

УДК [553.41:553.491:553.541]:550.84 (571.6)

МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ГРАФИТА УГЛЕРОДИСТЫХ СЛАНЦЕВ ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА РОССИИ: НОВЫЕ ДАННЫЕ

© 2013 г. Академик А. И. Ханчук, Н. В. Бердников, Т. Г. Шумилова,
С. А. Пячин, М. А. Пугачевский

Поступило 26.02.2013 г.

DOI: 10.7868/S0869565213250191

Новый тип благороднометалльного оруденения, обнаруженный в углеродистых сланцах на Дальнем Востоке России [1, 2], требует тщательного изучения геологии, петрологии и геохимии как самих руд, так и вмещающих их сланцев, для разработки критериев поиска и разведки таких месторождений, а также для обоснования технологий обогащения этих исключительно упорных руд. Одним из важных аспектов данной проблемы является определение форм присутствующего в них углерода, поскольку теоретическими и экспериментальными исследованиями показана его связь с процессами накопления благородных металлов. Установлено, что наиболее активно углерод адсорбирует благородные металлы в форме полнокристаллического графита при температурах порядка 500°C [3]. Цель данной работы заключается в исследовании кристаллических форм углерода в углеродистых сланцах на Дальнем Востоке России и определении содержания в них примесей благородных металлов.

Материалом для исследования явились углеродистые сланцы графитовых месторождений Союзное и Тургеневское, проявления Самара и венд–кембрийских сутырской и кимканской толщ (Хабаровский и Приморский края, ЕАО, Дальний Восток России, рис. 1). Геологические и

петрологические особенности этих объектов подробно описаны в [1, 4, 5]. Согласно петрографическим данным, только сланцы месторождения Союзное (амфиболитовая фация метаморфизма) содержат полнокристаллический графит, образующий относительно крупные (до 1 мм) пластинки и чешуйки. В образцах из других объектов (зеленосланцевая фация метаморфизма) присутствует скрытокристаллическое углеродистое вещество (УВ) в виде бесформенных обособлений, тонкой вкрапленности в породообразующих минералах и силикатной матрице. На графитовом месторождении Тургеневское изучен эксгалационный графит, образующий прожилки в гранитогнейсах [4].

Массовое содержание углерода ($C_{\text{орг}}$) в породе определено с помощью анализатора HORIBA EMIA 320V2 (Япония) сжиганием образца в среде кислорода при 1200°C. Термический анализ проб выполнен на дериватографе Netzsch STA 449 F3 Jupiter (Германия) при непрерывном нагреве в атмосфере кислорода воздуха до 1200°C со скоростью 10°C/мин. Фазовый состав образцов изучали с помощью рентгеновских дифрактометров Miniflex II (Rigaku, Япония) и ДРОН-7 (Россия). Электронно-микроскопические исследования проводили на РЭМ EVO 40HV с энергодисперсионным спектрометром X-MAX 80 (Carl Zeiss, Германия). Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) получены на рамановском спектрометре HR800 (Horiba Jobin Yvon, Япония) при комнатной температуре с использованием возбуждающего излучения 514 нм мощностью 1.2 и 12 мВт с объективами $\times 50$ и $\times 100$.

Растровые электронно-микроскопические исследования показали, что УВ из месторождения Союзное и низкометаморфизованных углеродистых сланцев имеет различные морфологию и химический состав. Графит месторождения образует крупные чешуйки и практически полностью состоит из углерода. УВ сланцев не обнаруживает кристалломорфологически различимых частиц на микроуровне.

*Дальневосточный геологический институт
Дальневосточного отделения
Российской Академии наук, Владивосток
Институт тектоники и геофизики им. Ю.А. Косыгина
Дальневосточного отделения
Российской Академии наук, Хабаровск
Институт геологии Коми научного центра
Уральского отделения Российской Академии наук,
Сыктывкар
Институт материаловедения
Хабаровского научного центра
Дальневосточного отделения
Российской Академии наук, Хабаровск*

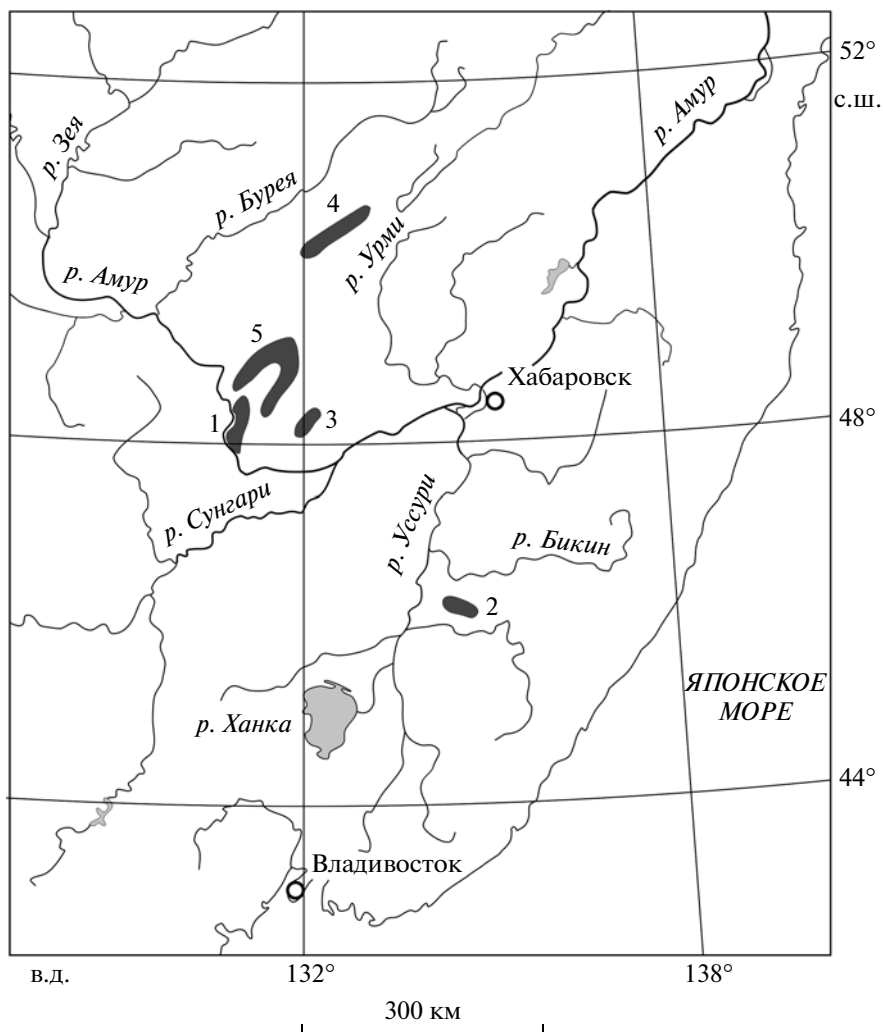


Рис. 1. Места отбора углеродистых сланцев. 1, 2 – месторождения графита: Союзное (1), Тургеневское (2); 3 – проявление Самара; 4, 5 – толщи: сутырская (4), кимканская (5).

В табл. 1 приведены характеристики УВ из изученных пород по данным термического анализа и рамановской спектроскопии.

Рентгенофазовым анализом графит идентифицирован в сланцах месторождений Союзное, Тургеневское и в нескольких образцах из проявления Самара, отобранных на контакте с гранит-пегматитами.

По данным дифференциального термического анализа, максимум экзотермического эффекта УВ из месторождений Союзное и Тургеневское $711\text{--}831^\circ\text{C}$, а в сланцах сутырской и кимканской толщ, как правило, ниже 700°C .

Методом спектроскопии комбинационного рассеяния света УВ всех проявлений диагностировано как графит. Положение полосы G , отвечающей $E_{2g(2)}$ -моду графита, $1580\text{--}1581\text{ см}^{-1}$ (ширина на полувысоте $14\text{--}19\text{ см}^{-1}$) для графита месторождения Союзное, $1578\text{--}1581\text{ см}^{-1}$ ($20\text{--}29\text{ см}^{-1}$)

для графита проявления Самара и $1579\text{--}1584\text{ см}^{-1}$ ($24\text{--}31\text{ см}^{-1}$) для графита кимканской и сутырской толщ соответственно. На основе величины ширины G полосы графита [6] определено, что размеры кристаллитов в чешуйках графита месторождения Союзное и проявления Самара составляют порядка $10\text{--}100\text{ нм}$ и более, а в низкотемпературных сланцах сутырской и кимканской толщ – около 10 нм . По отношению интенсивностей полос D и G в спектрах комбинационного рассеяния можно также судить о степени разупорядоченности графита: чем это отношение ниже, тем выше его кристалличность. В соответствии с этим критерием, УВ исследованных объектов также относится преимущественно к нанокристаллическому графиту. В целом графит месторождений Союзное, Тургеневское и проявления Самара по данным спектроскопии комбинационного рассеяния света характеризуется более высокой степе-

Таблица 1. Характеристики углеродистого вещества изученных проявлений

Место взятия	№ образца	Порода	Содержание $C_{орг}$ в породе, %	Максимум экзотермического эффекта, °С	Соотношение интенсивностей КРС полос I_D/I_G	Размер кристаллитов графита La, нм
Месторождение Тургеневское	ТХ-1*	Графитизированный гранитогнейс	12.1	730		
Месторождение Союзное	О-52*	Графитовый сланец	26.4	711	Не определяли	10–100 и более
	704		23.5	831		
	9-150		21.0	799		
Проявление Самара	1	Углеродистый сланец	13.1	703	0.2–0.6	10–100
	7		15.0	766		
Кимканская толща	631*	Углеродистый флото-концентрат	3.6	652	0.4–0.6	~10
	633		4.3	633		
	739*		8.2	642		
Сутырская толща	562-Т	Углеродистый сланец	4.4	667	0.3–0.4	~10
	565*		6.2	647		
	643		5.0	690		
	653		4.1	674		

* Выполнено сканирование графита с помощью спектроскопии потерь энергии электронов (EELS).

нию кристалличности по сравнению с графитом из сланцев сутырской и кимканской толщ.

Структуру и элементный состав графита изучали с помощью просвечивающего электронного микроскопа Zeiss Libra-120 (ускоряющее напряжение 120 кВ), оснащенного HAADF детектором и Ω -фильтром. Электронограммы в режиме микродифракции калибровали с помощью тестового образца на основе поликристаллической пленки золота. Расшифровку дифракционных картин осуществляли по данным картотеки ASTM. Для идентификации элементов и анализа их распределения использовали методику визуализации данных EELS, которая позволяет отобразить качественное распределение элементов с порогом обнаружения до 10^{-20} г.

Анализ данных электронной дифракции подтвердил, что УВ всех изученных образцов относится к графиту. EELS графитовых чешуек позволило выявить характеристические потери энергии $O_{2,3}$, соответствующие Pt и Au, и представить визуальную картину их распределения в графите (рис. 2а–в). Поскольку Pt и Au имеют близкие значения $O_{2,3}$, для детализации полученного результата определены характеристические потери $M_{4,5}$ [7] (рис. 2г). Область характеристических потерь $M_{4,5}$ для Pt начинается при 2150–2200 и продолжается до 2500 эВ, в то время как для Au она начинается при 2250–2300 и продолжается до 2600 эВ. Поскольку полученный спектр энергетических потерь $M_{4,5}$ имеет хорошо выраженные пики в области 2170–2250 эВ, можно уверенно говорить о на-

личии Pt в изученном графите. Присутствие Au в нем также возможно, поскольку повышенные значения $M_{4,5}$ в области более 2250 эВ могут быть результатом наложения спектров поглощения Pt и Au. Однако это представляется маловероятным, если принять во внимание данные о предпочтительном вхождении Pt в графит [8]. В разупорядоченном нанокристаллическом графите сутырской и кимканской толщ Pt и Au отсутствуют, поскольку пики характеристических потерь $O_{2,3}$ и $M_{4,5}$ для этих элементов не фиксируются.

В результате проведенных исследований установлено, что УВ изученных сланцев представлено графитом, размер частиц и степень кристалличности которого снижаются от высокотемпературных разностей (месторождения Союзное, Тургеневское) к низкотемпературным (сутырская, кимканская толща). На природном материале экспериментально подтверждено, что Pt способна ассимилироваться графитом, особенно при высоких температурах, когда формируются относительно крупные его частицы с совершенной структурой. В низкотемпературном графите с разупорядоченной структурой Pt не обнаружена.

Полученные данные свидетельствуют о различных формах рассеянной благороднометаллической минерализации в углеродистых сланцах разной степени метаморфизма. Так, в графите высокотемпературных сланцев месторождения Союзное и в эксгаляционном графите месторождения Тургеневское Pt может быть рассеяна на наноуровне. В низкотемпературных сланцах сутырской и кимканской толщ Pt в графите не обнаружена. В то же

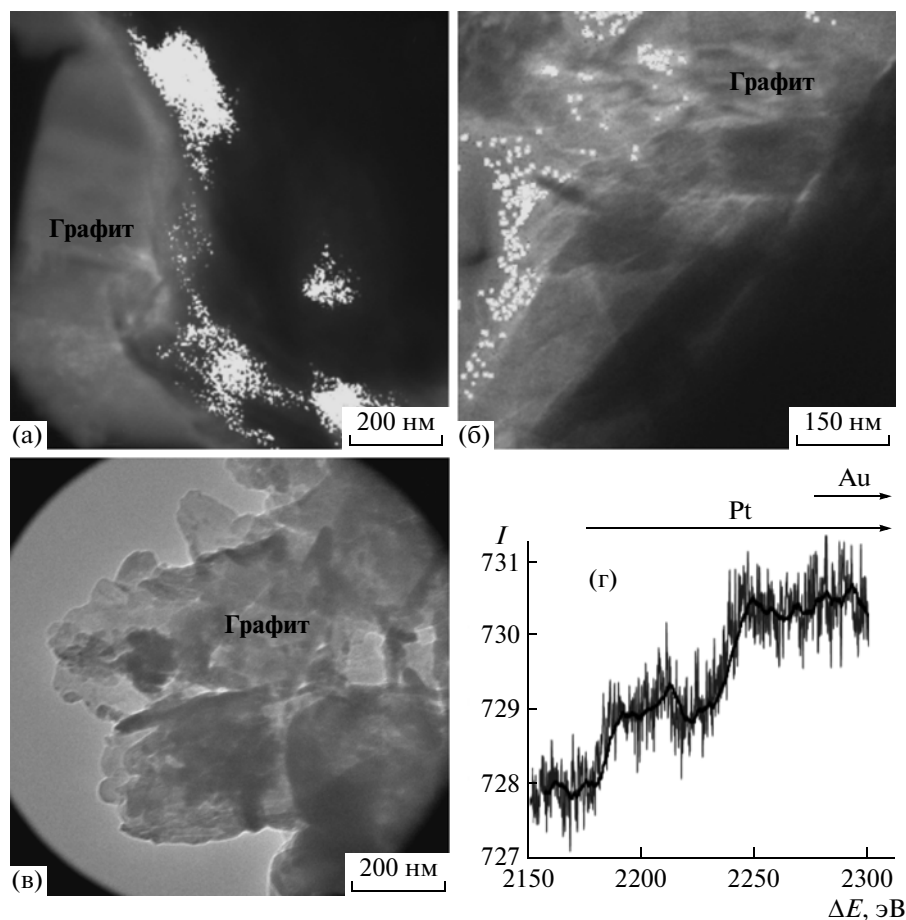


Рис. 2. Результаты EELS картирования чешуек графита (скопления белых точек – благородный металл) из сланцев месторождений Союзное (а), Тургеневское (б) и кимканской толщи (в); г – спектр характеристических потерь $M_{4,5}$ (I – интенсивность, сплошная линия – усредненные значения) в графите месторождения Союзное.

время электронно-микроскопическими исследованиями в обоих типах сланцев зафиксированы обогащенные Pt микровключения в 1–10 мкм и более крупные ее зерна самородного характера [1, 2]. Выявленные различия в характере платиновой минерализации углеродистых сланцев должны учитываться при постановке поисковых и разведочных работ, а также при разработке технологий их обогащения: следует иметь в виду, что, в отличие от низкотемпературных углеродистых сланцев, в их высокотемпературных аналогах платиноносным может быть и сам графит.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы № 27 Президиума РАН (проект № 12-I-П27-03), интеграционного проекта 12-11-СУ-08-011, программы фундаментальных исследований УрО РАН (проект № 12-С-5-1035), проекта ДВО РАН 12-III-B-08-186.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ханчук А.И., Бердников Н.В., Черепанов А.А. и др. Горный информационно-аналитический бюллетень. М.: МГУ, 2009. Вып. 5. С. 9–18.
2. Ханчук А.И., Диденко А.Н., Рассказов И.Ю. и др. // Вестн. ДВО. 2010. № 3. С. 3–12.
3. Плюснина Л.П., Кузьмина Т.В., Авченко А.В. // Геохимия. 2004. № 8. С. 864–873.
4. Ханчук А.И., Плюснина Л.П., Молчанов В.П. // ДАН. 2004. Т. 397. № 4. С. 524–529.
5. Черепанов А.А. В сб.: Докл. Всерос. науч. конф. “Вопросы геологии и комплексного освоения природных ресурсов Восточной Азии”. Благовещенск: ИГиП ДВО РАН, 2010. С. 136–138.
6. Ferrari A.C., Robertson J. // Phil. Trans. Roy. Soc. London. A. 2004. V. 362. P. 2477–2512.
7. Han W.-Q., Su D., Wu L., Aoki T., et al. // Nanotechnology. 2009. V. 20. P. 495605–495609.
8. Заводинский В.Г., Михайленко Е.А., Ханчук А.И. // Георесурсы. 2012. № 1. С. 25–27.