3–0.45 $lgmPt$. Известно, что механизм сорбции металлов на УВ связан с составом и молекулярной структурой УВ (Варшал и др., 1995). В связи с этим молекулярный состав полученных на изотермах 200, 300 и 400°C органических фракций изучен с помощью ИК-спектроскопии. ИК-спектры РФ для 200 и 400°C приведены в табл. 2 и 4. С увеличением температуры от 200 до 400°C наблюдается рост интенсивности и количества полос поглощения C–C и C–H ароматического кольца (747–752, 810–812, 837 см⁻¹), что связано с 1, 2, 3-кратным замещением водорода (Браун и др., 1988). Арены 812 и 837 см⁻¹ появляются в системах с серой, что свидетельствует о более высокой степени конденсации УВ в ее при-

Таблица 2. ИК-спектры поглощения растворимой органической фракции (200°C, 1 кбар)

Волновое число, см ⁻¹			Функциональные группы
C–O–H–Pt	C–S–O–H–Pt	C–S–Fe–O–H–Pt	
571 сл	467 сл	467 сл	C–C, C–H (Ар)
671 сл	618 сл	671 сл	C–C, C–H (Ар)
722 сл	722 сл	721 сл	C–C, C–H (Ар)
–	872 сл	872 сл	C–H, C–S (Ар)
1067 ср	1067 ср	1064 ср	C–O–C
1166 сл	1168 сл	1158 сл	C–O–C
1266 сл	1266 сл	1266 сл	CH ₂ (Ал)
1462 ср	1462 ср	1461 ср	COO ⁻ , C=O, CH ₂ (Ал)
1624 ср	1628 ср	1624 ср	COO ⁻ , CH ₃ , CH ₂ (Ар)
1708 с	1707 с	1708 ср	C=O
2852 с	2851 с	2852 с	CH ₃ , CH ₂ (Ал)
2921 с	2920 с	2921 с	CH ₂ , CH ₃ (Ал)
3432 с	3412 с	3418 с	H ₂ O, OH ⁻

Примечание (к табл. 2, 3, 4 и 5). Ар – ароматическая, Ал – алифатическая; интенсивности: сл – слабая, ср – средняя, с – сильная.

Таблица 3. ИК-спектры поглощения керогена (200°C, 1 кбар)

Волновое число, см ⁻¹			Функциональные группы
C–O–H–Pt	C–S–O–H–Pt	C–S–Fe–O–H–Pt	
423 сл	424 сл	418 сл	C–C, C–H (Ар)
673 ср	673 ср	673 ср	C–C, C–H (Ар)
–	880 сл	875 сл	C–C, C–H, C–S (Ар)
1071 сл	1049 ср	1068 ср	C=O (Ар); C–OH
–	–	1112 сл	C–S, CH (Ар)
–	1159 сл	1158 сл	C–S, CH (Ар)
1164 сл	–	1165 сл	C–O–C
1270 сл	–	1268 сл	CH ₂ (Ал)
1377 сл	1371 сл	1373 сл	CH ₃ (Ал)
1458 ср	1456 ср	1455 ср	COO ⁻ , COOH, CH ₃
1624 с	1624 ср	1622 с	C=O, COO ⁻ , COOH
1660 ср	1660 ср	1660 ср	C–H (Ар)
2853 ср	2854 ср	2853 ср	CH ₂ (Ал)
2923 с	2924 ср	2923 с	CH ₃ , CH ₂ (Ал)
3432 с	3432 с	3432 с	H ₂ O, OH ⁻

существовании. ИК-спектры НО отличаются от РФ усилением интенсивности полос поглощения монозамещенных аренов C–H ароматического кольца (673 см⁻¹) и появлением ди- и три-замещенных аренов C–H (880–875 см⁻¹) в системах с элементарной серой и пиритом (табл. 3 и 5). Это обстоятельство характеризует системы, сконденсированные в большей степени, бензолные кольца которых соединены общими атомами углерода и металлов

(Браун и др., 1988). Следует отметить, что ди- и тризамещенные арены (880–875, 966–974, 1037, 1083 см⁻¹) появляются лишь при 400°C в системах с серой и могут представлять связи C–S и S–H.

На ИК-спектрах керогена отсутствует полоса поглощения C=O (1700–1720 см⁻¹), а при 400°C исчезают и полосы поглощения COO⁻, COOH и CH₃ (1455–1458 см⁻¹). Это говорит о большей сте-

Таблица 4. ИК-спектры поглощения растворимой органической фракции (400°C, 1 кбар)

Волновое число, см ⁻¹			Функциональные группы
C–O–H–Pt	C–S–O–H–Pt	C–S–Fe–O–H–Pt	
462 сл	466 ср	465 ср	C–C, C–H (Ap)
547 сл	546 сл	512 ср	C–C, C–S (Ap)
–	614 ср	612 ср	C–S, S–H (Ap)
688 ср	687 сл	–	C–C (Ap)
752 ср	748 ср	749 ср	C–C, C–H (Ap)
800 ср	812 ср	812 ср	C–C, C–H (Ap)
879 сл	879 ср	883 ср	C–C, C–H (Ap)
–	1028 сл	1025 сл	S=O
–	1157 ср	1157 сл	R–C(=O)OH
–	1308 сл	1307 сл	S=O
–	1403 ср	1404 ср	S–H, S=O, C–O (Ap)
–	1443 с	1443 ср	S–H, C–H в CH ₃ (Al)
1611 с	1618 с	1614 с	COO ⁻ , C=O, C–C, (Ap)
–	2336 ср	2337 сл	S–H, S=O
–	2362 ср	2362 сл	S–H, S=O
2856 сл	2852 ср	2852 ср	CH ₃ , CH ₂
2923 ср	2921 с	2923 с	CH ₄ , CH ₃ , CH ₂
3046 сл	3044 ср	3043 ср	CH=CH ₂
3433 с	3428 с	3424 с	OH, H ₂ O

пени дегазации, ароматизации и конденсации керогена по сравнению с РФ, что особенно важно, поскольку кероген имеет более высокую сорбционную емкость в отношении платины. Этот процесс отражает сокращение карбоксильных, карбонильных групп и увеличение связей ароматического кольца C–C.

Ранее говорилось о том, что сорбционную емкость УВ определяет способность кислородсодержащих функциональных групп концентрировать металлы (Варшал и др., 1995). Позднее была установлена высокая сорбционную емкость графита в отношении золота и платины (Плюснина и др., 2004), хотя его ИК-спектры не содержат полос поглощения групп CO, COO⁻ и COOH. Это свидетельствует о способности бензольного кольца при повышенной температуре аккумулировать металлы путем электрофильного замещения водорода. При разрыве ковалентной связи C–H восстанавливается замкнутая π-система кольца с образованием π-связи субстрата с электрофилом. При этом энергия π-связи с ростом температуры уменьшается от 38 в бензоле до 30 ккал/г-атом в графите (Белобородов и др., 2008). Заметим, что при 400°C в системах с серой полосы поглощения 862–868 см⁻¹, соответствующие электрофильному замещению водорода в ароматических кольцах металлами и серой, присутствуют на ИК-спектрах керогена (табл. 5).

В связи с установленной высокой концентрацией платины в керогене выполнено изучение состава и структуры керогена на сканирующем электронном микроскопе. В результате установлена микроглобулярная структура и микропористая текстура, аналогичные описанным ранее в опытах с золотыми ампулами (Плюснина и др., 2012). Кероген состоит из многочисленных глобул разного размера и пленочных образований. Некоторые глобулы характеризует явная пустотелость внутри многослойных стенок, что может быть следствием их образования из газовых пузырьков. Состав керогена меняется с увеличением экспозиции опытов. Средний состав определен по замерам в 12 разных точках в опытах с пиритом длительностью 10 сут (мас. %): C – 83.65 ± 4.1, O – 12.58 ± 1.57, S – 0.26 ± 0.14, Fe – 0.20 ± 0.1. В двух точках было отмечено содержание Pt до 1.92 мас. %, обусловленное присутствием отдельных включений платины сечением 0.1–2 мкм, состав которых в зависимости от размера меняется в пределах (мас. %): Pt – 55.54–29.42, C – 39.62–65.48, O – 6.10–1.49. Увеличение содержания углерода и кислорода в более мелких зернах вызвано, скорее всего, влиянием состава вмещающего керогена. Увеличение экспозиции опытов до 42 сут уменьшает содержание в керогене кислорода и серы (мас. %): C – 91.65 ± 1.5, O – 7.9 ± 1.2, S – 0.13 ± 0.02 в результате его карбонизации.

Таблица 5. ИК-спектры поглощения керогена (400°C, 1 кбар)

Волновое число, см ⁻¹			Функциональные группы
C–O–H–Pt	C–S–O–H–Pt	C–S–Fe–O–H–Pt	
450 сл	453 сл	464 сл	C–C, C–H (Ap)
587 сл	590 сл	570 сл	
672 ср	687 ср	671 сл	
742 ср	746 ср	743 ср	C–C (Ap)
807 сл	813 сл	804 ср	C–C, O–H (Ap)
861 сл	863 сл	869 ср	C–C, C–H, C–S (Ap)
–	966 сл	974 сл	C–S, S–H
–	–	1037 ср	C–S
1088 сл	1088 сл	1183 сл	C–O–C (Ap)
–	1154 ср	1152 сл	R–C(=O)OH
1284 ср	1258 ср	1258 ср	C–O–C (Ap)
–	1348 ср	–	COO ⁻ , S=O
–	1396 сл	–	C–S, S–H
1622 с	1628 сл	1621 с	C–C, C–O (Ap)
2852 сл	2859 сл	2859 сл	CH ₃ , CH ₂ (Al)
2927 ср	2929 сл	2947 сл	CH ₄ , CH ₃ , CH ₂ (Al)
3435 с	3445 с	3434 с	OH, H ₂ O

Эмиссия летучих компонентов в более длительных опытах сопровождается рост пористости керогена.

Характер взаимодействия благородного металла с УВ в системах с Pt существенно отличается от такового в системах с Au. Во всех опытах на внутренних стенках платиновых ампул образуется темная пленка. Внешне она напоминает налет куперита, наблюдаемый после опытов при 300–500°C в системе без углерода – Pt–Fe–S–O–H (Плюснина и др., 2007). Однако анализ этой пленки на СЭМ обнаружил ее существенно углеродистый состав (мас. %): C – 31.09–85.36, Pt – 8.46–67.90, S – 0–3.42, O – 0–2.77 и микроглобулярную структуру (рис. 1). На пленке выделяются темные участки, лишенные микроглобулярной структуры, с максимальным содержанием серы (до 4.02 мас. %), что говорит о возможной гетерогенизации флюида в условиях опыта. Толщина пленки варьирует (3–10 мкм), увеличиваясь с ростом температуры. Фиксация Pt в составе пленки может быть следствием как “просвечивания” материала ампул, экранируемого этой пленкой, так и формирования платиноорганических комплексов из флюида. На возможность последнего указывает появление на пленке червеобразных микротрубчатых образований, наблюдаемых в продуктах опытов при 400°C. Несмотря на то, что эти образования отделены от стенок ампул углеродистой пленкой, содержание Pt в них, при полном отсутствии серы и кислорода, оказалось более высоким (мас. %): Pt – 81.46,

C – 18.54 (рис. 2). Кристаллические выделения куперита (PtS) не обнаружены.

На тонких участках пленки верхних частей ампул установлен начальный этап осаждения пленки в виде уплощенных сфероидов, срастание которых обуславливает накопление слоя графенов. На состав такого тонкого, практически двумерного, сфероида (C = 75.94 ± 0.68, Pt = 22.0 ± 0.49,

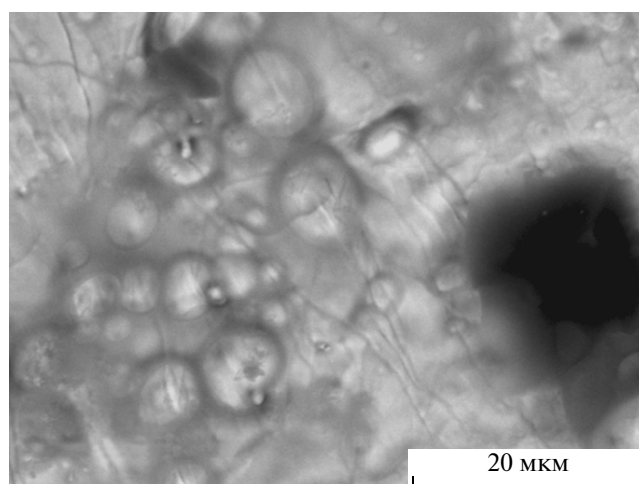


Рис. 1. СЭМ-изображение микроглобулярной структуры углеродной пленки на стенке ампулы; темные участки характеризует повышенное содержание серы (400°C).

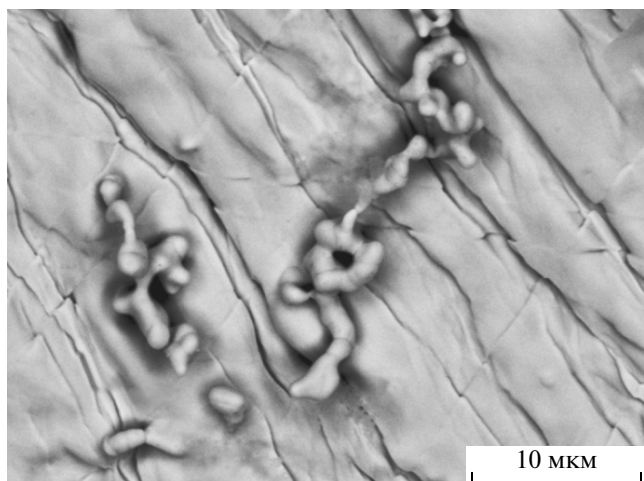


Рис. 2. Червеобразные выделения углеродистой платины на поверхности углеродной пленки (стенка ампулы, 400°C).

$O = 1.29 \pm 0.24$, $S = 0.78 \pm 0.10$ мас. %) несомненно, влияет при его измерении фон стенок платиновых ампул. В этой связи мы выполнили дополнительную серию опытов с платиновыми подложками в нижней части ампул, контактирующими непосредственно с асфальтеном. В результате на обеих сторонах подложек фиксировали более мощную пленку (до 25 мкм), скол которой обнаруживает ее многослойное строение и микропористую текстуру. На поверхности пленок видны многочисленные дисперсные микровключения кристаллической платины (рис. 3).

В продуктах кинетических опытов (300°C) длительностью 3 сут СЭМ фиксирует образование разобренных глобул сечением до 3 мкм состава (мас. %): С – 92.45, О – 7.21, S – 0.32. Наряду с ними присутствуют более мелкие (до 500 нм), содержащие платину, сфероиды (мас. %): С – 84.78 ± 60 , Pt – 9.83 ± 4.03 , О – 5.38 ± 0.52 . В продуктах более длительных (7 сут) опытов пленка включает микросфероиды и субпластинчатые выделения платины с высокой отражательной способностью состава (мас. %): С – 37.40, Pt – 59.85, О – 3.20. При экспозиции 10 сут съемка на СЭМ в отраженных электронах обнаружила на пленке многочисленные включения микросфероидов платины сечением от 60 нм до 100 мкм (рис. 4). На увеличенном фрагменте этого участка (рис. 5) показаны сфероиды платины сечением 60–400 нм на углеродной пленке с порами диаметром до 150 нм. С увеличением длительности опытов до 14 суток появляются скопления пластинчатых кристаллов платины (0.5–1 мкм) состава (мас. %): С – 61.06, О – 2.19, Pt – 36.75. Преобладают сфероидальные и субизометричные выделения платины, состав которых варьирует в зависимости от размера (мас. %): С – 83.52–55.16, Pt – 42.65–13.30,

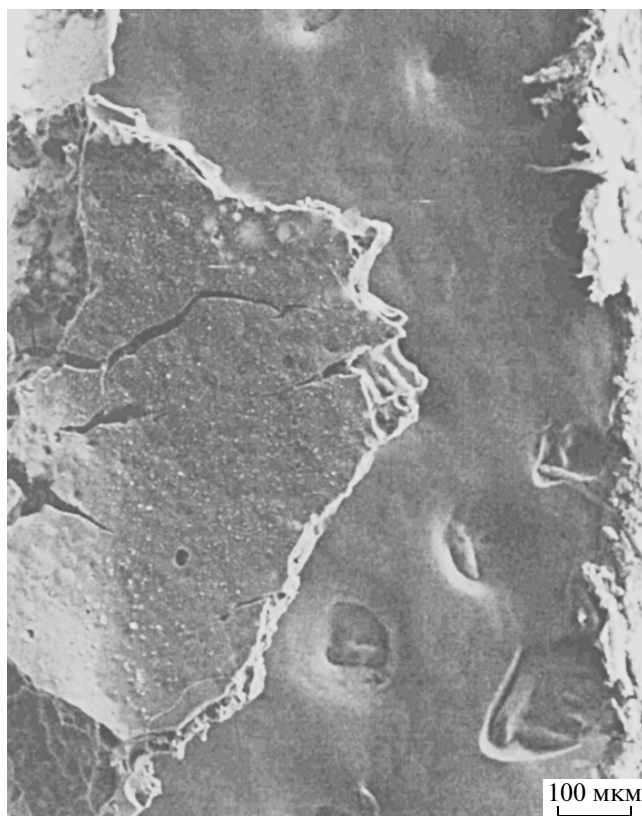


Рис. 3. СЭМ-изображение многослойной микропористой углеродной пленки на платиновой подложке с многочисленными включениями микрокристаллов платины (400°C).

О – 4.20–1.56. Измерения состава вмещающей их пористой пленки обнаружили незначительную перемену состава (мас. %): С – 96.14–92.84, О – 2.93–5.17, S – 0.50–0.17. В продуктах опы-

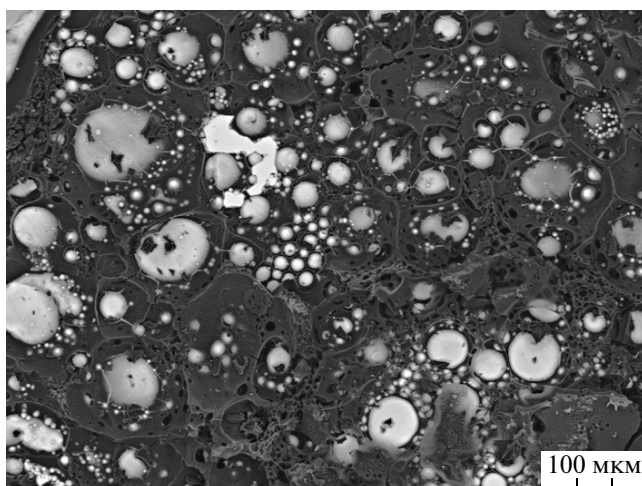


Рис. 4. Ансамбль разноразмерных микросфероидов платины на углеродной пленке (экспозиция опытов – 10 сут, 300°C, СЭМ-изображение в отраженных электронах).

тов с экспозицией 30 сут пленка на подложке достигает толщины 15 мкм и состав ее однороден (мас. %): С – 100–99.88, S – 0.0–0.12. На поверхности пленки присутствуют сфероиды диаметром до 5 мкм состава (мас. %): Pt – 72.61, С – 23.79. Наряду с ними присутствуют изометричные и пластинчатые микрокристаллы размером 1–3 мкм состава (мас. %): Pt – 52.36, С – 46.0, O – 0.56.

В составе углеродной пленки при 400°С содержание серы увеличивается до 0.72 мас. % при усредненном составе (мас. %): С – 95.43 ± 1.50, O – 2.67 ± 0.50, S – 0.52 ± 0.20. На поверхности пленок преобладают изометричные и пластинчатые микрокристаллы платины до 1–2 мкм по величине. Реже встречаются проволоковидные кристаллы длиной до 2.5 и сечением 0.2 мкм состава (мас. %): С – 57.54, Pt – 40.90, O – 1.57. Присутствуют также микросфероиды диаметром 0.5–1 мкм и состава (мас. %): Pt – 50.33, С – 49.57. Характерно отсутствие серы во всех измеренных микровключениях платины. Анализ продуктов кинетических опытов говорит о том, что платиноуглеродные сфероиды осаждаются на углеродную пленку в ходе опытов непрерывно вследствие растворения платины на поверхности стенок ампул и подложек. С течением времени мелкие сфероиды агрегируют в более крупные и далее трансформируются в микрокристаллические индивиды.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Опыты, выполненные в системах С–O–H–Pt и С–S ± Fe–O–H–Pt, подтверждают ускоряющее влияние серы на конденсацию и ароматизацию УВ (Плюснина и др., 2012). Повышение температуры сокращает число кислородсодержащих групп в керогене и растворимых битумоидах, растет число валентных связей ароматического кольца при его дегидрировании. Все это ведет к появлению вакантных связей для соединений углерода с металлами и серой. В отличие от систем с золотом, меняется характер и кинетика взаимодействия металл–углерод–сера. Как в керогене, так и в РФ появляются S-содержащие группы, и образуется углеродная пленка, бронирующая поверхность платины. Отсутствие углеродной пленки в опытах с золотыми ампулами можно связать с более эффективным взаимодействием кластеров платины с модельными графенами (Медков и др., 2010). В рудах месторождения Сухой Лог большинство зерен самородной платины покрыто тонкочешуйчатыми агрегатами УВ (Дистлер и др., 2003). Мелкие неправильной формы частицы природной самородной платины (0.5–2 мкм) представлены практически чистой Pt (97–99 мас. %). Похоже, что и здесь присутствие углерода исключает, как и в наших экспериментах, появление куперита. Углеродная пленка на поверхности зерен самородной платины затрудняет обнаружение платиновой ми-

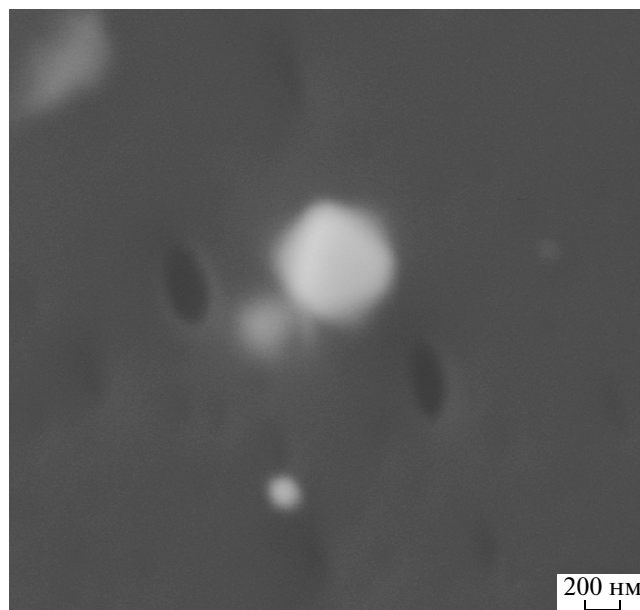


Рис. 5. Наносфероиды платины на пористой углеродной пленке, образованной на платиновой подложке (300°С, 10 сут).

нерализации в углеродсодержащих комплексах. Возможно, это обстоятельство привело к более позднему по сравнению с золотом обнаружению платины в черносланцевых комплексах (Дистлер и др., 2003; Ханчук и др., 2010).

Благодаря выделению газовых пузырьков при термоллизе УВ, поверхность углеродной пленки на платиновых подложках содержит многочисленные микропоры, размер которых варьирует от 60 нм до 2 мкм (рис. 3–5). Известно, что пористые углеродные материалы, благодаря своим адсорбционным и каталитическим свойствам, активно используются в науке и технике. Установлено, что в микропорах диаметром до 2 нм адсорбция происходит путем объемного заполнения, тогда как в мезопорах (≥ 50 нм) она имеет молекулярный характер (Красильникова и др., 2006). Используемый нами СЭМ не позволяет увидеть микропоры диаметром менее 50 нм, однако видимые поры наряду с крупными и мелкими сфероидными платины на углеродной пленке предполагают, что в *P-T* условиях описываемых опытов молекулярная адсорбция отсутствует. Существование пор диаметром до нескольких микрон установлено в графите, образованном при метаморфизме аморфного УВ ряда урановых месторождений (Wang et al., 1989). Микропористая структура графита, синтезированного при нагревании асфальтена до 500°С, описана в работе (Плюснина и др., 2009). Присутствие в микропористой углеродной пленке идеальных сфероидов и пластинчатых микрокристаллов платины говорит, возможно, о высокой поверхностной энергии таких пленок, способствующей захвату и

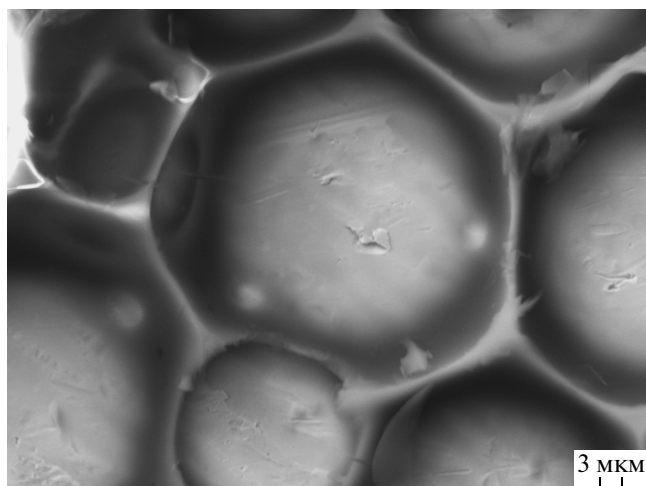


Рис. 6 Углеродная пленка гексагональной структуры (темное), вмещающая светлые микросфероиды углеродистой платины (300°C , 10 сут). Составы (мас. %): пленки – С – 91.12, Pt – 2.16, O – 6.55, S – 0.17 и микросфероидов – С – 49.30, Pt – 48.19, O – 2.51.

удержанию металлов в различном состоянии. Это предполагает наличие структуры подобной фуллеренам и формирование сфероидов из газовых пузырьков при релаксации системы и конденсации газовой фазы. Такой сфероид может возникать в закрытой полости на месте газового пузырька (Юшкин, 2005). Сфероидная морфологическая разновидность платины обнаружена впервые. Ранее были описаны сфероиды самородного серебра из графитовых сланцев максютовского комплекса на Южном Урале (Шумилова и др., 2007). Развитие сферических форм характерно для кристаллических структур, аморфных веществ, металлов и сплавов. Глобулярная надмолекулярная структура свойственна шунгиту – некристаллическому твердому углероду (Юшкин, 1994). По мнению Ю.К. Калинина (1990) и ряда других исследователей, исходным материалом для образования шунгита служил гомогенный протошунгитовый гель. По аналогии с этим можно предположить, что углеродная пленка в наших опытах формируется из вязкого геля на границе сред платина–битумоиды–флюид. Это объясняет пористую микроглобулярную текстуру синтезированной углеродной пленки. Гексагональная микроструктура углеродной пленки, аналог ячейкам Бенара, вмещает идеальные микросфероиды углеродистой платины (рис. 6) и подтверждает ее формирование из гелеподобной массы. Такие структуры – классический пример преобразования хаотической фазы в наиболее выгодный вид самоорганизации материи на плоскости (Заславский и др., 1991). Процесс самоорганизации обусловлен стремлением системы минимизировать энергию путем сокращения поверхности. Сфероид обеспечивает минимальную поверхность тела любого объема.

Своеобразная морфология зон аномальной минерализации, присутствие крупных и мелких сфероидов, ореолы мелких сфероидов вокруг крупных (рис. 4) говорят о возможных локальных электрохимических реакциях, в ходе которых крупные сферы выступают в роли одного из электродов (Юшкин, 2005). Встраивание и сборка мелких сфероидов на более крупных следует принципу иерархической агрегации, аналогичной кластер-кластерной, и способствует укрупнению минеральных индивидов. Удивляет высокая скорость кристаллизации платиновых индивидов в углеродистой системе, когда в опытах при 300°C за 7–10 сут на углеродистой пленке формируются микронные кристаллы Pt (рис. 4–6). По-видимому, это является следствием каталитического эффекта, благодаря которому катализаторы с участием нанодисперсной платины и УВ активно используются в ходе различных химических процессов. Зависимость размера выделений платины от температуры и экспозиции опытов ранее была изучена в процессе синтеза Pt–Ru наночастиц на углероде, точнее на сжиженном высоком давлении CO_2 (Watanabe et al., 2013). Установлено, что нуклеация наночастиц (до 5 нм) платины осуществляется при температуре $390\text{--}455^{\circ}\text{K}$ за 60 мин. С ростом температуры и длительности опытов происходит укрупнение выделений платины. Увеличение температуры и длительности опытов ведет к трансформации сфероидов в изомерные и пластинчатые формы, и реже, появляются проволоковидные формы. Такие необычные формы выделений платины, свойственных системам с УВ, отличаются от кубических микро- и нанокристаллов металлической платины, осаждающихся на гранях кристаллов гаусманита, синтезированных ранее в системе Mn–Pt– H_2O (Плюснина и др., 2011). Это позволяет предположить существование в растворе платиноорганических комплексов, предшествующих кристаллизации металлической платины. Полиморфизм является, таким образом, особенностью процесса кристаллизации платины в углеродсодержащих системах, что подтверждается и описанием платиновой минерализации в природных образцах черных сланцев Буреинского массива (Ханчук и др., 2009).

Следует отметить, что большинство микровыделений кристаллической платины содержат углерод и кислород, количество которых растет с уменьшением их размеров. Кристаллизация твердых фаз может включать предварительную стадию формирования металлоорганических комплексов. В пользу такой возможности говорит отсутствие серы в выделениях платины на углеродной пленке и в керогене, примесь серы в которых обычна. В литературе рассматривается возможность переноса металлов в виде соединений с карбонильными и другими углеводородными радикалами (Слободской, 1981). Существование в природе платиноорганических со-

единений описано в сублиматах вулкана Кудрявого (Дистлер и др., 2008). Выделения нано- и микрокристаллов платины, наблюдаемые в эксперименте на поверхности углеродной пленки, возникают путем физической адсорбции – перехода вещества из объема раствора на поверхность (Русанов, 1992). Генерация разнообразных форм платиновой минерализации в углеродсодержащих системах (микротрубки, микросферы, изометричные, пластинчатые и проволоковидные микрокристаллы) происходит, таким образом, путем самоорганизации системы, включающей объемную хемосорбцию и физическую адсорбцию металлов углеродистым веществом.

ВЫВОДЫ

Установлена акселерация процессов конденсации и ароматизации УВ под влиянием серы. Рост концентрации платины в керогене в системах с серой наблюдается лишь при 200°C. Присутствие серы практически не влияет на сорбцию платины растворимыми битумоидами.

На внутренней поверхности рабочего объема платиновых ампул в процессе термолиза формируется многослойная поверхностно-активная углеродная пленка, на которую осаждаются выделения платино-углеродистого состава. Размер их варьирует в зависимости от длительности и температуры опытов от 100 нм до 1–3 мкм. С увеличением экспозиции опытов форма выделений платины трансформируется от микросферической до субпластинчатой, субизометричной и проволоковидной, что говорит о полиморфизме платины в углеродсодержащих системах.

Отсутствие в продуктах опытов куперита и примеси серы в кристаллических выделениях Pt может быть следствием низкого потенциала серы в растворе, содержание которой в керогене и углеродистой пленке не превышает 0.5 мас. %.

Наличие углерода и кислорода в большинстве кристаллических выделений платины на керогене и пленке говорит о возможном формировании их из промежуточных метастабильных платино-органических комплексов.

Концентрирование платины в керогене и растворимых битумоидах связано с хемосорбцией, тогда как кристаллизация платиновых фаз на поверхности углеродных пленок – с процессами физической адсорбции.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиумом Дальневосточного отделения РАН (проекты 12-3-А-08-154 и 12-2-СУ-08-011).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Белобородов В.Л., Зурабян С.Е., Лузин А.П., Тюкавкина Н.А. (2008) *Органическая химия*. М.: Дрофа, 638 с.
- Браун Д., Флойд А., Сейнсберн М. (1992) *Спектроскопия органических веществ*. М.: Мир, 300 с.
- Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Корочанцев А.В., Тоббенко К.И., Галузинская А.Х., Ахманова М.В. (1995) О связи сорбционной емкости углеродистого вещества по отношению к благородным металлам с его структурой. *Геохимия* (8), 1191-1200.
- Дистлер В.В., Митрофанов Г.Л., Немеров В.К., Коваленкер В.А., Мохов А.В., Семейкина Л., Юдовская М.А. (1996) Формы нахождения металлов платиновой группы и их генезис в золоторудном месторождении Сухой Лог. *Геол. рудн. месторождений* **38**(6), 467-484.
- Дистлер В.В., Юдовская М.А., Развозжаева Э.А., Мохов А.В., Трубкин Н.В., Митрофанов Г.Л., Немеров В.К. (2003) Новые данные по платиновой минерализации золотых руд месторождения Сухой Лог (Ленский золоторудный район, Россия). *Докл. РАН* **393**(4), 524-527.
- Дистлер В.В., Диков Ю.П., Юдовская М.А., Чаплыгин И.В., Булеев М.И. (2008) Платино-фосфор-углеводородные комплексы в вулканических флюидах – первая находка в земной обстановке. *Докл. РАН* **420**(2), 217-220.
- Ермолаев И.Н., Созинов Н.А., Чинянов В.А., Горячкин Н.И., Никифоров А.В. (1995) Формы нахождения платиновых металлов в рудах золота из черных сланцев. *Геохимия* (4), 524-539.
- Заславский Г.Б., Сагдеев Р.З., Усиков Д.А. (1991) Слабый хаос и квазирегулярная структура. М.: Наука, 253 с.
- Калинин Ю.К. (1990) Шунгитовые породы: структура, свойства и области практического использования. *Зап. Всесоюз. Минерал. Об-ва СХИХ*(5), 1-8.
- Красильникова О.К., Волощук А.М., Евсюхин А.В., Ломовская М.Ю. (2006) Получение ультрамикро, микро- и супермикропористых углеродных адсорбентов темплатным методом. *Коллоидный журнал* **68**(2), 207-213.
- Медков М.А., Ханчук А.И., Войт А.В., Плюснина Л.П., Молчанов В.П., Медведев Е.И. (2010) Квантово-химическое исследование взаимодействия кластеров Au(0), Pt(0) и Ag(0) с фрагментами графенов, моделирующими структуру графита. *Докл. РАН* **434**(4), 518-521.
- Плюснина Л.П., Кузьмина Т.В. (1999) Экспериментальное изучение концентрирования платины битумоидами при 20–400°C, 1 кбар. *Геохимия* (5), 506-515.
- Плюснина Л.П., Ханчук А.И., Гончаров В.И., Сидоров В.А., Горячев Н.В., Кузьмина Т.В., Лихойдов Г.Г. (2003) Золото, платина и палладий в рудах Наталкинского месторождения (Верхне-Колымский регион). *Докл. РАН* **391**(3), 383-387.
- Плюснина Л.П., Кузьмина Т.В., Авченко О.В. (2004) Моделирование сорбции золота на углеродистое вещество при 20–500°C, 1 кбар. *Геохимия* (8), 864-873.
- Плюснина Л.П., Лихойдов Г.Г., Щека Ж.А. (2007) Поведение платины в гидротермальных условиях по результатам экспериментов (300–500°C, 1 кбар). *Геохимия* (11), 1216-1222.

- Плюснина Л.П., Кузьмина Т.В., Сафронов П.П. (2009) Трансформация битумоиды – графит по экспериментальным данным. *Докл. РАН* **425**(1), 94-97.
- Плюснина Л.П., Лихойдов Г.Г., Баринев Н.Н. (2011) Кинетика окисления Mn(II)–Mn(III) и ее влияние на кристаллизацию нанодисперсной платины при 200–300°C и давлении 1 кбар. *Журнал неорганической химии* **56**(9), 1430-1434.
- Плюснина Л.П., Кузьмина Т.В., Лихойдов Г.Г. (2012) Экспериментальное исследование влияния серы на сорбцию золота битумоидами при 200–400°C и давлении 1 кбар. *Геохимия* **50**(1), 30–37.
- Русанов А.И. (1992) Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. СПб.: Наука, 234 с.
- Слободской Р.М. (1981) Элементоорганические соединения в магматогенных и рудообразующих процессах. Новосибирск: Наука, 134 с.
- Ханчук А.И., Бердников Н.В., Черепанов А.А., Коновалова Н.С., Авдеев Д.В. (2009) Первые находки видимых платиноидов в черносланцевых породах Бурейнского массива (Хабаровский край и Еврейская АО). *Докл. РАН* **424**(5), 672-675.
- Ханчук А.И., Плюснина Л.П., Молчанов В.П., Медведев Е.И. (2010) Углеродизация и геохимическая специализация графитоносных пород северной части Ханкайского террейна, Приморье. *Геохимия* (2), 115-125.
- Шумилова Т.Г., Юшкин Н.П., Пушкарев Е.В. (2007) Серебряные сфероиды в графитоносных породах Максютковского комплекса, Южный Урал. *Докл. РАН* **417**(5), 682-864.
- Юшкин Н.П. (1994) Глобулярная надмолекулярная структура шунгита: данные растровой туннельной микроскопии. *Докл. РАН* **337**(6), 800-803.
- Юшкин Н.П. (2005) Ультра- и микродисперсное состояние минерального вещества и проблемы наноминералогии. *Наноминералогия. Ультра- и микродисперсное состояние минерального вещества* (под ред. Юшкина Н.П., Асхабова А.М., Ракина В.И.). СПб.: Наука, 10-60.
- Kucha H. (1982) Platinum-group metals in the Zechstein copper deposits, Poland. *Econ. Geol.* (77), 1578-1591.
- Plyusnina L.P., Kuz'mina T.V., Likhoidov G.G., Narnov G.A. (2000) Experimental modeling of platinum sorption on organic matter. *Applied Geochemistry* (15), 777-784.
- Wang A., Dhamelincourt P., Dubessy J., Guerard D., Landais P., and Lelauainz M. (1989) Characterization of graphite alteration in an uranium deposit by micro-Raman spectroscopy, X-ray diffraction, transmission electron microscopy and scanning electron microscopy. *Carbon* **27**(2), 209-218.
- Watanabe M., Akimoto T., Kondon E. (2013) Synthesis of platinum-ruthenium alloy nanoparticles on carbon using supercritical fluid deposition. *ECS Journal of solid state Science and Technology* **2**(1), 9-12.