

## УГЛЕРОДНЫЕ ОБРАЗОВАНИЯ В ЗОЛОТОНОСНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ ЧЕРНОСЛАНЦЕВЫХ ТОЛЩ АРКТИЧЕСКОЙ ЗОНЫ ЯКУТИИ

Авторский коллектив: Москвитин С.Г., Москвитина Л.В. – отдел № 20  
Институт физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова СО РАН, г. Якутск

**Актуальность:** Проведено исследование углеродных образований в золотоносных месторождениях черносланцевых толщ Куларского района Якутии. Углеродные образования в россыпных месторождениях золота наблюдаются в виде оболочек редкоземельного минерала-куларита. Образцы исследовались на туннельном микроскопе NT-MDT Integra Spectra 2011. Методом рамановской спектроскопии показано, что оболочка редкоземельного минерала куларита из россыпных месторождений Куларского поднятия состоит из многослойных нанотрубок углерода. Наноуглеродные трубки, обладая высокими сорбционными свойствами способствовали накоплению редкоземельных минералов в ассоциации с россыпным золотом. Показано, что внутренние слои нанотрубок имеют графеноподобную структуру. Проведенные исследования показали, что россыпные месторождения куларита нужно рассматривать не только как источник РЗМ, но и наноуглеродные материалы, применяемые в технике.

**Ключевые слова:** золото, графен, наноуглеродные трубки, рамановская спектроскопия, редкоземельные элементы, куларит, монацит.

### Основные результаты работы, разработки и предложения:

Целью данной работы является исследование углеродных образований в куларитах высокоразрешающими методами. Для исследования отобранные зерна куларита размером менее 0,25 мм запечатывались в эпоксидные шашки. Всего исследовано в эпоксидных шашках 60 зерен. Образцы исследовались на туннельном микроскопе NT-MDT Integra Spectra 2011. Условия съемок: длина волны 532 нм. Рассматриваемый диапазон 150-2500 см<sup>-1</sup>. Для определения фазового состава применялась рамановская спектроскопия. Идентификация минералов по рамановским спектрам проводилась по базе рамановских спектров интернет ресурса ruff-info. Данные СТМ обработаны по программе «Nova». Химический состав фаз исследовался микрорентгеновским анализом на микроанализаторе «JEOL JSM-6480 LV Scanning Electron Microscope».

Впервые монацит из россыпей Куларского района детально исследован И.Я. Некрасовым и Р.А. Некрасовой. Ими было определено, что минерал по составу является промежуточным между монацитом [CePO<sub>4</sub>] и хуттонитом [CaTh (PO<sub>4</sub>)]. Минералу по особенностям химического состава, физических свойств присвоили название – **куларит**. Зерна куларита имеют слегка уплощенную округлую эллипсоидную (овоиды), реже комковатую форму с характерной (микрошагреневой) поверхностью Цвет темно-серый, зеленовато-серый до темно-коричневого и черного. По размерам зерен куларит около 99% сосредоточено в классах — 0,56+0,071 мм, причем более 70% в классе — 0,28+0,14. В куларите содержится 16-17 редкоземельных элементов, их суммарное количество составляет от 62,46 до 68,95%. В основном это элементы цериевой группы от 89,94 до 97,72%, а от 2,44 до 10,06% приходится на элементы иттриевой группы. Значимыми редкоземельными элементами в куларите являются церий 28,81-51,87%, лантан 5,42-31,33% и неодим 14,00-38,57%. В пределах отдельных выделений куларита распределение РЗЭ достаточно однородное. Нередко в выделениях минерала различаются фазы различающиеся переменчивым содержанием примесей других элементов, главным образом железа, титана, кальция и тория (табл.1). Содержания тория в разных точках минерала составляют от 0,03 до 8,78, в среднее значение 4,07%. Остальные определения диагностируют зерна куларита достаточно однородного состава независимо от размеров выделений. По отсутствию и низкому содержанию Th, а также другим геохимическим признакам минерал относится к гидротермальному.

Состав зерен редкоземельного фосфата внутри зерна неоднороден и состоит из отдельных изолированных друг от друга зерен. Изредка наблюдаются зерна с содержанием тория. В СТМ голубым цветом выделяется силикомонацит. Светлые зерна имеют состав с преобладанием La,Ce,Nd (Рис.1). Сканирование при больших увеличениях показало многослойность оболочки, состоящей из сеток глобулярного углерода и церий содержащих карбонатных минералов (Рис.1а,б). Рамановский спектр углеродных наноматериалов обычно содержит три основные полосы: G-полоса, D-полоса и 2D-полоса (иногда встречается в виде G'-полосы). G-полоса обычно находится вблизи 1582 см<sup>-1</sup> и характеризует графен в плоскости колебательной моды sp<sup>2</sup> – данный параметр отображает степень кристаллизации материала. D-полоса обычно находится вблизи 1350 см<sup>-1</sup> и отображает степень структурного беспорядка (неупорядоченность) вблизи края микрокристаллической структуры, который уменьшает симметричность структуры. 2D-полоса обычно находится вблизи 2700 см<sup>-1</sup> (в зависимости от длины волны источника возбуждения) и отображает число слоев графена в исследуемом образце (рис.2).

Рамановский спектр куларита показывает углеродные пики в оболочке. Коллоидное состояние углеродного вещества дает смазанные пики (рисунок 3 т.3). Отчетливо выделяется пик G с высокой интенсивностью. В области 2700-2D также наблюдается искаженный пик характерный для графена. Такие рамановские спектры соответствуют многослойным углеродным нанотрубкам с элементами графена. Внутри зерна рамановские спектры дают пики характерные для монацита – 0.9 и 1.07 пики (ruff-info) и углеродные пики 1.35 и 1.58 по длине волны 10<sup>3</sup> 1/см (Рис.3б). Указанные пики характерны для графена, но нет пиков 2D характерных для искусственного графена. Такие пики характерны для углеродных нановолокон.

Углеродные нанотрубки, стенки которых состоят из листов графена, интересны для промышленного производства ввиду потенциальной возможности создания катализаторов с высокой удельной поверхностью в топливных элементах с добавлением различных функциональных групп [3]. Углеродные нанотрубки бывают двух типов: однослойные (одностенные; SWNT) и многослойные (многостенные; MWNT). Углеродные нановолокна, представляющие собой смесь углеродной сажи (аморфная) и углеродных нанотрубок, нашли свое применение в конструкционных материалах благодаря своей гибкости и износоустойчивости

### Выводы:

1. Методом рамановской спектроскопии показано, что оболочка редкоземельного минерала куларита из россыпных месторождений Куларского поднятия состоит из многослойных нанотрубок углерода.
2. Наноуглеродные трубки, обладая высокими сорбционными свойствами собрали в зерно различные виды лантаноидов и в процессе сноса и диагенеза при размыве горных пород сохранили целостность зерен.
3. Внутренние слои нанотрубок имеют графеноподобную структуру.
4. Проведенные исследования показали, что россыпные месторождения куларита нужно рассматривать не только как источник РЗМ, но и наноуглеродные материалы применяемые в технике.

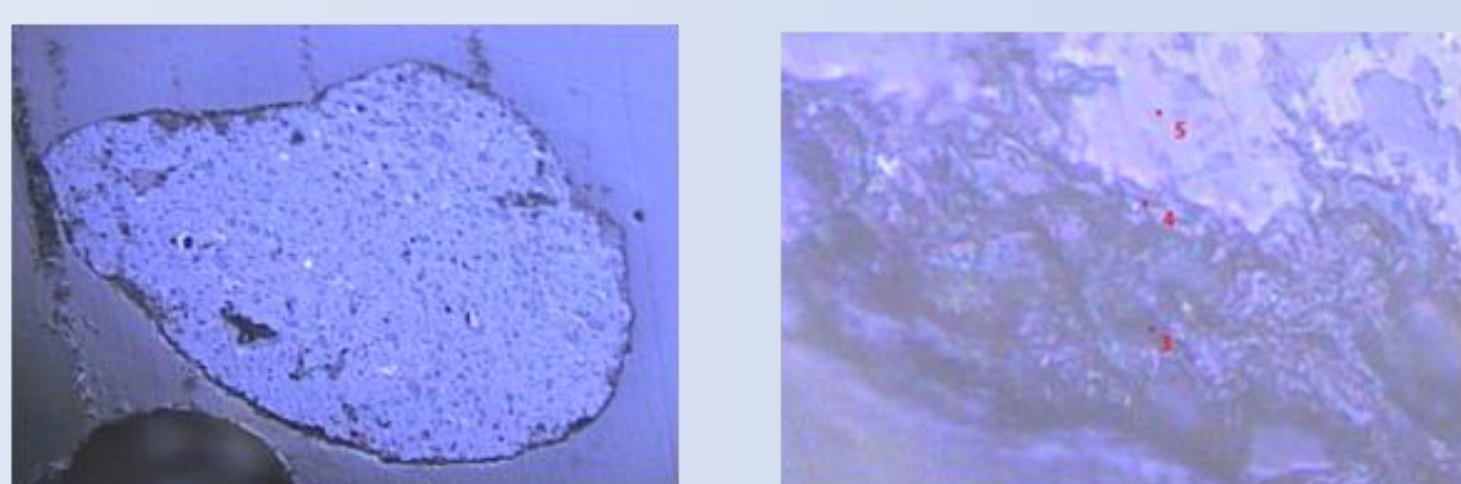


Рисунок 1. а - зерно куларита в углеродистой оболочке Увел. x10; б - структура углеродистой оболочки куларита. Увел.x100. Сканирующий режим туннельного микроскопа NT-MDTIntegraSpectra 2011.

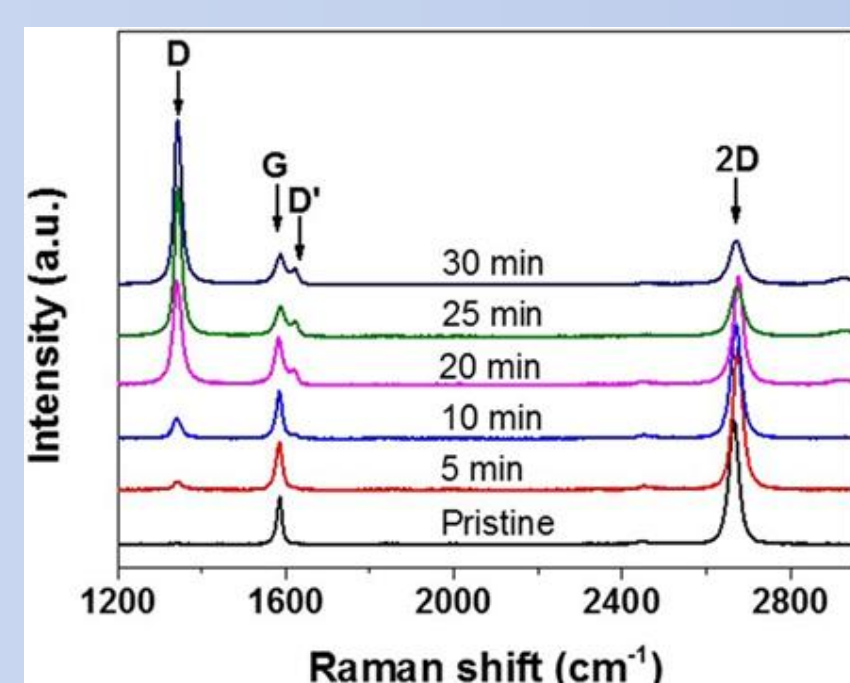


Рисунок 2. Рамановский спектр углеродных наноматериалов

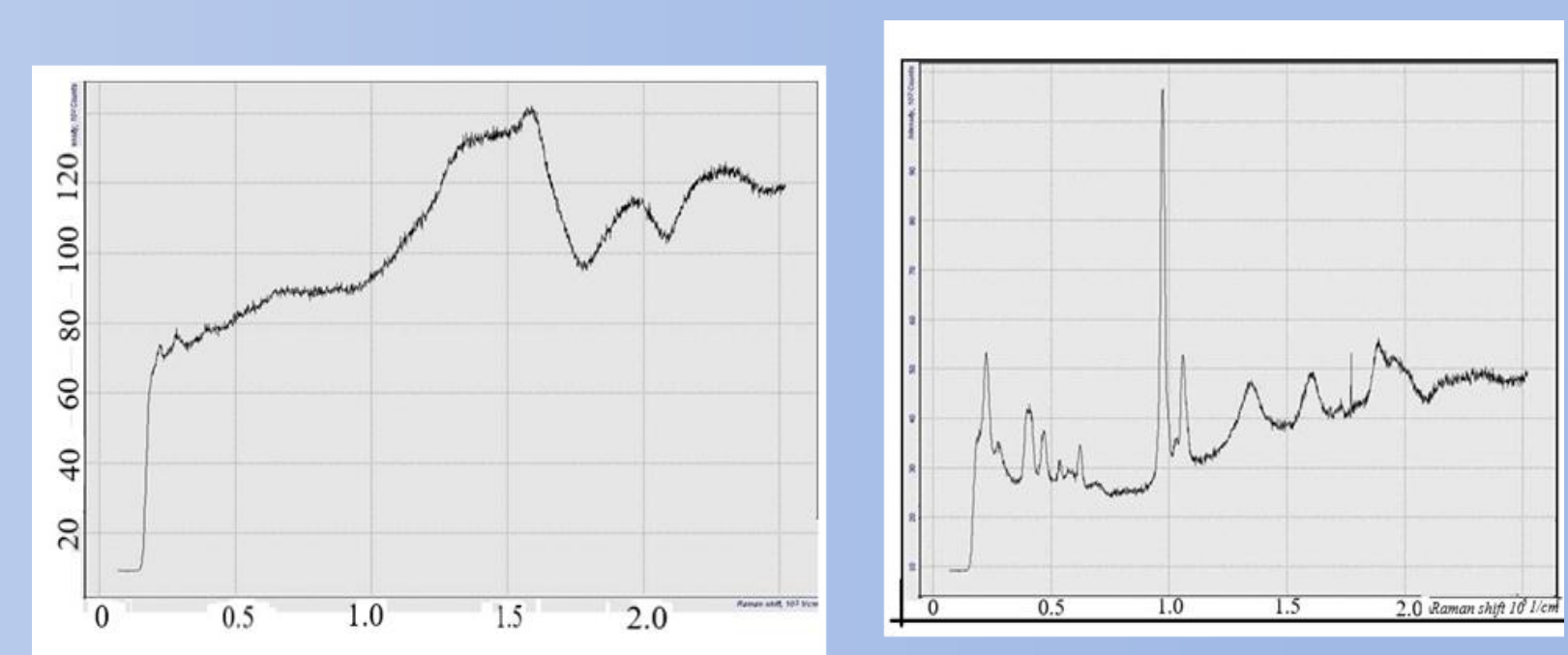


Рисунок 3. а - рамановский спектр оболочки куларита в т.3; б - рамановский спектр внутри зерна куларита